

Pb(II)与8-羟基喹啉沉淀反应及其分析应用

鄢国强 孙乃仁 刘瑾 董琴

(机械工业部上海材料研究所 上海 200437)

摘要 研究了在乙酸盐络合保护作用下,8-羟基喹啉与Pb(II)沉淀反应条件,测得了8-羟基喹啉铅螯合物的红外光谱图及差热分析数据,结果表明,8-羟基喹啉铅螯合物适合于重量分析,应用于巴氏合金中高含量铅的分析测定,获得了满意的结果。

主题词 Pb—8-羟基喹啉盐 沉淀反应 重量分析 巴氏合金

STUDY ON THE PRECIPITATION REACTION OF LEAD(II) and 8-HYDROXYQUINOLINE AND ITS ANALYTICAL APPLICATIONS

Yan Guoqiang, Sun Nairen, Liu Jin and Dongqian

(Shanghai Research Institute of Materials MMI 200437)

Abstract The precipitation reaction of lead(II) and 8-hydroxyquinoline in the presence of ammonium acetate as complexing agent was studied. Infra-red spectrum and DTA data of lead(II)—8-oxinate were given. The chelate lead(II)—8-oxinate is a suitable form for gravimetric analysis and has been used for the determination of large amount lead in white metal bearing alloys with satisfactory results.

Keywords Lead oxinate Precipitation reaction Gravimetric analysis White metal bearing alloys

8-羟基喹啉是重要的金属有机沉淀剂之一,许多金属离子可与8-羟基喹啉形成不溶于水的五员环螯合物,在Kolthoff的分析化学大全^[1]中曾指出8-羟基喹啉不能完全沉淀铅离子。对此,本文作了深入研究,优选出最佳的螯合物沉淀形成条件,发现在乙酸盐络合保护作用下,8-羟基喹啉与铅离子定量沉淀组成为Pb(C₈H₆ON)₂的淡黄色晶形沉淀,沉淀容易过滤,烘干后不易吸湿,换算系数也较小,并首次测得了8-羟基喹啉铅螯合物的红外光谱及差热分析数据。结合预沉淀分离措施,拟定的分析方法,用于巴氏合金中高含量铅的测定,结果表明,方法的精密度和准确度均令人满意。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

铅标准溶液:10mg·ml⁻¹,称取铅(>99.99%)5.0000g置于400ml烧杯中,分次加入硝酸(1+1)15ml,温热溶解完全,驱除氢氧化物,冷却至室温,移入500ml量瓶中,用水稀释于标线,混匀。

8-羟基喹啉溶液:25g·L⁻¹,溶解8-羟基喹啉12.5g于乙酸25ml中,用水稀释至500ml,必要时过滤。

洗涤液:1L水中含200g·L⁻¹乙酸铵溶液

10ml,氨水(1+1)2滴。

“铅酸”溶液:于800ml水中加入浓硫酸50ml;另取硝酸铅0.5g溶于200ml水中,将两溶液混合,放置24h,过滤后用其澄清液。

pHS-3C酸度计(上海第二分析仪器厂)

1.2 试验方法

取一定量铅(<500mg)置于600ml烧杯中,加200g·L⁻¹乙酸铵溶液20ml,用水稀释至约400ml,按每100mg铅加入8-羟基喹啉溶液5.6ml计算,加入该沉淀剂,并加30%过量,边搅拌边用稀氨水(1+2)调节pH至8.5左右(用酸度计或精密pH试纸检验)。加热至约90℃,保温15min,直至8-羟基喹啉铅沉淀凝聚,冷却至室温,用预先干燥称量过的玻璃过滤器(G4)抽滤8-羟基喹啉铅沉淀,用洗涤液充分洗涤烧杯及沉淀,将玻璃过滤器置于烘箱,于110~120℃干燥至恒量。

2 结果与讨论

2.1 沉淀条件的选择

试验了四种不同的沉淀、过滤及洗涤条件,结果见表1,可见选择热沉淀、冷过滤、冷洗的沉淀条件偏差最小,沉淀最完全。

8-羟基喹啉铅螯合物呈淡黄色,沉淀容易过滤,

烘干后不易吸湿。

表 1 8-羟基喹啉沉淀条件比较

沉淀条件*	铅(m/mg)		
	加入量	测得量	偏差
热沉淀-热过滤-热洗	250.0	244.3	-5.7
冷沉淀-冷过滤-冷洗	250.0	249.3	-0.7
热沉淀-冷过滤-热洗	250.0	247.9	-2.1
热沉淀-冷过滤-冷洗	250.0	249.8	-0.2

* 热沉淀:指调节 pH 后,将溶液加热至约 90°C,保温 15min

冷沉淀:指调节 pH 后,在室温下放置 30min

热过滤:指保温后的溶液,趁热过滤

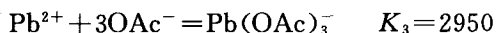
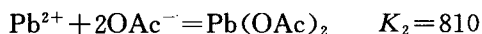
冷过滤:指保温后的溶液冷至室温后过滤

热洗:将洗涤液加热至温热后,洗涤沉淀及烧杯

冷洗:用室温下的洗涤液洗涤沉淀及烧杯

2.2 络合保护剂的选择及 pH 的影响

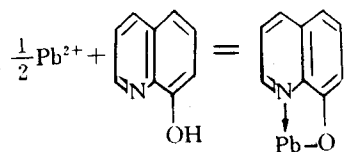
由于水解效应,无络合剂存在时,0.01mol·L⁻¹Pb(Ⅱ)在 pH 7.2 即开始以 Pb(OH)₂ 形式析出,在 pH 8.7 时沉淀完全,其 K_{SP} 为 8.1×10⁻¹⁷ (25°C, I=0)^[2]。乙酸根是 Pb(Ⅱ)的良好络合剂,其形成常数为(25°C, I=2.0):



试验表明,在乙酸铵络合剂存在下, pH 9.0 时,短期(15min 以内)放置仍未见 Pb(OH)₂ 沉淀析出,但随着放置时间的延长,渐渐析出水解产物。因此,本文采用在乙酸铵络合保护剂存在,先加 8-羟基喹啉,然后调节溶液 pH 的方式进行沉淀。试验了溶液 pH 值对沉淀反应的影响。结果表明,8-羟基喹啉铅螯合物开始沉淀时的 pH 为 4.8,而当 pH < 7.5 或 pH > 10.0 时,沉淀不完全,因此选择在 pH 8.5 左右进行沉淀。

2.3 8-羟基喹啉用量的影响

8-羟基喹啉与 Pb(Ⅱ)形成五员环螯合物。



其 K_{SP} 为 3.0×10⁻²⁴ (25°C, I=0)^[3]。试验了化学计量用量及加入不同过量的 8-羟基喹啉对沉淀反应的影响,见表 2。

可见,必须加入一定过量的沉淀剂才能使 8-羟基喹啉铅螯合物沉淀完全,但大过量的沉淀剂又使

表 2 8-羟基喹啉用量的影响

8-羟基喹啉溶液加入量 (V/ml)	过量率 (w/%)	Pb(m/mg)		
		加入量	测得量	偏差
28.0	0	500.0	485.6	-14.4
35.0	25.0	500.0	499.7	-0.3
40.0	42.8	500.0	499.8	-0.2
45.0	60.7	500.0	499.8	-0.2
50.0	78.6	500.0	501.0	+1.0
55.0	96.4	500.0	509.8	+9.8

结果有偏差。尽管 8-羟基喹啉试剂本身的析出物在干燥温度下分解几尽(残留量 < 0.1%),但由于沉淀的吸留,以致沉淀剂大过量时造成沉淀不纯。因此,试验中选择加入过量 25%~60% 的 8-羟基喹啉沉淀剂用量。

2.4 8-羟基喹啉铅螯合物的红外光谱及差热分析

经干燥后的 8-羟基喹啉铅螯合物在 599B 型红外分光光度计上测得其红外光谱图,可以看出,8-羟基喹啉铅螯合物红外光谱中没有出现 8-羟基喹啉中—OH 基团的特征吸收峰(3100cm⁻¹附近),可见 8-羟基喹啉铅螯合物中无—OH 基团。

8-羟基喹啉铅螯合物在 CDR-1 型差动热分析仪上测试,测得其熔点为 315°C,而 8-羟基喹啉及铅的熔点分别为 74.5°C 及 327°C。可见,8-羟基喹啉铅螯合物具有确定的组成,优良的热稳定性,适合于重量分析。

3 分析应用

3.1 预分离方法的选择

由于 8-羟基喹啉缺乏选择性,将铅与试样中的共存离子预分离是十分必要的。在众多的分离方法中,以硫酸铅形式的分离方法是最有效、最实用的方法。本文中采用硫酸铅分离,继以乙酸铵溶解络合滤出的硫酸铅,从而与共存元素完全分离^[4]。

3.2 分析步骤

称取试样 0.5000g 置于 400ml 烧杯中,加入浓硫酸 20ml,先在低温下加热至试样分解,升温加热至试样溶解完全。稍冷,加“铅酸”溶液 100ml,加热溶解盐类,冷却至 60~70°C,用慢速滤纸过滤,用“铅酸”溶液洗涤沉淀及烧杯,将沉淀及滤纸移入原烧杯中,加 200g·L⁻¹乙酸铵溶液 30ml,加热煮沸使硫酸铅溶解,加水约 50~60ml,煮沸,稍冷,用慢

(下转第 407 页)

表2 中低合金钢标样测定结果(w/%)

标 样	Si		Mn		Cr		Ni		Mo		V		Cu	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
材字 287 26Cr2Ni4MoV	0.011	0.011	0.240	0.241	1.62	1.62	3.87	3.88	0.367	0.366	0.092	0.090	0.038	0.037
材字 286 25Cr1MoV	0.246	0.246	0.703	0.698	1.07	1.08			1.03	1.04	0.294	0.291	0.027	0.027
太钢 BH0230	0.351	0.339	1.15	1.13	0.500	0.493	0.787	0.783	0.088	0.088	0.072	0.071	0.117	0.116
本溪 BH0609-1	0.195	0.201	2.22	2.26	0.236	0.237	0.250	0.250	0.370	0.364	0.105	0.109	0.097	0.099
相关系数 r	0.9990		0.9998		0.9999		1.000		0.9999		0.9996		0.9994	

以上分析结果偏差均符合 GB4336—84 碳素钢和中低合金钢的光电发射光谱分析方法、GB11170—89 不锈钢的光电发射光谱分析方法

(收稿日期:1997.7.30)

(上接第 399 页)

速滤纸过滤于 600ml 烧杯中,用热 $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液洗涤,再用水洗涤。加水至约 400ml。以下同试验方法操作。

按下式计算铅质量分数:

$$\text{Pb}(\%) = \frac{m \times 0.4182}{m_s} \times 100$$

式中 m ——8-羟基喹啉铅螯合物的质量, g
 m_s ——称样量, g

0.4182——8-羟基喹啉铅换算为铅的系数

3.3 沉淀回收率

称取不同量的纯铅,按分析步骤操作,测得结果见表 3。

表3 铅回收试验

称取量	铅(m/g)		回收率(w/%)
	标准值	测得量	
0.2499	0.2498	0.2498	99.96
0.3999	0.4002	0.4002	100.08
0.5003	0.5000	0.5000	99.94

3.4 试样分析

称取国家一级标准物质及英国国家标准物质,按照分析步骤进行测定,结果见表 4。

典型国内外标准物质实样考核结果表明, Pb(Ⅰ)—8-羟基喹啉沉淀反应适合于重量分析,本文

表4 本法分析实样结果(w/%)

试样名称	标准值	测定值	标准偏差	RSD
国产巴氏合金标准物质 (GBW02401)	65.72	65.715 65.690 65.784 65.851 $\bar{x}=65.75$	0.06	0.09
国产巴氏合金标准物质 (GBW02402)	76.22	76.199 76.172 76.183 76.170 $\bar{x}=76.18$	0.01	0.01
英国巴氏合金标准物质 (BCS No 177/1)	84.5	84.476 84.442 $\bar{x}=84.46$		

所建立的分析方法的精密度和准确度都很高,可用于巴氏合金中高含量铅的准确测定。

参 考 文 献

- 1 Kolthoff I M, Elving P J. Treaties on Analytical Chemistry Part I Vol. 2. New York: Interscience, 1961:871
- 2 鄢国强. 简明化验工手册(第二版). 北京:机械工业出版社, 1993:42
- 3 鄢国强. 工厂实用化学分析手册. 北京:机械工业出版社, 1995:509
- 4 Furman N H. Standard Methods of Chemical Analysis Sixth Edition Vol. 1. New York: D Van Nostrand, 1962:558

(收稿日期:1997.6.16)