

络合滴定法连续测定锡青铜中锌锡铅

卢艳蓉¹, 王逸飞², 石琳¹, 周春玲¹

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 浙江科技学院, 浙江 杭州 310013)

摘 要: 利用氨水与锌、铜形成络合离子, 与铅、锡生成沉淀的特性将锌、铜与铅、锡分离。实验了 EDTA 滴定锌、铅、锡的酸度、硫脲及氯化铵的加入量及缓冲溶液等对测定的影响, 实验结果表明, EDTA 滴定锌时, 溶液酸度 pH 值为 4.5 ~ 5.0 时, 滴定的选择性较高; 测定铅、锡时, 溶液酸度 pH 值为 5.0 ~ 6.0 时, 滴定终点颜色变化敏锐, 加入磺基水杨酸可以规避共存离子的干扰。本方法的测定范围为 0.50% ~ 20%, 对锡青铜样品中锌、铅、锡进行分析, 其相对标准偏差均小于 2.0%, 加标回收率在 97% ~ 103% 之间。

关键词: 锡青铜; 锌; 锡; 铅

中图分类号: TQ421.3⁺⁵

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2022)03-0090-05

Continuous Determination of Zinc, Tin and Lead in Tin Bronze with Complexometric Titration

Lu Yan-rong¹, Wang Yi-fei², Shi Lin¹, Zhou Chun-ling¹

(1. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
2. Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310013, Zhejiang, China)

Abstract: The zinc and copper are separated from lead and tin based on the characteristics that ammonium hydroxide, zinc and copper form complex ions as well as ammonium hydroxide, lead and tin form precipitates. The effects of the acidity of zinc, lead and tin titrated with ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), added quantity of thiourea and ammonium fluoride as well as buffer solution on determination are tested. The test results showed that the pH value of solution acidity was 4.5 ~ 5.0 and selectivity of titration was higher when zinc was titrated with EDTA; pH value of solution acidity was 5.0 ~ 6.0 when determined lead and tin as well as the colors at titration end point changed sharply. The interference of co-existing ions could be avoided by adding sulfosalicylic acid. The determination range of this method is 0.50% ~ 20%, relative standard deviations of zinc, lead and tin in tin bronze samples are all smaller than 2.0% through analysis as well as adding standard recovery is 97% ~ 103%.

Key words: tin bronze; zinc; tin; lead

锡青铜一般用于制造弹性铜合金元件, 为了提高铸造性能, 铜中添加 Pb、Zn、Sn 等元素改善产品

耐磨性、可切割性^[1], 有效准确地测量锌、锡、铅含量是锡青铜质量控制的重要环节之一。

一般铜合金中锌、锡、铅含量的分析方法有化学滴定法、原子吸收光度法、氢化物原子荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、X射线荧光光谱法^[2]、光电直读光谱法^[3]等。原子吸收法和氢化物原子荧光法适用于测定含微量锡的样品;电感耦合等离子体原子发射光谱法测定时,铜的谱线会对锌、锡、铅谱线产生影响;X射线荧光光谱法、光电直读光谱法虽然分析速度快,但是要求试样与制作曲线的标准样品基体必须匹配,否则测定结果准确度低。

虽然已有化学滴定法测定锡青铜中锌、铅、锡的报道,但不是3个元素的连续测定。文本采用采HCl、HNO₃混合酸溶解样品,氨水分离后EDTA连续测定锌、锡、铅,对锡青铜进行大量的实验,不仅缩短了分析时间,而且节省大量的药品,同时本方法具有较高的精密度与准确度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

锡青铜标准物质:材字678(各元素认定值依次为Zn 5.25%、Sn 5.69%、Pb 3.25%)、ZQSn3-12-5(各元素认定值依次为Zn 12.32%、Sn 3.02%、Pb 5.00%)、ZQSn4-4-4(各元素认定值依次为Zn 3.11%、Sn 3.64%、Pb 3.70%)、ZQSn5-5-5(各元素认定值依次为Zn 4.23%、Sn 4.95%、Pb 4.74%);盐酸(1+1):盐酸与水的体积比为1:1;盐酸-硝酸混酸(盐酸:硝酸:水的体积比为1:1:3);六次甲基四胺溶液:300 g/L;磺基水杨酸溶液:200 g/L;硫脲溶液:200 g/L;氟化铵溶液:200 g/L;碳酸钠溶液:50 g/L;乙酸-乙酸铵缓冲溶液:取136 g乙酸铵溶解于500 mL高纯水、加入40 mL乙酸,再用高纯水稀释至1 L;氨水(1+1):氨水与水的体积比为1:1;氨水-氯化铵洗液:2 g氯化铵、5 mL氨水,用水稀释至500 mL;EDTA标准溶液:0.015 00 mol/L,称取5.63 g EDTA基准试剂,加0.5 g氢氧化钾,用水溶解后过滤于1 000 mL容量瓶中,并稀释至刻度,此溶液浓度约为0.015 00 mol/L,用钙标准溶液($c = 0.015\ 00\ \text{mol/L}$)标定其准确浓度;硝酸铋标准溶液:0.015 00 mol/L,称取7.28 g硝酸铋基准试剂,用6 mol/L硝酸溶解稀释至1 000 mL容量瓶中,用EDTA滴定溶液($c = 0.015\ 00\ \text{mol/L}$)标定其准确浓度。锡标准溶液:1.0 mg/mL(国家标准物质中心);铅标准溶液:1.0 mg/mL(国家标准物质中心);

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)溶液:5 g/L,乙醇为溶剂;二甲酚橙溶液:2 g/L;实验用水为高纯水。

1.2 实验方法

分别称取1.000 g锡青铜标准样品以及锡青铜1[#]试样于300 mL烧杯中,加入20 mL盐酸-硝酸混酸,在电热板上低温溶解,冷至室温,用水冲洗杯壁,保持体积40 mL左右,用氨水(1+1)调节溶液酸度至pH值为5,再过加15 mL。加3 mL 50 g/L碳酸钠溶液,加热煮沸10 s,取下稍冷、过滤,用热氨水-氯化铵洗液(约50 ℃)洗涤烧杯3次将沉淀全部转移至漏斗,再洗涤沉淀及至无明显蓝色。

空白试样:称取相同的高纯铜按上述方法同步操作,做随批空白。

溶液1:上述滤液中加入25 mL盐酸(1+1)将铜氨络离子全部溶解后,冷至室温后转移至250 mL容量瓶中,用水稀释滤液、定容,用来测定锌。

溶液2:用水将上述沉淀洗至原烧杯中,加20 mL盐酸(1+1)溶解后,移入250 mL容量瓶中,稀释、定容,用来测定铅、锡。

1.2.1 锌的测定

取50 mL溶液1于300 mL烧杯中,调节溶液酸度pH值为4.5~5.0,加入200 g/L硫脲溶液掩蔽铜,加入20 mL乙酸-乙酸铵缓冲溶液控制溶液酸度,加入5滴2 g/L二甲酚橙指示剂,用0.015 00 mol/L EDTA标准溶液滴至亮黄色,记录消耗体积 V 。

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{T_{\text{Zn/EDTA}} \times (V - V_{\text{空白}}) \times f \times 100}{m} \quad (1)$$

式中: $T_{\text{Zn/EDTA}}$ 为EDTA对Zn的滴定度,即单位体积EDTA标准溶液相当于Zn的质量,g/mL; m 为锡青铜称样量,g; f 为分液比; V 为锡青铜样品消耗EDTA标准溶液的体积,mL; $V_{\text{空白}}$ 为空白试样消耗EDTA标准溶液的体积,mL。

1.2.2 铅、锡的测定

取50 mL溶液2于300 mL烧杯中,调节溶液酸度pH值为0.5~1.0,加入1.0 mL 200 g/L硫脲溶液掩蔽铜,加入20 mL 0.015 00 mol/L EDTA标准溶液(记 $V_{\text{总}}$),加热煮沸,取下冷至室温,再调节溶液酸度pH值为5.0~6.0,加入200 g/L六次甲基四胺溶液,加5滴PAN指示剂,用0.015 00 mol/L硝酸铋标准溶液滴至红色,记录消耗体积(记 V_1),此为过量的EDTA量。继续加入200 g/L氟化铵溶液,再用0.015 00 mol/L硝酸铋标准溶液滴至红色终点,记录消耗体积(记 V_2),此为锡的合量。

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{T_{\text{Sn}/\text{EDTA}} \times (V_2 - V_{2\text{空白}}) \times F_{\text{EDTA}/\text{BiNO}_3} \times f \times 100}{m} \quad (2)$$

式中: $T_{\text{Sn}/\text{EDTA}}$ 为 EDTA 对 Sn 的滴定度, 即单位体积 EDTA 标准溶液相当于 Sn 的质量, g/mL; m 为锡青铜称样量, g; f 为分液比; V_2 为锡青铜样品消耗硝酸铋标准溶液的体积, mL; $V_{2\text{空白}}$ 为空白试样消耗硝酸铋标准溶液的体积, mL; $F_{\text{EDTA}/\text{BiNO}_3}$ 为比对系数, 即 1.00 mL 0.015 00 mol/L 硝酸铋标准溶液相当于 EDTA 标准溶液毫升数。

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{T_{\text{Pb}/\text{EDTA}} \times [(V_1 + V_2 - V_{2\text{空白}}) \times F_{\text{EDTA}/\text{BiNO}_3}] \times f \times 100}{m} \quad (3)$$

式中: $T_{\text{Pb}/\text{EDTA}}$ 为 EDTA 对 Pb 的滴定度, 即单位体积 EDTA 标准溶液相当于 Pb 的质量, g/mL; $V_{\text{总}}$ 为加入 EDTA 体积, mL; m 为锡青铜称样量, g; f 为分液比; V_1 、 V_2 为消耗硝酸铋标准溶液的体积, mL; $F_{\text{EDTA}/\text{BiNO}_3}$ 为比对系数, 即 1.00 mL 0.015 00 mol/L 硝酸铋标准溶液相当于 EDTA 标准溶液毫升数。

2 结果与讨论

2.1 锌含量的测定

2.1.1 溶液酸度的选择

分取 50 mL 标准样品 ZQSn3 - 12 - 5、ZQSn4 - 4 - 4 溶液 1 各 3 份, 用氨水 (1 + 1) 分别调节溶液酸度 pH 值为 4.5、6.0、7.0, 加入 20 mL 200 g/L 硫脲溶液、20 mL 乙酸 - 乙酸铵缓冲溶液, 加 5 滴二甲酚橙指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴至亮黄色。结果发现: 当溶液酸度 pH 值为 4.5 时, 滴定至终点 10 min 后溶液出现浑浊; 溶液酸度 pH 值为 6.0 时, 滴定至终点 5 min 后溶液出现浑浊 (当 Zn^{2+} 浓度约为 0.1 mol/L、pH > 6.0 时, Zn^{2+} 开始水解); 溶液酸度 pH 值为 7.0 时, 滴定至终点不到 1 min 溶液就出现浑浊。故实验选择调节溶液酸度 pH 值为 4.5 ~ 5.0。

2.1.2 硫脲加入量的确定

分取 50 mL 标准样品 ZQSn3 - 12 - 5、ZQSn4 - 4 - 4 溶液 1 各 3 份, 用氨水 (1 + 1) 调节溶液酸度 pH 值为 4.5, 分别加入 10 mL、15 mL、20 mL、25 mL 200 g/L 硫脲溶液, 然后按上述方法继续操作, 得出加入 200 g/L 硫脲溶液的量少于 15 mL 时, 锌测定结果偏高, 说明硫脲没有将铜全部掩蔽,

干扰了锌的测定。实验确定加入 20 mL 200 g/L 硫脲溶液。

2.2 铅、锡的测定

2.2.1 溶液酸度的确定

铜离子会干扰铅、锡的测定, 且铅、锡离子易水解, 虽然前期已经通过沉淀分离的方法将大量铜去除, 但是需要掩蔽溶液中残留的微量铜离子, 而掩蔽铜离子需要在酸性溶液中进行, 按两种方式调节溶液酸度。

方式 1: 分取 50 mL 标准样品 ZQSn3 - 12 - 5、ZQSn4 - 4 - 4 溶液 2 各 3 份, 用氨水 (1 + 1) 先将溶液酸度调节至 pH 值为 0.5 ~ 1.0, 加入 1.0 mL 200 g/L 硫脲溶液, 加入 20 mL 0.015 00 mol/L 的 EDTA 标准溶液, 煮沸、冷却后, 再分别调节溶液酸度 pH 值 5.0、6.0、7.0, 再按上述实验方法继续操作。当溶液酸度为 pH 值为 5.0、6.0 时, 测定铅、锡时溶液透明清澈, 终点易观察, 两个标准物质的 Sn、Pb 测定结果分别为 3.01%、4.96%、2.95%、5.00% 及 3.59%、3.64%、3.59%、3.62%, 与标准物质的认定值一致; pH 值为 7.0 时, 测定铅时溶液虽然透明, 但终点不易观察。

方式 2: 分取 4 份 50 mL 标准样品 ZQSn4 - 4 - 4 溶液 2, 用氨水 (1 + 1) 先将溶液酸度调节至溶液刚出现蓝色, 再分别加入 3 mL、4 mL、5 mL、6 mL 盐酸 (1 + 1), 加入 1.0 mL 200 g/L 硫脲溶液, 加入 20 mL 0.015 00 mol/L EDTA 标准溶液, 煮沸、冷却后, 再按上述实验方法继续操作。当加入 3 mL 盐酸 (1 + 1), 测定铅、锡时溶液透明清澈, 终点易观察, 锡、铅的测定结果为 3.58%、3.67%; 加入 4 mL 盐酸 (1 + 1) 时滴定铅的终点不易观察; 加入 5 mL、6 mL 盐酸 (1 + 1) 时, 测定铅时溶液浑浊, 终点不易观察。

由于方式 2 时调节酸度至溶液刚出现蓝色不好掌握, 所以采用方式 1 调节溶液酸度。

2.2.2 硫脲加入量的确定

因为溶液中残留微量铜离子, 而铜离子干扰锡、铅的测定, 所以需要掩蔽剂将铜离子掩蔽以消除铜的影响。在铜、铅、锡离子共存的溶液中, 常用的既能掩蔽铜离子又不影响铅、锡离子存在形态的掩蔽剂有硫脲、菲罗林、钛铁试剂、甘氨酸、DDTC、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 等, 通过实验比对, 本方法采用硫脲做铜的掩蔽剂。分取 3 份 50 mL 标准样品 ZQSn4 - 4 - 4 溶液 2, 用氨水先将溶液酸度调节至

pH 值为 0.5, 分别加入 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL 200 g/L 硫脲溶液, 按实验方法测定铅、锡含量, 3 份溶液中铅的测定值分别为 3.57%、3.59%、3.59%、锡测定结果分别为 3.62%、3.65%、3.68%, 说明 1.0 mL 200 g/L 硫脲溶液能将溶液中的微量铜离子完全掩蔽, 如图 1。

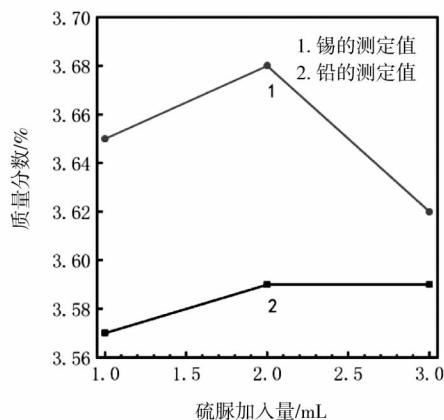


图 1 硫脲加入量对测定结果影响

2.2.3 六次甲基四胺对测定的影响

分取 4 份 50 mL 标准样品 ZQSn4-4-4 溶液 2, 用方式 1 调节溶液酸度后, 煮沸、冷却, 分别加入 10 mL、15 mL、20 mL、25 mL 200 g/L 六次甲基四胺溶液, 按上述实验方法继续测定。当加入 10 mL、15 mL 六次甲基四胺溶液时, 滴定至锡的终点颜色为棕黄色, 终点颜色突变不明显, 而且大约 30 s 后, 棕黄色逐渐返回为黄色; 当加入 20 mL、25 mL 六次甲基四胺溶液时, 滴定至锡的终点颜色为红色, 标准物质 ZQSn4-4-4 的锡、铅测定结果分别为 3.57%、3.58% 及 3.62%、3.66%。通过实验结果得到: 当进行滴定时, 加入 20 mL 200 g/L 六次甲基四胺溶液能控制溶液的酸度在滴定时保持不变。

2.2.4 氟化铵的量对测定的影响

分取 4 份 50 mL 标准样品 ZQSn5-5-5 溶液 2, 按上述已经确定的实验方法, 分别加入 5 mL、10 mL、15 mL、20 mL 200 g/L 氟化铵溶液, 后测定锡含量, 结果表明, 加入 5 mL 200 g/L 氟化铵溶液即可将 Sn-EDTA 中的锡完全取代而释放出锡。综合考虑试样中锡含量情况, 本方法确定加入 10 mL 200 g/L 氟化铵溶液。

2.2.5 其他共存离子的影响

一般锡青铜成分中锌、锡、铅含量均小于 15%, 其他常见杂质镍小于 0.1%、铝、铁小于 0.050%、锰、铋、铍小于 0.020%。在 0.5 mg/mL 的锡-铅混合标准溶液中加入一定量的镍、铝、铁、锰、铋、铍离子进行干扰实验。当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 共存离子铋含量不大于 0.50%、铍、镍含量不大于 0.050%、锰、铝、铁含量不大于 0.10%, 不干扰锡、铅的测定。加入 5 mL 200 g/L 磺基水杨酸可使铋、镍、锰、铝、铁的允许量提高至 5%, 所以样品中如含有 0.050% ~ 5% 的铋、锰、镍、铁、铝时可加入 5 mL 200 g/L 磺基水杨酸以消除铋、锰、镍、铁、铝对测定的干扰。

2.3 方法的检测范围

按照实验方法制备 11 份试剂空白溶液, 测定锌、铅、锡后, 计算 3 倍的标准偏差作为检出限, 锌、铅、锡的检出限分别为 0.045%、0.050%、0.050%。结合实际样品中锌、铅、锡的含量, 本方法锌、铅、锡的测定下限为 0.5%。

测定上限可根据滴定准确度和实际样品含量来确定, 本方法锌、铅、锡测定上限为 20.0%。

2.4 精密度实验

选择锡青铜 1# 试样, 在所选实验方法下, 平行制备 11 份样品溶液, 测定锡、铅、锌含量, 进行精密度考察。计算各组份测定结果的标准偏差 (SD) 及相对标准偏差 (RSD), 见表 1。

表 1 精密度试验结果

元素	测定值(质量分数)						平均值 (质量分数)	SD	RSD
Zn	10.96	10.88	10.92	10.76	10.79	10.94	10.85	0.07	0.65
	10.85	10.82	10.76	10.82	10.88				
Pb	4.28	4.12	4.09	4.25	4.16	4.12	4.16	0.07	1.6
	4.17	4.08	4.11	4.19	4.21				
Sn	5.16	5.21	5.24	5.14	5.16	5.18	5.16	0.05	0.98
	5.22	5.07	5.17	5.14	5.11				

2.5 准确度实验

选取 3 个锡青铜标准样品材字 678、ZQSn3 - 12 - 5、ZQSn4 - 4 - 4 进行准确度验证, 并进行加标

回收实验, 测定结果与认定值进行比对, 结果如表 2 所示。

表 2 准确度和加标回收试验

样品	元素	认定值 (质量分数)	测定值 (质量分数)	加标量 (质量分数)	测定总量 (质量分数)	回收率 %
材字 678	Zn	5.25	5.31	5.00	10.38	103
	Sn	5.69	5.67	5.00	10.52	97
	Pb	3.25	3.09	5.00	8.34	102
ZQSn3 - 12 - 5	Zn	12.32	12.13	10.00	22.39	101
	Sn	3.02	3.13	10.00	12.98	100
	Pb	5.00	5.08	10.00	15.26	102
ZQSn4 - 4 - 4	Zn	3.11	2.97	15.00	18.15	101
	Sn	3.64	3.57	15.00	18.42	99
	Pb	3.70	3.66	15.00	18.84	101

3 结束语

容量分析是一种简单、快捷、准确度高的分析方法。本方法使用氨水将锌、铜与锡、铅、铁、镍、锰、铋、锑、铝分离, 滤液分液后, 20 mL 200 g/L 硫脲可掩蔽共存的铜离子, 在 pH 值为 4.5 ~ 5.0 时能够准确测定溶液中锌含量。测定铅、锡时, 加入 1.0 mL 200 g/L 硫脲可完全掩蔽少量铜; 样品中如含有 0.050% ~ 5% 的铋、锰、镍、铁、铝时可加入 5 mL 200 g/L 磺基水杨酸以消除铋、锰、镍、铁、铝对铅、锡的干扰; 控制溶液酸度 pH 值为 5.0 ~ 6.0, 标准物质中铅、锡的测定值与认定值一致。锌、铅、锡这 3 种元素的加标回收率均在 97% ~ 103% 之间, 完全满

足锡青铜样品中 0.50% ~ 20% 锌、铅、锡的测定。

参 考 文 献

- [1] 李顺雨. 锡青铜 - 钢双金属复合板组织控制及其性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [2] 汤家华, 程乐华, 吴学敏. 邻苯二酚紫 - CPB 分光光度法测定铜合金中的锡 [J]. 光谱实验室, 2013, 30(4): 1925 - 1928.
- [3] 程婧娴, 罗舜. 光电直读光谱法测定锡青铜中 9 种杂质元素 [J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 44 - 46.