

金属气门嘴铜锌含量的快速测定方法

李文娟

(辽宁轮胎厂 122009)

摘要 在生产企业中要求快速、准确地测定内胎金属气门嘴中铜锌含量,以满足生产需要。本方法是在同一试液中用碘量法测定其中的铜含量之后,再加氰化钾将铜、锌离子掩蔽,又加甲醛把锌离子解除掩蔽,用络合滴定法测定其中的锌含量。这种连续测定同一试液中的铜、锌含量的方法,可提高工效3倍。

关键词 气门嘴, 轮胎内胎, 铜锌含量分析, 碘量法, 络合滴定法

前言

金属气门嘴是轮胎内胎的主要部件。内胎质量的好坏与气门嘴同胶垫的粘合牢固程度密切相关,而气门嘴与胶垫的粘合性能是以硫化过程中在粘合界面上生成铜硫化物为基础的。气门嘴与胶垫的粘合除了胶料的组分和加工条件之外,更为重要的是气门嘴中的金属成分和其表面状态。黄铜气门嘴中的铜、锌含量分别为62%~65%,35%~38%,同时还含有少量的锡、铅、铁等杂质。气门嘴的铜锌比直接影响到它与胶垫的粘合性能,因此,为了使气门嘴和胶垫能很好地粘合,以保证内胎质量,准确、及时地分析出气门嘴中的铜、锌含量对生产是很有必要的。

1 实验部分

1.1 实验原理及方法提要

从气门嘴上取下少量试样,加盐酸和过氧化氢溶液溶解后,以氨水调节试液的pH值,加氰化钾控制试液的酸度在 $\text{pH}=3.2\sim 4.0$,用碘量法滴定铜后的试液中再加进抗坏血酸、酒石酸铵、氰化钾,使之在不加热的情况下能掩蔽住 Fe^{3+} 对指示剂铬黑T的封闭作用。酒石酸铵能在 $\text{pH}=10$ 时掩蔽 Sn^{2+} 。在测定 Zn^{2+} 时会出现 Cu^{2+} 的干扰,所以加氰化钾以掩蔽 Cu^{2+} ,同时也能掩蔽 Zn^{2+} ,使之生成氰化物。加甲醛将生成的锌氰化物 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 破除掩蔽,此时控制 $\text{pH}=10$,再用

EDTA(乙二胺四乙酸二钠)标准溶液滴定锌离子。

1.2 试剂与溶液配制

本实验使用的试剂与溶液配制如下:

盐酸(密度 $1.19\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$),30%过氧化氢溶液,氨水(密度 $0.9\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$),氰化钾,硫代硫酸钠溶液的浓度 $C_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,EDTA溶液的浓度 $C_{(\text{EDTA})}=0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的淀粉溶液, $80\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碘化钾溶液, $200\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫氰酸铵溶液,指示剂铬黑T, $200\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酒石酸铵溶液, $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氰化钾溶液,抗坏血酸,50%(V+V)甲醛溶液和氨-氯化铵缓冲溶液($\text{pH}=10$)。

Mn-EDTA溶液:取浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸锰溶液30mL,加水100mL、抗坏血酸0.3g、酒石酸铵溶液2.5mL和缓冲溶液10mL,以0.1g铬黑T为指示剂,用EDTA标准溶液滴定到蓝色为终点。

1.3 铜锌含量的测定方法

1.3.1 铜含量测定

称取约1g经粉碎的试样(精确到0.0002g),加盐酸20mL和过氧化氢溶液10mL以溶解试样。试液加热煮沸1~2min,如果试样没完全溶解,则再加1mL过氧化氢溶液,再次加热煮沸,驱除出试液中的小气泡(系多余的过氧化氢)。把试液取下冷却后,移入250mL容量瓶中,加水稀释至刻度。待用。

从容量瓶中吸取50mL试液,置于

500mL 碘量瓶中,滴加氨水至开始有混浊现象为止,然后加 3g 氟化铵、20~30mL 水、25mL 碘化钾溶液,停放 2min 之后,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色。然后加入淀粉溶液 5mL,再次滴定至试液蓝紫色突然消失为终点。计算公式如下:

$$\text{铜}\% = C \cdot V \cdot 0.06357 \cdot 100/m$$

式中 C ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——硫代硫酸钠标准滴定溶液消耗的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.06357——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当的以克表示的铜的质量。

1.3.2 锌含量测定

在上述滴定铜后的试液中相继加入 5mL 酒石酸铵, 0.2g 抗坏血酸, 用氨水调节试液的 pH 值近于 9, 加氨-氯化铵缓冲溶液 10mL 及氰化钾溶液 15mL (每加一种试剂之后均须充分振摇试液)。最后加 Mn-EDTA 溶液 10mL、铬黑 T 0.1g。此时的试液应显蓝色, 可立即加 10mL 甲醛溶液, 并剧烈振摇至试液呈现紫红色, 迅速用 EDTA 标准滴定溶液滴定至蓝色, 直到往试液中加入甲醛不变为紫色为终点。计算公式如下:

$$\text{锌}\% = C \cdot V \cdot 0.06538 \cdot 100/m$$

式中 C ——EDTA 标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——EDTA 标准滴定溶液消耗的体

积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.06538——与 1.00mL EDTA 标准滴定溶液相当的以克表示的锌的质量。

在此需要指出, 如果试液呈现紫红色, 说明铜气门嘴中含有铅, 此时可用 EDTA ($C_{\text{EDTA}} = 0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的标准滴定溶液滴定试液呈蓝色后, 再加甲醛至继续滴定试液不变为紫色为终点, 也可测定出试液中的锌含量。铅含量在 1% 以下, 对本法测定结果无影响。

2 结果与讨论

本实验结果列于表 1, 2 中。

表 1 同一气门嘴试样连续测定和各元素分离测定铜锌含量 %

测定次数	连续测定(A法)		分离测定(B法)	
	Cu	Zn	Cu	Zn
1	62.43	37.52	62.53	37.49
2	62.24	37.34	62.43	37.20
3	62.43	37.40	62.58	37.34
4	62.35	37.38	62.20	37.40
X	62.36	37.41	62.44	37.36

对铜含量 A, B 方法差异作显著性检验, 得 $s = 0.135$, $n_1 + n_2 - 2 = 6$, $t = -0.838$, $t_{0.95} = 2.45$, $t_{0.99} = 3.71$, $t_{0.95}$ 和 $t_{0.99}$ 皆大于 t 值; 对锌含量 A, B 方法差异作显著性检验, 得 $s = 0.102$, $n_1 + n_2 - 2 = 6$, $t = 0.69$, $t_{0.95} = 2.45$, $t_{0.99} = 3.71$, $t_{0.95}$ 和 $t_{0.99}$ 也皆大于 t 值。所以, A, B 两方法不存在显著性差异。

表 2 同一气门嘴试样分别加入不同量铅测得的铜锌含量

测定次数	Pb 1%		Pb 0.5%		Pb 0.4%	
	Cu%	Zn%	Cu%	Zn%	Cu%	Zn%
1	62.20	37.63	62.17	37.53	62.20	37.57
2	62.29	37.45	62.25	37.53	62.30	37.60
3	62.29	37.54	62.17	37.62	62.25	37.55
X	62.26	37.54	62.20	37.56	62.25	37.57

对加入 1% Pb 和不加 Pb 的铜含量测定结果差异作显著性检验, 得 $s = 0.064$, $t = 2.71$, $n = 3$, $t_{0.95} = 4.30$, $t_{0.99} = 9.93$, $t_{0.95}$ 和 $t_{0.99}$ 皆大于 t 值; 对加 1% Pb 和不加 Pb 的锌含量测定结果差异作显著性检验, 得 $s = 0.090$, $t = 2.50$, $n = 3$, $t_{0.95} = 4.3$, $t_{0.99} = 9.93$, $t_{0.95}$ 和 $t_{0.99}$ 也皆大于 t 值。这说明加入 1% 以下含量的铅, 对铜锌测定结果无显著差别。

(1) 文献^[1]介绍, 在此方法中规定滴定锌离子前加氨水至淡蓝色, 但因淡蓝色没有滴定颜色突变现象, 故每次难以得到固定的 pH 值, 试验的重现性不好。本方法中规定用氨水调节 pH 值等于 9, 因在此值时的 $\log K_{\text{my}}$ 最大^[2], 与 EDTA 络合最为完全, 而实际上在络合反应中又产生出 H^+ , 使试液酸度增大, 所以要加 pH=10 的缓冲溶液, 使试液中的 pH 值略高些, 以抵消产生的 H^+ 的酸度。

(2) 指示剂铬黑 T, 实验证明其最适宜的 pH 值为 9~10.5, 所以本方法规定在滴定锌离子之前把试液调节至 pH=9 是有理论和实验根据的。

(3) 从表 1, 2 测得的数据, 用化学分析数据 t 检验方法得出结论, A, B 两种方法的测定结果无显著差异, 证明本方法准确可靠。

(4) 加 Mn-EDTA 溶液须在滴定锌离子破坏掩蔽之前加入, 这样才可使滴定终点保持数分钟之久而对指示剂不掩蔽, 可使终点明显^[1], 易于观察, 使实验结果准确可靠。

3 结论

用本方法测定内胎金属气门嘴中铜锌含量可提高工作效率 3 倍, 并可达到工业分析的准确度和满足生产急需的快速分析的要求。

参考文献

- 1 杨德俊. 络合滴定的理论和应用. 北京: 国防工业出版社, 1965: 166, 409
- 2 武汉大学主编. 分析化学. 第二版, 北京: 高等教育出版社, 1982: 290

收稿日期 1993-10-06

“双星”鞋出口再坐头把交椅

以生产“双星”牌运动鞋而闻名遐迩的青岛双星集团公司, 在连续 4 年出口创汇连年翻番的基础上, 1993 年又实现创汇 3800 万美元, 名列全国同行业之首。

1993 年以来, 双星集团在“上高档产品, 创国际名牌, 当世界名厂, 在巩固北美、日本等传统市场的同时, 开拓欧洲、中东和南美市场, 南北协调、东西结合、淡季不淡”的战略思想指导下, 大步挺进国际市场。1993 年先后派出了九批 30 多人次, 分别参加了在美国、德国、南非和阿联酋等国举办的国际鞋业博览会, 了解国际市场的特点、需求和先进的工艺技术情况。在国际上正式注册“双星”商标, 并加入了国际商标保护组织。继建立美国、香港经营分公司后, 又分别向欧洲、独联体、中东等地派驻外经人员, 到国际市场安营扎寨。他们充分发挥热硫化鞋出口优势, 为美国 ESO 公司生产的皮帮 CVO 运动鞋, 一举打入高档鞋类超级市场和拥有 2500 家连锁店的美国 JCPENT

公司连锁商店, 仅此种鞋 1993 年便出口 400 万双, 创汇 1400 多万美元。同时, 双星集团又首次打破不能大批量生产出口高档冷粘运动鞋的历史, 40 多万双高档达堡斯达冷粘运动鞋于年前漂洋过海, 销往美国, 使双星产品的出口档次又迈上了一个新的台阶。

“双星”已被美国 JCPENT 公司等评为质量信得过工厂和质量免检产品。去年底, 他们又拿到了生产世界一流名牌凯斯热硫化运动鞋的出口订单, 这种鞋生产工艺复杂, 质量要求高, 以往经销这种鞋的外商, 只从韩国和台湾省订购, 当该公司了解到双星产品的高品质后, 主动与双星取得联系, 并以双方共同宣誓的形式达成协议, 随着第一批 5 万双凯斯鞋的即将出口和今年 200 万双的订单, 必将为双星的出口工作掀开一页新的篇章。

目前, 双星集团 80% 的生产线用来生产出口产品。1994 年出口目标是创汇超过 4000 万美元。

(摘自《中国化工报》)