

硫酸盐镀锌溶液分析

(一) 锌的测定

1. 方法摘要

在 pH=10 的缓冲溶液中, 加入氰化物与锌生成氰锌铬合物, 加入三乙醇胺掩蔽铁, 加入甲醛后被分解, 释出锌离子, 以铬黑 T 作指示剂, EDTA 滴定。

2. 试剂

①1: 1 三乙醇胺溶液。②10% 氰化钾溶液。③抗坏血酸(固体)。④pH=10 缓冲溶液, 见本篇附二 F2. 33。⑤1: 9 甲醛溶液。⑥铬黑 T 指示剂, 见本篇附二 F2. 16。⑦0. 05mol 标准 EDTA 溶液, 见本篇附一 F1. 14。

3. 分析步骤

用移液管吸取镀液 2mL 于 250mL 锥形瓶中。加水 80mL 及抗坏血酸少许(0. 2g), 摇匀。加 1: 1 三乙醇胺 2mL 及 10% 氰化钾溶液 5mL (如沉淀不完全溶解, 再加入氰化钾少许)。加 pH=10 缓冲液 10mL 及铬黑 T 数滴。摇匀, 加 1: 9 甲醛溶液 10mL、振摇 10s, 溶液呈红色, 立即以 0. 05mol 标准 EDTA 溶液滴定至蓝色, 再加入甲醛 10mL, 如溶液转红, 继续以 EDTA 滴定至蓝色为终点(此时滴定速度不可过快)。

4. 计算

$$\text{含锌} \quad \text{Zn(g/L)} = \frac{c \times V \times 0.0654 \times 1000}{2}$$

$$\text{含硫酸锌} \quad \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O(g/L)} = \frac{c \times V \times 0.288 \times 1000}{2}$$

$$\text{含氯化锌} \quad \text{ZnCl}_2(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.136 \times 1000}{2}$$

式中: c 为标准 EDTA 溶液的摩尔浓度; V 为耗用标准 EDTA 溶液的体积(mL); $0.0654 = \frac{\text{Zn 的相对分子质量}}{1000}$; $0.288 = \frac{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O 的相对分子质量}}{1000}$; $0.136 = \frac{\text{ZnCl}_2 \text{ 的相对分子质量}}{1000}$ 。

5. 附注

加入三乙醇胺可与铝(铁)生成络合物。从而减轻乃至消除它们的干扰。

(二) 铝的测定

方法一

1. 方法摘要

溶液中先加过量的 EDTA, 与铝及其他金属离子络合, 再加氟化氢铵以夺取 EDTA-铝络合物中的铝, 而释放出 EDTA, 然后以标准锌溶液滴定。

2. 试剂

①氟化铵(固体)。②1: 1 盐酸溶液。③1: 1 氨水溶液。④二甲苯酚橙指示剂, 见本篇附二 F2. 9。⑤10% 六次甲基四胺溶液, 见本篇附二 F2. 36。⑥0. 1mol 标准 EDTA 溶液, 见本篇附一 F1. 14。⑦0. 2% 对硝基酚水溶液。⑧0. 02mol 标准锌溶液, 见本篇附一 F1. 15。

称取硫酸锌 5. 8g, 加水配成 1L。

标定: 用移液管吸取 0. 05mol 左右的锌溶液 20mL, 于 250mL 锥形瓶中, 加水 50mL, 以氨水调 pH 至 10 左右, 加入 pH=10 的缓冲液 10mL, 铬黑 T 指示剂少许, 摇匀。以已标定的 0. 05mol 标准 EDTA 溶液滴定至由红变蓝色为终点。

$$c = \frac{0.05 \times V}{20}$$

式中: c 为标准锌溶液的摩尔浓度; V 为耗用标准 EDTA 溶液的体积(mL)。

3. 附注

不同浓度的标准溶液按上法同样标定，应用浓度近似的 EDTA 溶液滴定。

(1) 1% 纯锌溶液：10g 纯锌溶于少量盐酸中。用氨水调节至刚果红试纸变紫灰色，稀释至 1L。

(2) 0.02mol 标准铝溶液：称取纯铝 0.5394g，溶于少量盐酸中，冷却，于量瓶中稀释至 1L，摇匀，作为标定用。

4. 分析步骤

用移液管吸取镀液 10mL。置于 500mL 锥形瓶中，加入过量的 EDTA (每 100g / L 硫酸锌约加 40mL~50mL，如溶液浑浊，则滴加 EDTA 使之澄清，并过量 0.5mL)，加入 0.2% 对硝基酚 3 滴，用盐酸中和至黄色变无色，加热至 80℃~90℃，用氨水调至黄色，滴加盐酸至黄色恰褪，煮沸 2min~3min 后，加六次甲基四胺 10mL，再煮 3s，冷却，加二甲苯酚橙 6 滴 (如溶液呈黄棕色，须加盐酸 1 滴~2 滴)，用 1% 锌溶液滴定至黄色将变红色时，用 0.02mol 标准锌溶液滴定至红色。加入氟化铵 2g~3g，煮沸 1min~2min，冷却 (此时颜色如呈橙红，可加盐酸 1 滴~2 滴，滴至黄色)，再用 0.02mol 锌溶液滴定至黄色变紫红色为终点。

5. 计算

含硫酸铝

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.3332 \times 1000}{10}$$

含硫酸钾铝

$$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.474 \times 1000}{10}$$

式中：C 为标准锌溶液摩尔浓度；V 为加氟化铵后耗用的标准锌溶液毫升数。

6. 附注

本方法不适用于含有高量铁的溶液，否则结果偏高。

方法二

1. 试剂

①1: 1 盐酸溶液。②氟化铵 (固体)。③1: 1 氨水溶液。④10% 氯化铵溶液。

2. 分析步骤

用移液管吸取镀液 10mL，置于 100mL 烧杯中，加盐酸数滴酸化，并加热蒸发，当体积蒸发到 2mL~3mL 时，加氟化铵 5g，用玻璃棒搅拌，制成浆糊状，并加入氨水 10mL 及沸水 25mL，然后过滤，用氯化铵溶液洗涤 8 次~10 次。将滤纸及沉淀放入已知恒重的瓷坩埚中，干燥，灰化，在 100℃ 灼烧到恒重，在干燥器内冷却后称重。

3. 计算

含硫酸铝

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{G \times 6.54 \times 1000}{V}$$

含硫酸钾铝

$$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{G \times 9.307 \times 1000}{V}$$

式中：G 为沉淀质量 (g)；V 为试液毫升数。

4. 附注

如溶液中含铁量较高，应先加入浓硝酸 1mL，加热煮沸，再按上述方法进行，计算公式如下。

含硫酸铝

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{(G - \text{Fe}(\text{g/L}) \times 1.43 \times \frac{10}{1000}) \times 6.54 \times 1000}{V}$$

含硫酸钾铝

$$\text{K}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{(G - \text{Fe}(\text{g/L}) \times 1.43 \times \frac{10}{1000}) \times 9.31 \times 1000}{V}$$

式中：G 为沉淀质量(g)；Fe 为溶液中铁含量(g/L)。

(三)铁的测定

按浸蚀溶液分析中铁的测定方法进行测定。

(四)铜的测定

按氰化物镀锌溶液分析其中铜的测定方法进行测定。

二、锌酸盐镀锌溶液分析

(一)锌的测定 1. 方法摘要在 pH=10 的溶液中，加入抗坏血酸，以还原 Fe^{3+} ，加入氰化物与 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子络合，但锌氰络合的稳定性较差，加入甲醛后即被分解，释放出锌离子，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 滴宗。



2. 试剂

①抗坏血酸(固体)。②10%氰化钾溶液。③pH=10 缓冲溶液，见本篇附二 F2. 32。④铬黑 T 指示剂，见本篇附二 F2. 16。01：9 甲醛溶液。⑤0. 05mol 标准 EDTA 溶液，见本篇附一 F1. 14。

3. 分析步骤

用移液管吸取试剂 2mL，置于 250mL 锥形瓶中，加水 100mL 及抗坏血酸少许(约 0. 2g)，缓冲溶液 10mL，10%氰化钾溶液 3mL，摇匀后依次加入铬黑 T 指示剂数滴及甲醛 10mL，摇匀，此时溶液呈红色，立即用 0. 05mol 标准 EDTA 溶液滴定至淡蓝色，再加入甲醛溶液 10mL，如溶液转红色，则再用 EDTA 继续滴定至淡蓝色为终点。

4. 计算

含锌

$$\text{Zn}(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0. 065 \times 1000}{2}$$

式中：c 为标准 EDTA 溶液摩尔浓度；y 为耗用标准 EDTA 溶液体积(mL)；0. 0654 为 $\frac{\text{Zn 的相对分子质量}}{1000}$ 。

5. 附注

加入甲醛后必须立即滴定，否则终点不出现蓝色，也可用水合三氯乙醛 2g 代替甲醛，效果较好。

(二)氢氧化钠的测定

1. 方法摘要

本法基于酸碱滴定，以酚酞为指示剂，加入亚铁氰化钾使锌盐沉淀，加氯化钡沉淀碳酸盐，以消除它们的干扰。用盐酸滴定之。

2. 试剂

①10%亚铁氰化钾溶液。②10%氯化钡溶液。③酚酞指示剂，见本篇附二 F2. 3。④0. 1mol 标准盐酸溶液，见本篇附一 F1. 2。

3. 分析步骤

用移液管吸取镀液 5mL，置于 250mL 容量瓶中，加水 100mL，10%亚铁氰化钾溶液 10mL，

10%氯化钡溶液 20mL, 加水至刻度, 摇匀, 干纸过滤。用移液管吸取 50mL 溶液, 置于 250mL 锥形瓶中, 加水 50mL, 酚酞指示剂 2 滴, 以 0. 1mol 标准盐酸溶液滴定至红色消失, 在 30s 内不复现为终点。

4. 计算

含氢氧化钠

$$\text{NaOH(g/L)} = c \times V \times 0.040 \times 1000$$

式中: c 为标准盐酸溶液的摩尔浓度; y 为耗用标准盐酸溶液的体积 (mL): 0. 040 为

$\frac{\text{NaOH 的相对分子质量}}{1000}$ 。

三、氯化钾镀锌溶液分析

(一) 锌的测定

1. 试剂

①pH=10 缓冲溶液, 见本篇附二 F2. 32。②1: 9 甲醛溶液。③铬黑 T 指示剂, 见本篇附二 F2. 16。(幼. 05mol 标准 EDTA 溶液, 见本篇附一 F1. 14。

2. 分析步骤

用移液管吸取镀液 2mL 于 250mL 锥形瓶中, 加水 50mL, 加 pH=10 缓冲溶液 10mL, 再加 1: 9 甲醛溶液 10mL, 铬黑 T 指示剂数滴, 立即以 0. 05mol 标准 EDTA 滴定至溶液由酒红色变为蓝色为终点。

3. 计算

含锌

$$\text{Zn(g/L)} = \frac{c \times V \times 0.0654 \times 1000}{2}$$

含氯化锌

$$\text{ZnCl}_2(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.1363}{2}$$

式中: c 为标准 EDTA 溶液的摩尔浓度; V 为耗用标准 EDTA 溶液的体积 (mL); 0. 0654 为 $\frac{\text{Zn 的相对分子质量}}{1000}$; 0. 1363 为 $\frac{\text{ZnCl}_2 \text{ 的相对分子质量}}{1000}$ 。

4. 附注

(1) 本方法只适用于杂质含量不太高的溶液。

(2) 取样加水后, 夏天可用沐浴冷却(各个试样的冷却时间要一样长), 以利各个试样的温度接近, 减小分析误差。

(3) 滴定速度不宜太慢。否则分析结果偏高。

(4) 若溶液中含有铁杂质, 可加焦磷酸作掩蔽, 然后用标准 EDTA 滴定。

(二) 氯化钾的测定

1. 方法摘要

本法先在酚酞指示下, 以氢氧化钠中和镀液中原有的酸, 然后加入甲醛, 使它和氯化钾生成游离酸, 用酚酞指示, 以标准氢氧化钠溶液滴定。

2. 试剂

①0. 05mol 标准 EDTA 溶液, 见本篇附一 F1. 14。②酚酞指示剂, 见本篇附二 F2. 3。③0. 2mol 标准氢氧化钠溶液, 见本篇附一 F1. 4。④1: 1 甲醛溶液。

3. 分析步骤

用移液管吸取镀液 2mL, 置于 250mL 锥形瓶中, 加水 25mL, 0. 05mol EDTA 溶液 15mL 及酚酞指示剂数滴, 以 0. 2mol 标准氢氧化钠滴至淡红色(不计读数), 加 1: 1 甲醛 10mL, 继

续以 0.2mol 标准氢氧化钠溶液滴定至淡红色。再加甲醛 5mL, 如果红色消失, 继续以 0.2mol 标准氢氧化钠溶液滴至红色, 以不再消失为终点。

4. 计算

含氯化钾

$$\text{KCl}(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.0746 \times 1000}{2}$$

式中: c 为标准氢氧化钠摩尔浓度; y 为耗用标准氢氧化钠溶液的体积(mL); 0.0746

为 $\frac{\text{KCl 的相对分子质量}}{1000}$ 。

(三) 硼酸的测定

1. 方法摘要

在微酸性溶液中, 加入一定量的 EDTA(与滴定锌的体积(mL)数相同), 然后加入含有较多羟基的有机物与硼酸生成较强的络合酸, 以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定。

2. 试剂

①0.05mol 标准 EDTA 溶液, 见本篇附一 F1. 14。②甲基红指示剂, 见本篇附二 F2. 2。(要)3mol 硫酸, 见本篇附一 F1. 1。④0.1mol 标准氢氧化钠溶液, 见本篇附一 F1. 4。⑤酚酞, 见本篇附二 F2. 3。⑥甘油。

3. 分析步骤

用移液管吸取镀液 2mL, 加 0.05mol 标准 EDTA 溶液 15mL(以络合锌), 加甲基红恰变黄色(不记读数), 加入酚酞数滴, 甘油 10mL, 摇匀, 以 0.1mol 标准氢氧化钠溶液滴定至粉红色, 再加入甘油 10mL, 继续滴定至加入甘油后, 粉红色不消失为终点。

4. 计算

含硼酸

$$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{g/L}) = \frac{c \times V \times 0.0618 \times 1000}{2}$$

式中: c 为标准氢氧化钠溶液的摩尔浓度; V 为耗用标准氢氧化钠溶液的体积(mL);

0.0618 为 $\frac{\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 的相对分子质量}}{1000}$ 。

5. 附注

无甘油也可用甘油醇。