

用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法测定硫黄纯度

石 磊 李梅辉

(化工部乳胶工业研究所 412003)

摘要 提出了用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法测定硫黄纯度的分析方法。试样经处理转化为硫酸根,用铅离子标准溶液沉淀,再以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定滤液中过量的铅离子,间接求得硫黄纯度。该法操作简便,分析时间短,试验结果的精密度比二硫化碳溶解法高,试样分析获得了满意结果。

关键词 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法, 硫黄纯度, 测定, 二硫化碳溶解法

硫黄是橡胶工业中常用的原材料,其纯度的测定方法有:差减法、重量法及二硫化碳溶解法^[1]。差减法是用扣除杂质含量(包括水分、灰分、有机物、酸及砷的含量)的方法来计算硫黄纯度,较为麻烦和费时;硫酸钡重量法一般要经过沉淀、陈化、过滤、洗涤、灼烧、称重等操作步骤,且对沉淀的环境及洗涤、灼烧都有严格的要求,也较麻烦^[2];二硫化碳臭味浓、毒性大、污染环境,对操作者健康有不利影响。

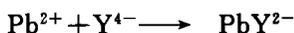
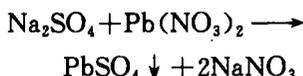
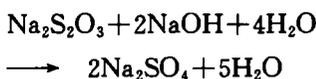
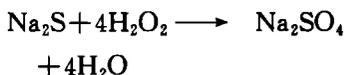
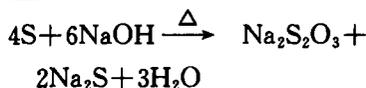
本文提出硫黄纯度的一种简便分析方法—— $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法。该法是把黎兰馨^[3]提出的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法测定水中硫酸根离子含量的原理应用到硫黄纯度分析上,具有操作简便、分析时间短、精密度高等优点,适用于原材料进厂时的质量控制分析。

1 实验

1.1 实验原理

硫黄与氢氧化钠作用,生成硫化钠及硫代硫酸钠,用双氧水氧化生成硫酸钠,在 pH 值为 2~3 的乙醇介质中,用硝酸铅沉淀硫酸根,沉淀过滤后,调整滤液的 pH 值约为 6,加入 pH 值为 6 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,以二甲酚橙作指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定过

量的铅离子,从而间接求出硫黄纯度。该方法的反应历程如下:



1.2 试剂

所用试剂均为分析纯,所用水均为蒸馏水或同等纯度的水。氢氧化钠,5%;双氧水,30%;硝酸,1+4;氨水,1+1;乙醇,95%;酸化乙醇,1+4[500mL(1+4)乙醇溶液加 1mL(1+4)硝酸溶液酸化];乙酸-乙酸钠缓冲溶液,pH=6(称取乙酸钠 100g,溶于水,加入 5.7mL 冰乙酸,稀释至 1000mL);甲基橙 $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;二甲酚橙 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;铬酸钾, $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;抗坏血酸,固体;硝酸铅标准溶液, $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;EDTA 标准溶液, $c(\text{EDTA}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 实验操作

称取烘去水分的试样 0.5~0.6g,准确至 0.0001g,用 100mL 的乙醇润湿,加入

50mL 氢氧化钠溶液,在水浴上加热溶解,冷却后,搅拌下缓慢加入 25mL 的双氧水,再在水浴上加热,待氧化完全后,煮沸以除去过量的双氧水,冷却后稀释成 250mL 溶液。

移取 50mL 试液,加入 20mL 的乙醇及 2~3 滴甲基橙指示剂,用硝酸溶液及氨水溶液反复调整试液至红色刚刚出现,再加入过量硝酸溶液 2~3 滴,此时试液的 pH 值为 2~3。搅拌下准确加入 20mL 的硝酸铅标准溶液,加热煮沸 5min,冷却后,用较致密的滤纸过滤,用酸化乙醇溶液洗涤至滤液无铅离子为止(可用铬酸钾溶液检验)。

将滤液蒸发至约 70mL,用氨水溶液调至白色沉淀刚刚出现,加入 20mL pH 为 6 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液、0.5g 抗坏血酸及 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至试液由紫红色变为亮黄色为终点。

1.4 分析结果的计算

硫黄纯度按下式计算:

$$X\% = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 0.03206}{m \times \frac{50}{250}} \times 100$$

式中 X ——硫黄纯度, %;

c_1 ——硝酸铅标准溶液浓度, mol · L⁻¹;

V_1 ——硝酸铅标准溶液加入量, mL;

c_2 ——EDTA 标准溶液浓度, mol · L⁻¹;

V_2 ——EDTA 标准溶液消耗量, mL;

m ——试样质量, g;

0.03206——每摩尔硫黄之克数;

50/250——稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 双氧水用量对实验结果的影响

加入双氧水的作用是将生成的硫化钠、硫代硫酸钠氧化成硫酸钠,若加入的双氧水不足量,氧化反应不完全,加入硝酸铅溶液时,会有黑色的硫化铅沉淀,而硫代硫酸铅仍以溶液形式存在,从而导致实验结果偏低。因

此,必须加入过量的双氧水使氧化完全,而过量的双氧水则通过加热煮沸除去。

2.2 硝酸铅用量对实验结果的影响

用铅离子沉淀硫酸根离子时,作为沉淀剂的硝酸铅,其用量应控制在试验中硫酸根离子的 1.5~2 倍^[4]。若用量过多,由于盐效应的影响,硫酸铅的溶解度增大,滤液中铅离子增加,实验结果偏低;若用量过少,硫酸根离子沉淀不完全,也导致实验结果偏低。

2.3 试液的酸度对实验结果的影响

硫酸铅沉淀在 pH 值为 2~3 的乙醇介质中溶解度最小^[5]。随着 pH 值增大,硫酸铅在水中的溶解度也增大,从而导致实验结果偏低。因此,该法的准确度依赖于硫酸铅沉淀时试液的酸度,必须严格控制。

2.4 干扰因素的消除

在 pH 值为 6 的缓冲溶液介质中,以 EDTA 标准溶液滴定铅离子,硫黄试样中微量的铁有干扰。为消除干扰离子的影响,高价铁离子可用抗坏血酸还原予以消除。

2.5 分析结果的精密度试验

为考察本方法的精密度,对同一样品进行多次分析,并将其结果与二硫化碳溶解法测得的结果进行了对比,见附表。

附表 样品分析结果及两种分析方法结果对比

试验结果	络合滴定法		二硫化碳溶解法			
$X\%$	99.76	99.90	99.70	99.65	99.67	99.70
	99.75	99.87	99.82		99.38	99.45
误差分析						
平均值			99.78			99.55
标准偏差			0.09			0.16
变异系数			0.9‰			1.6‰
平均偏差			0.07			0.14
相对平均偏差			0.7‰			0.4‰

从附表可以看出,两种分析方法的试验结果基本一致。与二硫化碳溶解法相比, Pb(NO₃)₂-EDTA 络合滴定法结果的标准偏差、平均偏差、相对平均偏差比二硫化碳溶解

法小,说明络合滴定法的重现性比二硫化碳溶解法好,精密度比二硫化碳溶解法高。因此可以认为,络合滴定法用于硫黄的纯度分析是完全可行的。

3 结论

(1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法比差减法、重量法所需的时间短,操作简便。

(2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法比二硫化碳溶解法试验精密度好。

(3) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -EDTA 络合滴定法适合

于硫黄进厂时的质量控制分析。

参考文献

- 1 刘植荣、汤华远、郑亚丽主编,橡胶工业手册第八分册,115,化学工业出版社,北京,1992。
- 2 马成伟,湖北化工,[2],55(1991)。
- 3 黎兰馨、黄家琛,化学通报,[7],51(1964)。
- 4 武汉大学主编,分析化学,402,人民教育出版社,北京,1979。
- 5 陈生俭、何瑞英,理化检验化学分册,18[5],30(1982)。

收稿日期 1994-01-22

1994 年世界合成橡胶消耗量将回升

“CHEMICAL MARKETING REPORTER”1994年2月21日7页报道:

据国际合成橡胶生产者协会(IISRP)称,由于经济衰退,1993年全球合成橡胶消耗量下降了6%以上,降至902.7万t。其中中欧和独联体降幅较大,各下降13%和37%,西欧则下降了5.3%。尽管1993年世界合成橡胶消耗量下降较为明显,但并非所有地区都呈下降趋势。北美和亚洲的计划经济国家分别增长了4%和6%;拉美增长了2.2%;中东和非洲各增长了1.8%。

据IISRP预测,1994年全球合成橡胶消耗量将增加4.1%,达到940万t。1998年将达到1100万t。预计从1994年到1998年,乳聚和溶聚丁苯橡胶将占全世界合成橡胶总消耗量的29%,年递增3.3%;丁苯橡胶消耗量将由268.5万t增至308.4万t;羟基丁苯胶乳将由144.5万t增加到169.1万t;聚丁二烯橡胶将由145.6万t增加到169.6万t,年递增4.3%;乙丙橡胶将由61.3万t增至71.1万t;氯丁橡胶将由25.2万t增至39.3万t;丁腈橡胶将由28.6万t增至32.9万t。热塑性弹性体将由1993年的76.8万t增加到1998年的103.1万t,年递增6%。

(郭秀春编译 许炳才校)

废旧轮胎铺路面大有可为

美国每年抛弃的废轮胎约2.5亿~3亿条,日本也有1亿多条。废轮胎的大量堆积,会繁殖许许多多的蚊子,而且一旦着火,就很难扑灭,还会污染大气。因此,美、日、法等汽车大国对处理利用好废轮胎非常重视。

日、法两国的多年研究表明,处理废轮胎的最好办法是将其粉碎,当作铺路材料。首先用特殊方法除去废轮胎中的钢丝和纤维帘线,再将其切割成手掌般大小的橡胶片,接着再磨成细小的胶粒,最后将这种胶粒与配合的材料一起混入沥青或水泥中,就成了铺路材料。

虽然和普通的沥青路面相比,混有废轮胎颗粒的路面的成本要高出30%~50%,但其耐久性要高2倍,路面修铺的频率将大幅度减小。这种路面的主要优点:破坏路面上的冰块,这种路面发软,汽车本身的重量可使路面上冻结的冰层破碎;滑移阻力增大,减少侧滑,提高安全性,提高路面的耐龟裂性;降低汽车行驶噪声;提高雨天时路面可见度,因这种路面有废轮胎屑而发黑;路面有弹性,减轻车辙下陷。

专家们认为,用废轮胎屑做铺路材料大有可为。

(摘自《上海汽车报》,1994.5,29)