

铝锆合金中锆的碘滴定法测定

郑国强 范菊芬

(上海材料研究所)

在锆的滴定分析方法中, 碘滴定法是最准确、最简单的方法^[1]。Ivanov-Emin^[2]首先提出在沸腾的情况下, 用次亚磷酸钠还原锆(IV)为锆(II), 随后在20℃左右, 碘滴定法测定锆。Abel^[3]提出以GeCl₄形式蒸馏分离锆的修改方法。Cheng^[4]研究了还原酸介质及还原条件对锆还原的影响, 指出在磷酸介质中还原, 准确度较高, 文献^[5]介绍了在盐酸-磷酸介质中, 碘滴定法测定锆氧化物中锆的方法。本文报道了铝锆合金中锆的碘酸钾滴定方法。就铝锆合金中可能引入的主要杂质元素的干扰程度及消除情况进行了试验。

一 试剂

锆标准溶液: 1mg ml⁻¹, 称取高纯锆粉0.1000克, 用氢氧化钠溶液及过氧化氢(滴加)溶解, 冷却, 用水吹洗杯壁, 滴加稀硫酸溶液调节至微酸性, 冷后用水移入100毫升量瓶中定容。

碘酸钾标准溶液: 0.03N, 称取碘酸钠0.05克, 碘酸钾1.1889克, 碘化钾10克, 溶解后, 移入1升量瓶中, 加水至刻度。

二 条件试验

移取适量锆标准溶液于500毫升锥形瓶中, 加入磷酸60毫升, 次亚磷酸钠溶液(50%)15毫升, 补加水至总体积约200毫升。放入几粒沸石, 塞上盛有饱和磷酸氢钠溶液的盖氏漏斗, 加热煮沸10分钟左右, 冰浴冷却片刻, 再在冰水中冷却至10℃以下, 取下隔绝空气装置, 迅速加入稀氟酸溶液(25%)5毫升, 碘化钾溶液(10%)5毫升及淀粉溶液(1%)5毫升, 立即用碘酸钾标准溶液滴定至蓝紫色为终点。

1 还原介质的选择

试验了在5M HCl, 5M H₃PO₄及5M HCl+H₃PO₄(1+1)介质中的还原情况。结果表明, 在这三种介质中, 锆的还原率分别为98.5, 100.0及99.4%。可见, 用次亚磷酸钠作还原剂时, 磷酸是一种还原锆的优良介质。

2 还原酸度

在大于4.5M磷酸介质中, 锆(IV)可定量还原, 由于磷酸粘度大, 当磷酸浓度大于7M时滴定不方便, 因此, 采用5~6M磷酸的还原酸度较为适宜。

3 次亚磷酸钠用量的影响

在选定的还原介质及还原酸度下, 200毫升总体

积中, 加入5克NaH₂PO₃·H₂O即可定量还原70毫克锆, 考虑到可能存在铁(II)或铜(I)等杂质元素, 因此, 需要加入过量的次磷酸盐, 本文选择加入约7克, 即50%的次磷酸钠溶液15毫升。

4 滴定温度

试验结果表明, 滴定前溶液最好是冷却至10℃以下, 以避免过量的次亚磷酸钠与碘酸钾标准溶液反应而使结果偏高。

5 碘滴定锆的选择性

碘滴定锆的选择性与碘滴定锡时大致相同^[1]。我们试验了共存元素及可能引入的杂质元素的干扰情况, 下述元素(mg)不干扰测定: Al³⁺(50), Be²⁺(0.1), Cr³⁺(0.3), Cu²⁺(5.0, 加NH₄SCN掩蔽), Fe³⁺(5.0, 加H₃PO₄掩蔽), Mn²⁺(0.5), Ni²⁺, Zn²⁺(1.0), Pb²⁺, Zr⁴⁺(0.05), Si⁴⁺(5.0), Ti⁴⁺(0.2)。可见选择性甚好, 完全可以删去蒸馏分离步骤。

三 分析方法

1 操作步骤

称取试样0.1000克于500毫升锥形瓶中, 加氢氧化锆4克及水10毫升, 滴加过氧化氢, 加热溶解, 待作用完全后, 稍冷, 用少量水吹洗瓶壁, 冷至室温, 加入硫酸(1+1)使溶液调至中性, 以下按试验方法进行。

2 分析结果

表 合成溶液及试样分析结果

编号	锆加入量(%)	测得结果(%)	回收率(%)
合成试样	9.80	9.80, 9.84	100.2
B4-349		36.23, 36.04	
B4-350		33.27, 38.16, 38.23	

用不含锆的纯铝试液加入已知量的锆, 作加标回收试验的结果及试样分析结果见表所示。

四 讨论

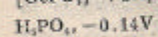
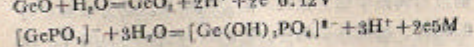
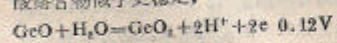
1 在盐酸介质中, GeCl₄的挥发性比GeCl₃小得多, 锆还原过程中, 如果溶液加热过快, 锆可能挥发损失^[6], 煮沸时间也很重要, 最佳为7~10分钟^[1]。因此, 要求严格控制操作条件。同时碘酸钾标准溶液的浓度要用标准锆溶液标定, 这样才能得到准确的结果

(下转第351页)

(上接第347页)

果。

2 作为锗还原介质,用磷酸优于用盐酸。锗的磷酸络合物似乎更稳定,



并且锗(Ⅰ)及锗(Ⅱ)的磷酸络合物均无挥发性,因此,

无需严格控制试验条件及进行磷酸钾标准溶液的标定。

参 考 文 献

- [1] K. L. Cheng, Anal. Chim. Acta, 35, 293(1966).
- [2] B. N. Ivanov-Emin, Zavodsk. Lab., 13, 161(1947).
- [3] G. J. Abel, Jr., Anal. Chem., 32, 1386(1960).
- [4] 袁盛铨, 马利, 稀有金属, 9, 33(1985).
- [5] K. L. Cheng, Chemist-Analyst, 52, 115(1963).
- [6] D. A. Everest, J. Chem. Soc., 4117(1953).