

AgCuZnCd四元合金中的Cu,Zn,Cd的连续滴定

邵永添 麦丽碧 熊晓燕

摘 要：采用连续滴定的方法在同一份试液中同时测定Cu, Zn, Cd.向试液中加入一定量的EDTA标准溶液,使 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 全部与EDTA配合,然后用KI置换出EDTA-Cd中的EDTA,用硫脲置换出EDTA-Cu中的EDTA,并分别用 Zn^{2+} 盐滴定.从总量中减去Cd量和Cu量即得Zn量.Cu, Zn, Cd的加入回收率均在98%以上,本法分析快速准确.

关键词：银合金+铜合金+锌合金+镉合金+金属互化物; EDTA滴定

中图分类号：O655.2 **文献标识码：**A

Continuoustitration for determination of Cu , Zn , Cd in AgCuZnCd quarternary alloy

SHAO Yongtian, MAI Libi, XIONG Xiaoyan

(Analytical Testing ResearchCenter under Guangzhou Research Institute of Non-F erroous
Metals, Guangzhou 510651,China)

Abstract: Cu, Zn, Cd can be determined simultaneously in the sametes ting solution by continuous titration. A certain amount of EDTA standard solutio n is added to the testingsolution, so that all Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} can be complexed with EDTA. Then KI is appliedto replace EDTA in EDTA-C d and thiourea is applied to replace EDTA in EDTA-Cu. Finally, titration is conducted by adding Zn^{2+} and Zn amount can be obtained by subtracting Cd amou nt and Cu amount fromthe total amount. All the recoveries of Cu, Zn, Cd are ove r 98%. This analytical method is simple , rapid andaccurate.

Key words: silver alloys+copper alloys+zinc alloys+cadmium alloys+intermetallic compounds; EDTAtitration

AgCuZnCd四元合金作为一种新型的钎料,在焊接行业得到广泛的应用,而对这种合金的分析方法尚未见文献报导. Cu^{2+} 的测定一般采用碘量法或EDTA法.测定 Cd^{2+} 时,一般使之形成EDTA-Cd,然后加碘化钾释放出EDTA-Cd中的EDTA,或用碘化钾-磺基水杨酸来释放EDTA^[1],或用氨荒丙酸铵(DTCPA)释放EDTA^[2],再以 Zn^{2+} 滴定. Zn^{2+} 的测定一般需分离干扰元素,不但手续繁琐,而且时间长.测定AgCuZn三元合金中的

Ag, Cu和Zn已有标准方法^[3].对测定AgCuZnSn四元合金中的Cu, Zn, Sn有人采用连续滴定的方法^[4].本文在上述方法的基础上,研究了在同一份试液中同时测定Cu, Zn, Cd的方法.

1 试验

1.1 试剂

二甲酚橙溶液 将0.5g二甲酚橙用水湿润,加4~5滴氨水摇动溶解,加水至100mL,溶液含二甲酚橙5g/L.

醋酸-醋酸钠缓冲溶液 称取200g结晶醋酸钠溶于水中,加入10mL冰醋酸,再加水至1000mL,摇匀,溶液pH5.5~6.0.

硫脲 200g/L.

碘化钾 分析纯.

邻菲罗啉 2g/L.

Ag, Cu, Zn, Cd标准溶液 分别用99.9%的纯金属配成含Ag, Cu, Zn, Cd分别为0.046, 0.079, 0.076, 0.04mol/L.

EDTA标准溶液(0.04mol/L) 称取15gEDTA溶于1000mL水中,摇匀.

标定 吸取10.00mL锌标准溶液于250mL烧杯中加入100mL水和2滴二甲酚橙指示剂,滴加氨水(1+1)至溶液刚变红色.加入10mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液,用EDTA滴定至溶液由红色变为亮黄色即为终点,记下消耗EDTA溶液的毫升数.

氯化锌标准溶液(0.025mol/L) 称取1.6345g纯锌(99.9%)置于150mL烧杯中,加入15mL盐酸(1+1),加热溶解并蒸发至2~3mL,移入1000mL容量瓶中,用氨水(1+1)中和至甲基橙指示剂变黄,然后再以盐酸(1+1)滴至指示剂变红,并过量5滴,用水定容.

1.2 试验方法

取20.00mgCu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺置于200mL烧杯中,加入25.00mL EDTA标准溶液,加8滴二甲酚橙指示剂,滴加氨水(1+1)至溶液呈紫色,再滴加盐酸(1+1)至溶液紫色消失呈黄绿色.加入10mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液,用氯化锌标准溶液滴定至溶液呈紫色,记下滴定消耗的氯化锌标准溶液毫升数V₁,此为余量.向溶液中加入10~15g碘化钾,搅拌溶解后用氯化锌标准溶液滴定至紫红色,记下滴定消耗的氯化锌标准溶液毫升数V₂,此为锡量.向溶液中加入10mL硫脲, 0.1g VC, 4滴邻菲罗啉,搅拌均匀后放置10min,用氯化锌标准溶液滴定至溶液呈紫红色,记下滴定消耗的氯化锌标准溶液毫升数V₃,此为铜量.

1.3 样品分析步骤

称取0.5000g样品置于150mL烧杯中,加入10mL硝酸,加热溶解,驱除氮的氧化物,冷却后,移入100mL容量瓶中用水定容.吸取20.00mL用于测定Ag⁺,向剩余的溶液中加入1gNaCl固体,摇动使NaCl溶解,形成AgCl沉淀.其澄清液用来测定Cu, Zn, Cd.具体操作见1.2节的试验方法.

AgCuZnCd四元合金中Cu, Zn, Cd含量的计算方法如下:

$$W_{\text{Cd}} = \frac{M_1 V_2 \times 112.41}{G} \times 100\%$$

$$W_{Cu} = \frac{M_1 V_3 \times 63.54}{G} \times 100\%$$
$$W_{Zn} = \frac{[M_0 V_0 - M_1 (V_1 + V_2 + V_3)] \times 65.38}{G} \times 100\%$$

式中：G--滴定时所取样品质量，g；M₀--EDTA标准溶液的浓度，mol·L⁻¹；V₀--加入EDTA标准溶液的毫升数，mL；M₁--氯化锌标准溶液的浓度，mol·L⁻¹；V₁--滴定过量EDTA消耗氯化锌标准溶液的毫升数，mL；V₂--滴定镉消耗氯化锌标准溶液的毫升数，mL；V₃--滴定铜消耗氯化锌标准溶液的毫升数，mL。

2 结果与讨论

2.1 Cu²⁺的影响

Cu²⁺是有色离子，Cu²⁺过多会影响终点的观察.经试验，在滴定溶液中，Cu²⁺含量在50mg以下时不会影响终点的观察，实际样品的倍数试验(表2)，也得到证实。
由于Cu²⁺是有色离子，二甲酚橙指示剂的用量比常规要多一些，需加入8~10滴，太少时则终点不敏锐.滴定时溶液的pH值以5.5~6.0为宜，超出此范围会影响终点的观察.用氨水和盐酸将溶液调至黄绿色(Cu²⁺多时呈草绿色)，加入醋酸-醋酸钠缓冲溶液，可保证终点敏锐。

2.2 EDTA-Cd中EDTA的释放

EDTA-Cd中EDTA释放的原因主要是I⁻与Cd²⁺形成的配合物比EDTA-Cd更稳定.为使EDTA释放完全，必须保证溶液中有足够的I⁻.表1中列出I⁻浓度与Cd回收率的关系。

表 1 I⁻浓度与Cd回收率的关系
Table 1 Relation between I⁻ concentration and Cd recovery

加入Cd /mg	加入KI /g	I ⁻ 浓度 /(mol·L ⁻¹)	测得Cd /mg	Cd回收率 /%
25.00	1	0.20	6.90	27.6
25.00	2	0.40	21.91	87.6
25.00	3	0.60	23.13	92.5
25.00	4	0.80	24.75	99.0
25.00	5	1.00	24.95	99.8
25.00	6	1.20	24.95	99.8

从表1可见，I⁻的浓度在0.80mol/L以上，EDTA-Cd中的EDTA才能完全释放出来.I⁻量不足时，终点容易回头，不稳定.所以KI必须加足。

2.3 EDTA-Cu中EDTA的释放

EDTA-Cu中的EDTA靠加入硫脲、VC、邻菲罗啉来释放，其中硫脲应过量.试验证明，加入10mL硫脲已足够(硫脲以新鲜配制为好).加入硫脲、VC、邻菲罗啉搅拌均匀后，应放置10min以上，以使EDTA释放完全，否则会使铜的测定结果偏低.

2.4 干扰元素

由于测定铜时要加入大量的KI，当有Ag⁺存在时，会析出AgI，影响终点的观察，所以应将Ag⁺除去.试验采用AgCl沉淀的方法除去Ag⁺.试验表明，在硝酸介质中，大量AgCl沉淀不会吸附Cu²⁺，Zn²⁺，Cd²⁺.

经试验，K⁺，Na⁺，Ca²⁺，Mg²⁺，NH₄⁺，Cl⁻，NO₃⁻，SO₄²⁻，PO₄³⁻不干扰测定.对于Fe³⁺，Al³⁺，Sn⁴⁺可用氟化氢掩蔽.Pb²⁺以PbSO₄沉淀除去.用HCl+HBr挥发除去As，Sb，Se，Sn.以HClO₄+HCl冒烟除去Cr³⁺.Co²⁺，Ni²⁺，Mn²⁺，Bi³⁺，Ga³⁺，In³⁺等虽然是干扰测定的元素，但考虑到AgCuZnCd四元合金是用纯金属熔炼而成，存在的杂质元素甚少，一般都在0.1%以下，所以可不考虑上述元素的干扰问题.

我们用实际样品进行了倍数试验，试验结果见表2.从表2可见，只要铜控制在50mg以内，取样量并不影响分析结果.

表 2 倍数试验结果
Table 2 Test results ofdoubling sample amount

样号	取样量 /mL	分析结果/%		
		Cu	Zn	Cd
1	10.00	27.20	20.35	21.79
	20.00	27.40	20.11	21.60
2	10.00	27.07	20.47	21.42
	20.00	26.89	20.65	21.42

2.5 加入回收试验

加入回收试验结果见表3.从表3可见，Cu，Zn，Cd的加入回收率都在98%以上.

表 3 加入回收试验结果
Table 3 Test results of addition recovery

样号	取样量 /mL	各加入Cu， Zn，Cd /mg	测得量/mg			回收率/%		
			Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd
1	10.00	0	14.68	10.99	11.77	-	-	-
	10.00	5.00	19.58	15.91	16.68	98.0		

	10.00	10.00	24.54	20.80	21.76	98.6		
2	10.00	0	13.57	10.26	10.75	-	-	-
	10.00	5.00	18.56	15.16	15.72	99.8	98.0	99.4
	10.00	10.00	23.53	20.10	20.72	99.6	98.4	99.5

3 结论

本法可在同一份试液中连续滴定Cu, Zn, Cd三种元素, Cu, Zn, Cd的加入回收率均在98%以上, 分析快速准确. 本法已用于AgCuZnCd四元合金的样品分析, 并获满意的结果.

作者简介: 邵永添(1938-), 男, 浙江东阳人, 教授级高工.

作者单位: 广州有色金属研究院分析测试研究中心, 广东广州 510651

参考文献:

- [1] 凌中干. 湖南有色金属, 1991, 7(6): 385 ~ 386.
- [2] 王献科, 李玉萍. 湖南冶金, 1995, (3): 41 ~ 44.
- [3] YB946(Ag-9)-78, 银铜锌合金化学分析方法.
- [4] 麦丽碧, 邵永添. 广东有色金属, 1998, (4): 62 ~ 64.

收稿日期: 1998-12-01