

## 微量锆的整合滴定\*

洪水皆\*\* 張孝松

(中国科学技术大学)

借整合滴定直接或間接滴定锆已有評述<sup>[1]</sup>, 但有关微量锆的报告不多。最近有用苏洛铬紫 R (C. I. 169) 和苏洛铬黑 6BN (C. I. 201) 作指示剂分別滴定低至 10 和 20 微克锆, 其誤差較大(分别为 +8.0% 及 +6.0%)。为寻找更灵敏的整合滴定微量锆的方法, 故比較各种直接滴定锆的金属指示剂, 即棊菁 (C. I. 883)、埃铬菁 R (C. I. 722)、铬天蓝 S (C. I. 723)、酸性铬蓝 K、芪偶氮、苏木精、茜素紅 S-亚甲基蓝、2,4-二硝基苯偶氮邻苯二酚、4-(4'-硝基苯偶氮)邻苯二酚、甲基百里酚蓝、二甲酚橙、2-羟基-4-磺基萘-偶氮-间苯二酚、铬黑 T (C. I. 203)。并找出只有后五种指示剂可用于微量锆的滴定, 其中尤以甲基百里酚蓝和二甲酚橙最为适宜, 其終点敏銳。

文中还报告借上述后五种指示剂作微量锆的整合滴定的适宜酸度及可滴定的最低限, 以及借甲基百里酚蓝和二甲酚橙作指示剂时, 若干离子的干扰及其消除。

### 实 驗 部 份

#### 試剂及仪器:

锆的标准溶液: 以 2N 盐酸溶解 0.3533 克八水合氯化氧锆(苏联, 分析純), 移入 100 毫升容量瓶中, 并以 2N 盐酸稀释至刻度, 即得每毫升含 1.0 毫克锆溶液。其他較稀溶液(每毫升含 1.0, 10.0 及 100 微克锆)均由此溶液以 2N 盐酸稀释而得。

EDTA 标准溶液: 先配制每升含 3.721 克二水合乙二胺四乙酸二鈉盐(0.01M), 繼稀释为 0.001, 0.0002 和 0.00005M 溶液。分別以氯化氧锆标准溶液, 用二甲酚橙作指示剂按常法标定, 并求其滴定值。

甲基百里酚蓝及二甲酚橙 (Chemapol 厂) 均为与一百倍硝酸鉀研磨均匀的固体粉末。貯于磨口棕色瓶中。

4-(4'-硝基苯偶氮)邻苯二酚(按照已知方法合成<sup>[3]</sup>), 2-羟基-4-磺基萘-偶氮-间苯二酚(北京試剂厂, 指示剂純品)分別为 0.1% 酒精和水溶液, 貯于棕色滴瓶中。

铬黑 T (上海华美葯房, 分析純) 固体与一百倍重氯化鈉研磨均匀, 貯于棕色瓶中。

所用水均为二次蒸餾水, 其余未列試剂皆为分析純。

微量滴定管: (a) 5 毫升, 刻度为 0.01 毫升; (b) 10 毫升, 刻度为 0.02 毫升。

微量锆的滴定: 經实验証明, 用于常量锆的整合滴定之指示剂, 如苏木精<sup>[4]</sup>、铬菁 R<sup>[5]</sup>、铬天蓝 S<sup>[6]</sup> 的終点顏色变化均不明显。在 2N 盐酸介质中, 棊菁、酸性铬蓝 K、芪偶

\* 一九六三年九月十三日收到。此系張孝松畢業論文(一九六三年度)的一部份。

\*\* 現在中国科学院化学研究所。

氮、茜素紅 S-亞甲基藍、2,4-二硝基苯偶氮鄰苯二酚指示剂的終点不够敏銳，均不适于作鋇的微量滴定之用。甲基百里酚藍、二甲酚橙<sup>[7]</sup>、4-(4'-硝基苯偶氮)間苯二酚<sup>[3]</sup>、2-羥基-4-磺基萘-偶氮-間苯二酚<sup>[8]</sup>、鉻黑 T<sup>[9]</sup>作指示剂可用于鋇的微量滴定，其通用步驟如下：

置氯化氧鋇溶液(含 1—400 微克)于 50 毫升瓷坩堝中，借稀盐酸調节至适宜酸度后，加热至近沸。繼加入适量指示剂，趁热以前述 EDTA 溶液滴定，近終点时，再加热至近沸，繼滴定至終点。以同量指示剂空白作參比溶液。在全部滴定中，溶液温度宜保持在約 90°。

**适宜酸度的选择：**每一測定取 400 微克鋇，步驟如前述，借盐酸調节至不同酸度后，加热至近沸，繼加入指示剂，趁热用 0.001M EDTA 标准溶液滴定。各种指示剂的酸度/誤差曲綫见图 1。

由图 1 可見，各种指示剂的适宜盐酸酸度范围略有不同，茲按允許  $\pm 3\%$  誤差范围，从图 1 中之曲綫找到数种指示剂用于滴定微量鋇的适宜酸度范围(表 1)。其中以甲基百里酚藍的酸度允許范围为最寬，次为二甲酚橙及鉻黑 T，而以 4-(4'-硝基苯偶氮)鄰苯二酚为最窄。且在 0.1N 盐酸中后者与氧鋇离子不显色，而鉻黑 T 与氧鋇离子形成暗棕色沉淀；在 3N 盐酸中，表 1 中前三种指示剂与氧鋇离子不显色，后两者虽与氧鋇离子显色，但終点不明显。在实验条件下，終点变化的敏銳度按表 1 中之次序依次遞減。

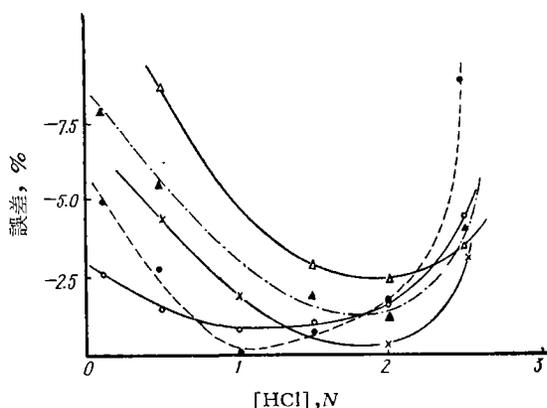


图 1 数种指示剂在不同酸度的誤差  
○——甲基百里酚藍；●——二甲酚橙；△——4-(4'-硝基苯偶氮)鄰苯二酚；▲——2-羥基-4-磺基萘-偶氮-間苯二酚；×——鉻黑 T。

表 1 数种金属指示剂螯合滴定微量鋇的比較

編号	指示剂名称	适宜酸度范围 N 盐酸	适宜溫度范围 °C	适宜鋇量范围 微克	相对誤差范围 %	終点顏色变化
1	甲基百里酚藍	0.05—2.3	50—95	3—400	-0.6至+0.8	藍至淡黃
2	二甲酚橙	0.5—2.2	50—95	5—400	-2.0至+1.8	紅至淡黃
3	4-(4'-硝基苯偶氮)鄰苯二酚	1.5—2.3	50—95	50—400	-1.2至+1.1	粉紅至淡黃
4	2-羥基-4-磺基萘-偶氮-間苯二酚	1.0—2.4	50—95	50—400	-1.9至-0.1	玫瑰紅至棕
5	鉻黑 T	0.8—2.5	60—95	50—400	-1.0至-0.1	藍紫至玫瑰紅

\* 400 微克以上的量未試驗。

**溫度的影响：**实验步驟如上，唯在不同溫度(用电热板保温)滴定。由結果得知，上述指示剂在室温下因滴定作用緩慢，以致終点变化不敏銳，如改在 50° 以上时滴定，所得結果均在微量滴定允許誤差范围内。而鉻黑 T 須在 60° 以上(表 1)。

**各种指示剂測定鋇量的范围：**实验步驟如上，唯改变鋇量，分別以前述不同浓度

EDTA 溶液滴定之。由实验结果得知,用各种指示剂滴定锆时,可测的下限不尽相同,上限则规定在 400 微克锆(表 1)。以甲基百里酚蓝和二甲酚橙作指示剂时,可分别滴定 3 及 5 微克锆,其误差范围分别为  $-0.6$  至  $+0.8$  及  $-2.0$  至  $+1.8\%$ 。对于滴定微量锆以甲基百里酚蓝较二甲酚橙为优,因终点由蓝色变为淡黄色较为敏锐。其余三种指示剂的结果见表 1,滴定下限均为 50 微克锆。

**共存离子之影响:** 实验步骤如上,唯在每一测定中锆量均取 100 微克,分别加入各种离子和隐蔽剂,以盐酸调节至适宜酸度(见表 1)后,继以 0.0002M EDTA 溶液滴定。由结果得知,在实验条件下,甲基百里酚蓝和二甲酚橙仅与氧锆离子和铁(III)形成有色络合物,但借适量的盐酸羟胺还原至二价铁,虽有 5 毫克尚不干扰锆的滴定。其他离子的允许量(以毫克计)为铜(II)、锰(II)、铝(III)、稀土(III)、铋(III)、铬(VI)、钼(VI)、钍(VI)各为 5.0;钛(IV)和钪各为 10.0;锡(IV) 0.2;钒(V) 2.7;钨(VI) 0.3;硝酸根 10.0;硫酸根 50.0;酒石酸钾钠和柠檬酸铵各为 5.0 均不干扰微量锆的滴定。而微量量的氟离子、草酸根、磷酸根、抗坏血酸和过氧化氢产生严重的干扰,应预先除去。

**志谢:** 本工作承中国科学院化学研究所供给研究便利,梁树权教授关怀及审阅定稿,谨此志谢。

### 参 考 文 献

- [1] H. Flaschka, A. J. Barnard, Jr. and W. C. Broad, *Chemist-Analyst* **47**, 78 (1958).
- [2] J. Korkisch *et al.*, *Z. anal. Chem.* **165**, 6 (1959); **178**, 42 (1960).
- [3] Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко и Т. А. Сурян, *Зав. лаб.* **23**, 660 (1957).
- [4] A. C. S. Costa, *Anal. Chim. Acta* **23**, 127 (1960).
- [5] J. S. Fritz and M. O. Fulda, *Anal. Chem.* **26**, 1206 (1954).
- [6] A. Musil and M. Theis, *Z. anal. Chem.* **144**, 427 (1955).
- [7] J. Körbl and R. Pribil, *Chemist-Analyst* **45**, 102 (1956); 陈清、劳光启, *化学通报* 753 (1962).
- [8] Л. И. Кононенко и Н. С. Полуэктов, *Зав. лаб.* **28**, 794 (1962).
- [9] В. Г. Горюшина и Е. В. Романова, *Зав. лаб.* **23**, 781 (1957).

## CHELATOMETRIC MICRO-DETERMINATION OF ZIRCONIUM

HUNG SHUI-CHICH AND CHANG HSIAO-SUNG

(The University of Science and Technology)

### ABSTRACT

In this communication, the use of Methylthymol Blue, Xylenol Orange, 4-(4'-nitrophenylazo)catechol, Eriochrome Black T and 2-hydroxyl-4-sulfonaphthalene-azo-resorcinol as indicators for the chelatometric micro-determination of zirconium has been studied. The results are summarized as follows:

Indicator	Optimum acidity, in <i>N</i> HCl	Optimum temp. in °C	Titrateable range, in $\mu\text{g}$ Zr	Relative error range, %	E. P. colour change
Methylthymol Blue	0.05—2.3	50—95	3—400	-0.6 to +0.8	blue to yellowish
Xylenol Orange	0.5—2.2	50—95	5—400	-2.0 to +1.8	red to yellowish
4-(4'-Nitrophenyl-azo) catechol	1.5—2.3	50—95	50—400	-1.2 to +1.1	pink to yellowish
2-Hydroxyl-sulfo-naphthalene-azoresorcinol	1.0—2.4	50—95	50—400	-1.9 to -0.1	rose to brown
Eriochrome Black T	0.8—2.5	60—95	50—400	-1.0 to -0.1	blue-violet to rose

Among the metallochromic indicators studied, Methylthymol Blue and Xylenol Orange may be regarded as the best ones for the chelatometric micro-determination of zirconium, because they can be used over a wider acidity range and titrateable range, and possess very sharp end-point.

The effect of diverse ions for chelatometric micro-determination of zirconium with Methylthymol Blue and Xylenol Orange as indicators is also reported. The interference of iron(III) can be eliminated by hydroxylamine. Thorium(IV) and titanium(IV) do not interfere even up to 10 mg. The tolerable amounts for some ions in the titration are Sn(IV), 0.2; V(V), 2.7; W(VI), 0.3; Cu(II), Mn(II), Al(III), RE(III), Bi(III), Cr(VI), Mo(VI) and U(VI), 5.0 mg. Large amounts of nitrate, sulfate, tartrate, and citrate ions exert no effect, while microgram amounts of fluoride, oxalate, phosphate and ascorbate ions, as well as hydrogen peroxide, interfere seriously and must be removed before titration.

Besides, eight further indicators, namely Acid Chrome Blue K, Alizarin S-methylene blue, Chrome Azurol S, 2,4-dinitrophenylazocatechol, Eriochrome Cyanine R, galloxyanine, haematoxylin and Stilbazo, have been tested and found to be inferior to the above mentioned ones for this very purpose.