

三氯化钛存在下碘酸钾滴定法测定锡

鄢国强 刘瑾 孙乃仁

(机械工业部上海材料研究所 200437)

摘要 提出了采用铝加铁混合还原剂还原,三氯化钛存在下碘酸钾滴定法测定锡的绝对测量方法,研究了三氯化钛抑制氧的作用效果及作用机理。应用于巴氏合金中锡含量的测定,方法简便、快速,结果准确可靠。

主题词 巴氏合金 锡 碘酸钾 三氯化钛 铝加铁

TITRATION OF TIN WITH IODATE IN THE PRESENCE OF TITANOUS CHLORIDE

Yan Guoqiang, Liu Jin and Sun Nairen

(Shanghai Research Institute for Materials MMBI Shanghai 200437)

Abstract A method for titration of Sn^{2+} with IO_3^- in the presence of titanous chloride is reported. The method is simple and rapid. It has been used for the determination of tin in white bearing alloys with satisfactory results.

Keywords White bearing alloys Tin Potassium iodate Titanous chloride Aluminum plus iron

在大量锡的测定中,碘酸钾滴定法是最常用的分析方法^[1~4]。由于 $\text{Sn}(\text{II})$ 易受碘酸钾标准溶液中溶解氧及空气中氧的影响,致使锡的测定结果不能按理论值计算,而是以相同操作纯锡或组成近似的标准物质按相对换算法确定,容易引入误差。

文献[5,6]提出在三氯化钛存在下,可以使 $\text{Sn}(\text{II})$ 不受滴定时碘酸钾标准溶液中溶解氧的影响,并应用于铅合金中锡的测定^[6]。本文选用铝加铁混合还原剂还原,详细研究了三氯化钛抑制氧的作用效果并初步探讨了其作用机理。按标准溶液的理论值计算,达到了定量的回收率。建立的巴氏合金中锡的绝对测量方法,用标准物质检验结果表明,方法的精密度及准确度均优于文献中已发表的方法。

1 试验部分

1.1 主要试剂

三氯化钛溶液: $150\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

淀粉溶液: $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,称取可溶性淀粉 1g 与水 5ml 搅拌成糊状,倒入 100ml 沸水中,冷却。

碘化钾溶液: $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,溶解碘化钾 100g 于水中,并稀释至 1L。

混合还原剂: 铝(1g)加铁(0.5g)

碳酸氢钠溶液: $100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,称取碳酸氢钠 100g 于水中,并稀释至 1L。

碘酸钾标准溶液: $0.03370\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,将基准结晶碘酸钾在 180°C 烘至恒量。溶解碘酸钾 2.4040g 于 200ml 含 1g 氢氧化钠及 10g 碘化钾的水中,溶解完全后,移入 2L 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液按理论值计算锡为 $0.0020\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

1.2 分析方法

称取适量试样(使其中锡铜的含量分别不超过 0.050g 及 0.010g)置于 500ml 锥形瓶中,加入硫酸氢钾 5g,浓硫酸 20ml,开始时缓缓加热,然后逐渐升高温度,当分解完全时,在活火头上强热赶走硫,稍冷,加入水 40ml,浓盐酸 60ml,三氯化钛溶液 1ml,加入混合还原剂,塞上带盖氏漏斗的橡皮塞^[2],在盖氏漏斗中预先盛装饱和碳酸氢钠溶液,缓缓煮沸 10~15min 进行还原。取下,将锥形瓶放在冰水中冷却至 10°C 以下,并注意补充盖氏漏斗中的饱和碳酸氢钠溶液。冷却完毕后,取下橡皮塞,加入碘化钾溶液 5ml 及淀粉溶液 5ml,用碘酸钾标准溶液滴定至终点。

按下式计算锡质量分数:

$$w/\% = \frac{C \cdot V \cdot 59.34}{m_s \cdot 1000} \times 100$$

$$\text{或} \quad w/\% = \frac{T \cdot V}{m_s} \times 100$$

式中 C——碘酸钾标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

T——碘酸钾标准溶液的浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

V——滴定时碘酸钾标准溶液的用量, ml

m_s ——称样量, g

$$59.34 \text{——} \frac{1}{2} \text{Sn 的摩尔质量, } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 结果与讨论

2.1 还原剂及盐酸浓度的选择

纯镍、纯铁^[1]、纯铅^[2]、纯铝^[7]及次磷酸钠^[8]是碘酸钾滴定法测定锡中最常用的还原剂。镍、铁、铅三种金属还原作用缓慢,还原锡时需保持微沸 40~60min;

用次磷酸钠作还原剂时需加入少许剧毒的氯化汞作催化剂;铝即使在冷溶液中还原作用也十分剧烈。本文选用混合还原剂,既发挥铝的有效还原作用,又避免剧烈还原作用给操作带来的不便。

文献[6]指出,使用混合还原剂时,盐酸浓度为(2+1)、(1+1)、(1+1.5)时终点变化敏锐,测定结果一致。而硫酸浓度在(1+6)至(1+10)时不影响测定。本文控制还原时盐酸浓度为(1+1)。

2.2 三氯化钛用量的影响

按分析方法操作,仅改变三氯化钛用量,测定结果见表1。

表1 三氯化钛用量的影响

加入钛 (m/mg)	碘酸钾用量 (V/ml)	锡(m/mg)		
		称取量	测得量	偏差
0	36.92	74.3	73.84	-0.46
20	37.31	74.6	74.62	+0.02
50	37.71	75.4	75.42	+0.02
100	37.22	74.5	74.44	-0.06
150	36.95	73.9	73.90	0
200	38.01	76.1	76.02	-0.08

从表1可见,三氯化钛的加入明显地提高锡滴定的准确度,但大量钛存在时,由于其自身的紫色影响终点的观测。本文选用加入钛50mg。

2.3 锡回收试验

按常规方法测定锡,Sn(II)受到碘酸钾标准溶液中溶解氧及空气中氧的影响。按碘酸钾标准溶液的理论值计算结果,回收率普遍偏低,平均回收率为98%左右,再现性也比较差,取决于碘酸钾标准溶液的消耗毫升数及滴定的速度。分析结果见表2。

从表2可以看出,三氯化钛的存在,在还原前加入三氯化钛溶液,或在取下盖氏漏斗后立即加入三氯化钛溶液,测定的再现性很好,平均回收率达99.98%,完全可以按理论值计算结果,试验结果还表明,滴定时Sn(II)不受空气中氧的影响,滴定速度慢或断续滴定均不影响测定结果。这给分析操作带来了方便,有利于提高测定结果的精密度和准确度。

2.4 干扰元素的影响

使用混合还原剂,使砷、铜、铋被还原为元素状态的黑色粉末。试验表明,10mg以下的砷、铜,50mg以下的铋对锡的测定无影响。而用次磷酸钠作还原剂,仅允许0.5mg以下铜存在^[9],因次磷酸钠仅使Cu(II)还原至Cu(I),而Cu(I)将催化Ti(III)与碘反应,导致其测定结果仍然按标定换算法相对计算。

表2 回收试验(Ti 50mg)

碘酸钾用量 (V/ml)	锡(m/mg)			回收率 (w/%)
	称取量	测得量	偏差	
5.90	11.8	11.80	0	100.00
10.84	21.7	21.68	-0.02	99.91
15.25	30.5	30.50	0	100.00
20.95*	41.9	41.90	0	100.00
22.10**	44.2	44.20	0	100.00
22.55***	45.1	45.10	0	100.00
27.39	54.8	54.78	-0.02	99.96
36.04	72.1	72.08	-0.02	99.97
55.52	111.0	111.04	+0.04	100.04

* 取下盖氏漏斗橡皮塞,放置10min后滴定的结果

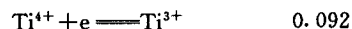
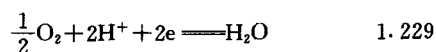
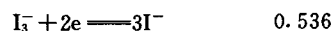
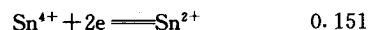
** 还原后加入三氯化钛溶液

*** 取下盖氏漏斗橡皮塞放置10min后滴定11ml左右,再放置10min后滴定的结果

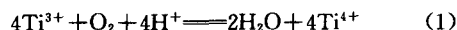
2.5 三氯化钛作用机理初探

试验结果表明,三氯化钛的存在抑制了碘酸钾标准溶液中溶解氧及空气中氧对Sn(II)的氧化作用,使碘酸钾滴定法测定锡按理论值计算成为可能,试作如下解释。标准电极电势^[10]如下:

电极反应 E°/V

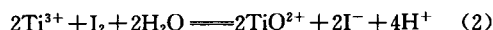


滴定反应在强酸性溶液中进行,加入三氯化钛的反应为:

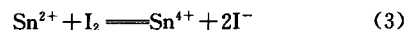


显然,强酸性有利于反应(1)向右进行。

曾经有人研究过,Ti³⁺与I₂的动力学过程:



指出,反应速度与Ti³⁺及I₂的浓度成正比,而与H⁺及I⁻浓度成反比,强的酸性溶液不利于反应(2)向右进行。因此,尽管三价钛盐是强还原剂。但在碘化钾存在下,酸性溶液中三价钛与碘的反应速度是如此慢,以致于不影响滴定主反应。



2.6 分析结果

按分析方法测定的标准物质,结果见表3。分析结果表明,建立的三氯化钛存在下,用铝加钛作混合还原剂还原,碘酸钾滴定法测定巴氏合金中锡具有优良的精密度和准确度,实现了锡的绝对测量法测定。

(下转第281页)

表2 回收试验

元素	原含量 ($\rho/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	加入量 ($\rho/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	回收量 ($\rho/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	回收率 (w/%)
钡	—	10.00	10.17	102
		20.00	20.84	104
		30.00	30.25	101
铝	48.00	10.00	9.57	96
		20.00	20.28	101
		30.00	28.99	97
钙	21.50	10.00	9.94	99
		20.00	20.27	101
		30.00	30.23	101

表3 精密度试验(w/%)

元素	本法测得值	平均值	标准偏差	相对标准偏差
钡	5.30 5.32	5.37	0.054	0.1
	5.42 5.40($\times 2$)			
铝	3.05($\times 2$) 3.01	3.06	0.036	1.2
	3.07 3.11			
钙	1.18($\times 3$)	1.18	0.018	0.2
	1.20 1.15			

对BH1915-1硅铁标准样品的测定,铝、钙的测定值均在允许误差范围内,由此看来,本文拟定的方法为钡硅合金的快速测定提供了一条新途径。

2.2.2 标样对照

测定了BH1915-1标样中铝、钙,标准值分别为1.92%、0.86%,测定值分别为1.93%($\times 3$)、0.89%($\times 3$)。

2.3 测定结果的精度

为了考查方法的再现性,分别做了精密度试验,结果见表3。

通过加入回收试验,钡、铝、钙的回收率都在96%~104%之间;对同一样品的五次测定再现性也很好;

参 考 文 献

- 1 余步泽,崔海容,高凌.理化检验—化学分册,1993;29(2):115
- 2 林守麟编.原子吸收光谱分析.地质出版社,1985:157
- 3 赵世荣,李述信,李玉珍译.钢铁及原材料的原子吸收光谱分析.科学技术文献出版社,1978:171
- 4 穆家鹏编译.原子吸收分析方法手册.原子能出版社,1989:23,40~43

(收稿日期:1994.11.22)

(上接第279页)

表3 分析结果(w/%)

标样	标准值	测定值	平均值	SD	RSD
锡基巴氏合金 (材字615)	75.0	75.00 75.02	74.97	0.04	0.05
		74.88 74.96			
		74.98($\times 2$)			
		74.97($\times 3$)			
铅基巴氏合金 (GBW02401)	15.97	15.94 16.00	15.98	0.02	0.13
		15.98($\times 2$)			
		15.99($\times 2$)			
英国锡基巴氏合金 (BCS No178)	84.0	83.98 84.00	83.96		
英国铅基巴氏合金 (BCS No 177/1)	5.09	5.07($\times 2$)	5.07		

参 考 文 献

- 1 ASTM E57—60(1978)
- 2 JIS H1561—1975
- 3 GB 4103—83
- 4 鄢国强编.工厂实用化学分析手册.北京:机械工业出版社,1995:467
- 5 Wood D F, Clark R T. Analyst, 1951;82:624
- 6 川烟正夫,望月平一,尾山绿郎等.分析化学(日),1962;11:963
- 7 第一机械工业部上海材料研究所编著.金属材料化学分析方法(第二分册).北京:机械工业出版社,1982:318
- 8 第一机械工业部上海材料研究所编著.金属材料化学分析方法(第二分册).北京:机械工业出版社,1982:62
- 9 余清洁.理化检验—化学分册,1985;21(3):154
- 10 Milazzo G, Caroli S. Tables of Standard Electrode Potentials, New York: Wiley, 1978

(收稿日期:1996.2.14)