

黄原酸钾的电位滴定法测定^{*}

王玉琴¹, 曹淑红¹, 陈景文²

(1. 盐城工学院 化学工程系, 江苏 盐城 224003 2. 盐城工学院 理化测试中心, 江苏 盐城 224003)

摘 要 报道了以银电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在丙酮—氨水介质中, 用硝酸银电位滴定法测定黄原酸钾的含量, 滴定终点敏锐, 方法简便、准确, 相对标准偏差低于 0.50% (n = 5)。

关键词 黄原酸钾; 硝酸银; 电位滴定法

中图分类号: O657.14

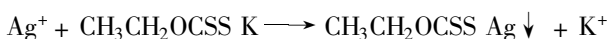
文献标识码: A

文章编号: 1671-532X(2003)01-0026-02

在碱性条件下, CS_2 和醇反应所生成的有机盐总称黄原酸盐。黄原酸盐用于制药、橡胶硫化促进剂及矿物浮选收集剂等^[1]。黄原酸钾又称乙基黄原酸钾、乙基二硫代碳酸钾(Potassium xanthogenate, Potassium ethyl xanthogenate), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCSS K}$, 分子量 160.29, 为白色或微黄色结晶或结晶性粉末^[1], 是 W. C. Zeise 于 1822 年首先用 KOH 、 CS_2 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 合成的。在分析化学中, 黄原酸钾用来测定硫化氢与硫化铵组的金属, 也用于测定生物碱、沉淀蛋白质^[2]。黄原酸钾的含量通常用四苯硼钾重量法间接测定^[3], 该法手续繁琐, 测定结果缺乏准确性。文献[4]采用示波滴定法间接测定黄原酸钾的含量, 本文报道了用丙酮分离试样中的共存干扰物质并在丙酮—氨水介质中用硝酸银电位滴定法测定黄原酸钾的含量, 滴定终点敏锐, 方法简便、准确, 相对标准偏差低于 0.50% (n = 5), 可满足实际生产应用的需要。

1 测定原理

黄原酸钾在中性及弱碱性条件下解离出黄原酸根离子, 银离子与其生成难溶性沉淀。利用硝酸银标准溶液滴定黄原酸根离子, 根据滴定中银离子电位的突跃来指示终点, 测定样品中黄原酸钾的含量。



2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

pHS-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂), 216 型银离子选择性电极(上海电光仪器厂), 232 型饱和甘汞电极(上海电光器件厂)

2.1.2 试剂

AgNO_3 标准溶液(0.0400 mol·L⁻¹); NaCl (基准试剂, 上海化学试剂一厂); 黄原酸钾(中国医药集团上海化学试剂公司 AR 级; 盐城黄海化工厂工业级); 丙酮(AR); 氨水(AR); 去离子水。

2.2 实验方法

准确称取约 0.1000 g 在不低于 60 °C 下烘干的黄原酸钾试样于 100 mL 干燥烧杯中, 加入 10 ~ 15 mL 丙酮, 搅拌使样品完全溶解, 干过滤于另一 100 mL 烧杯中, 用 10 ~ 15 mL 丙酮充分洗涤滤纸, 往烧杯中加入 40 mL 蒸馏水, 1.0 ~ 2.0 mL 氨水, 插入银离子选择性电极和饱和甘汞电极, 在磁力搅拌下用 0.0350 ~ 0.0450 mol·L⁻¹ AgNO_3 标准溶液滴定, 记录其消耗的体积及对应的电位值, 采用一级微商法处理绘制滴定曲线并确定滴定终点。

3 结果与讨论

3.1 实验条件的选择

* 收稿日期: 2002-11-12

万方数据

作者简介: 王玉琴(1966-), 女, 江苏盐城人, 盐城工学院实验师, 主要从事应用化学的实验教学与科研工作。

3.1.1 滴定剂及其浓度的选择

黄原酸钾可与硫化氢与硫化铵组的金属,如铜、银、镍、汞、钼等生成难溶于水的沉淀,从而可在化学分析中用作这些离子的沉淀剂^[2],根据该性质,试验中分别选用了铜、银、镍等离子的标准溶液为滴定剂,采用电位滴定法测定黄原酸钾,结果表明,其中选用 0.0300~0.0500 mol·L⁻¹银标准溶液为滴定剂时可得到敏锐的滴定终点并具有良好的重显性,试验中采用 0.0400 mol·L⁻¹银标准溶液为滴定剂。

3.1.2 溶液 pH 的影响

酸碱介质对黄原酸盐稳定性的影响很复杂,一般地,碱可以稳定其水溶液,而酸性介质则使其迅速分解,在中性水溶液中缓慢分解。有研究报道,在 pH 值高于 10 或低于 9 时,分解加速,而在 9~10 之间,可稳定 24 h^[1]。黄原酸钾水溶液呈弱碱性(pH≈8),试验中,当直接在黄原酸钾的水溶液中滴定时,滴定灵敏度下降,测定结果偏低,事实上,在滴定过程中即有微量的硫醇逸出。当在 60 mL 反应溶液中加入 1.0~2.0 mL 氨水,可满足样品稳定的 pH 值范围,且滴定终点敏锐,重现性好。

3.2 共存离子的影响

工业黄原酸盐产品中除生产原料带进的各种杂质(包括残存的游离碱)及机械杂质外,还有因不同时间及程度,在空气中暴露而产生的 Na₂S、Na₂SO₄、Na₂SO₃ 及空气氧化产物黄原酸酯二硫化物等,黄原酸盐的化学性质比较活泼,其分解、氧化及水解的产物很复杂,在测定中要一一地分析并排除这些反应产物的干扰是不现实的。根据试验表明,对测定干扰较大的物质为残存的游离碱及 Na₂S、Na₂SO₄、Na₂SO₃ 等无机盐。根据黄

原酸钾及这些无机盐在丙酮中溶解度的差异,采用丙酮为溶剂溶解试样并分离,可得到较满意的测定结果。

3.3 精密度试验

用上述方法对不同批次的同一黄原酸钾样品进行精密度试验,方法相对标准偏差均小于 0.50%。

3.4 电位滴定曲线

电位滴定图见图 1。可见滴定至终点时的突跃很明显,这说明滴定中 Ag⁺ 和 CH₃CH₂OCSS⁻ 的离子浓度稍有变化即可得到很高的响应(Ag⁺ 离子电位值变化),表明该方法的灵敏度和准确度很高。

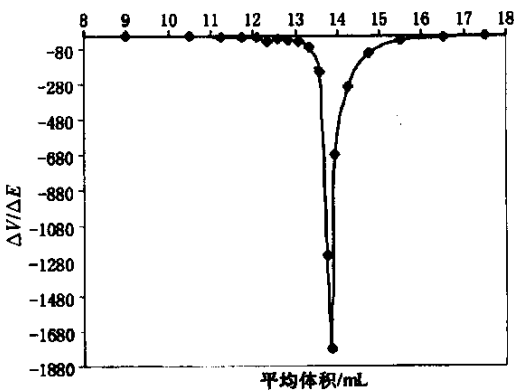


图 1 电位滴定曲线

Fig.1 Potential titration graph

4 分析应用

准确称取烘干的黄原酸钾试样约 0.1000g,同试验方法操作,采用一级微商法处理确定滴定终点并计算试样中黄原酸钾的含量,测定结果见表 1。

表 1 样品分析结果(n=5)

Table 1 Analytic results of sample(n=5)

样品	测定值/%					平均值/%	RSD/%	酸碱滴定法/%	沉淀滴定法/%
1	94.92	94.95	95.42	94.87	95.23	95.08	0.25	95.13	95.02
2	98.16	98.35	97.68	98.05	98.32	98.11	0.28	98.16	98.06
3	95.63	95.25	95.34	96.21	95.56	95.60	0.40	95.53	95.34

注 酸碱滴定法及沉淀滴定法结果为相应试样的 5 次平行测定结果的平均值。

参考文献:

[1] 《化工百科全书》编委会. 化工百科全书(第七卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
[2] 中国医药公司上海化学试剂采购供应站. 试剂手册(第二版) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
[3] 上海市轻工供应公司技术室. 化工商品检验方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
[4] 陆坤宏, 陆为林. 黄原酸钾含量的示波滴定 [J]. 化学世界, 2002(4): 187-188.

扩散,只能部分的起到阻碍作用,所以 MS 有的存在于涂层的缺陷处,有的存在于涂层与基体结合面附近。

试样 BX (FeCrAl 涂层封孔)由于有封孔剂的隔绝作用,从而大大减轻了涂层热腐蚀。图 4 的(c)图可以明显的看到封孔剂层有 Si 元素的存在,可以推断是在涂层表面形成了较致密的硅铝系列化合物保护层,但是我们从热腐蚀增重曲线可以看出,在试验的中后期其腐蚀增重率有所加快,这是与其保护层长期使用后逐渐失效有关。

试样 C (Ni50Cr50)的涂层中缺陷较少涂层致密,再加上有大量的铬的存在,铬能优先氧化形成致密的 Cr_2O_3 来阻止金属离子的向外扩散,防止

了涂层中金属元素的硫化,而只形成 Ni、Cr 的氧化物,从而试样 C (Ni50Cr50)所受到热腐蚀较轻微,同时这也是试样 C 不太符合热腐蚀的硫化——氧化模型第二步的原因。

4 结论

采用涂层保护后材料抗硫酸盐腐蚀的能力大大加强,特别是用亚音速火焰喷涂制备的 Ni50Cr50 涂层具有很好的抗硫酸盐腐蚀的性能。采用火焰线材喷涂制备的 FeCrAl 涂层具有一定的抗硫酸盐腐蚀的作用,需要涂刷封孔剂才能达到较好的效果,但长时间使用后由于封孔剂的慢慢失效其防护效果将会有所下降。

参考文献:

- [1] 朱日彰,何业东,齐慧滨.高温腐蚀与耐高温腐蚀材料[M].上海:上海科学技术出版社,1995.
- [2] 翟金坤.金属高温腐蚀[M].北京:北京航空航天大学出版社,1994.

Study on Performance of hot Corrosion Resistance of high Ni Cr – based Coating Materials for Boiler Tubes in Molten Sulphate

WANG Qun ,DING Zhang-xiong ,ZHAN Wang-bin

(Department of Marine Mechanical Engineering ,School of Energy and Power and Engineering ,Wuhan University of Technology ,Hubei Wuhan 430063 ,China)

Abstract :Ni50Cr50 and FeCrAl are two kinds of coating materials which are used for protection of boiler tubes , whose performance in hot corrosion resistance are studied in comparison with 102G boiler steel . The morphology and ingredient of corrosion products were explored by SEM and EDS analyses .

Keywords :Coating ; Hot Corrosion ; Sulphate

(上接第 27 页)

Determination of Potassium Ethyl Xanthogenate by Potentiometric Titration

WANG Yu-qin¹ ,CAO Shu-hong¹ ,CHEN Jing-wen²

(1. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology ,Jiangsu Yancheng 224003 ,China 2. Center of Analysis & Test of Yancheng Institute of Technology ,Jiangsu Yancheng 224003 ,China)

Abstract :A novel method for determination of potassium ethyl xanthogenate in acetone – ammonia media by potentiometric titration , which employs the silver ion selective electrode as indicative electrode and the saturated calomel electrode as referred electrode , was developed . The test conditions were investigated . The experimental results under optimal conditions showed that the method was simple, fast with keen titration end point . It has been applied to determine potassium ethyl xanthogenate with satisfactory results , the relative standard deviations didn't exceed 0.50% .

Keywords :Potassium ethyl xanthogenate ; silver nitrate ; Potentiometric titration