

快速 EDTA 滴定法测定高铅渣料中铅

武明丽^{1,2}

- (1. 广东省矿产应用研究所, 广东 韶关 512026;
2. 国土资源部放射性与稀有稀散矿产综合利用重点实验室, 广东 韶关 512026)

摘要:建立了一种快速分析高铅渣料中铅的分析方法。利用氟化氢铵、巯基乙酸、抗坏血酸分别消除硅、铋、铁等的干扰,使铅以硫酸铅钾形式沉淀,达到快速分析目的。利用该方法,样品分解完全,不需要冒烟,与传统硫酸铅沉淀方法结果一致,但更快捷。

关键词:EDTA 滴定法;高铅渣料;铅

中图分类号:0655.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0171-02

Quick determination of lead in high lead slag with EDTA titrimetry

WU Ming-li^{1,2}

- (1. Institute of Application of Mineral Resources Guangdong Province, Shaoguan 512026, China;
2. Key Laboratory of Radioactive and Rare scattered Minerals Comprehensive Utilization,
Ministry of Land and Resources, Shaoguan 512026, China)

Abstract: A quick analytical method is built to determine the lead in high lead slag. The interference of silicon, bismuth and iron is eliminated by using ammonium bifluoride, thioglycolic acid and ascorbic acid, respectively, through precipitating lead in the form of lead sulfate potassium to achieve rapid analysis purpose. The sample used is completely decomposed without smoking, which is consistent with the traditional method of lead sulfate precipitation, but more quickly.

Key words: EDTA titrimetry; high lead slag; lead

铅是一种重要的有色金属,广泛应用于电力、冶金、交通、机械、电子信息、航空航天和国防军工等领域,在国民经济建设和社会发展等方面发挥着重要作用^[1]。随着对铅的需求量的增大,对各种渣料中铅的回收利用也越来越多,而渣料的成分相对铅精矿而言复杂很多。不同工艺生产的渣料,其成分差异很大。经大量光谱半定量分析发现,其主要含有铅、铁、锌、铜、镉、锡、铋、砷、硅等^[2]。因此,准确测定其中的铅含量更加困难,需要考虑更多干扰元素对测定的影响。目前,铅的主要测量方法有原子吸收光谱法、原子发射光谱法和 EDTA 滴定法。前 2 种测量方法主要应用于低含量或痕量成分分析,EDTA 滴定法也已经广泛应用于铅精矿、粗铅、铅基合金中铅的测定^[3-4]。其传统方法是用硫酸冒烟,以硫酸铅形式沉淀分离铅,以 EDTA 络合滴定测定矿石中的铅^[5]。但是,用硫酸冒烟不仅操作费时费力,而且浪费试剂,污染环境。此外,渣料中含有一定含量的硅^[2],只用王水或饱和氯酸钾的硝酸溶液分解不完全,会使结果偏低。而渣料中的铋会部分夹杂在沉淀中,在滴定中致使结果偏高。针对该渣料,笔者采用氟化氢铵助溶^[1],饱和氯酸钾的硝

酸溶液分解样品,以硫酸铅钾复盐形式沉淀分离铅^[6-7],用巯基乙酸掩蔽铋^[4,7,9],然后以 EDTA 络合滴定。该方法可使样品分解完全,不需要冒烟,简单快捷,准确度和重现性与硫酸铅沉淀法相比,可取得满意结果。

1 试验部分

1.1 试剂

饱和氯酸钾-硝酸溶液;硫酸-硫酸钾洗液:2.5 g 硫酸钾溶于 100 mL 2% H₂SO₄ 溶液中;巯基乙酸(1%):1 mL 巯基乙酸,10 mL 酒精,用水稀释至 100 mL;乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH = 5.5):称取 375 g 无水乙酸钠溶于水,加入 50 mL 冰乙酸,用水稀释至 2 500 mL,混匀;二甲酚橙指示剂:0.05%;EDTA 标准溶液(约 0.01 mol/L);氟化氢铵;硫酸钾;抗坏血酸;所用试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

称取试样 0.1 ~ 0.2 g 于 250 mL 烧杯中,以少量水润湿,加入 10 mL 硝酸,再加入 0.5 g 氟化氢铵,盖上表面皿,加热溶解至小体积。再加入 20 mL 饱和氯酸钾-硝酸溶液,继续加热溶解至 2 ~ 3 mL。

取下,冷却。用少量水吹洗表面皿及杯壁,加入 12 mL 硫酸(1 + 1),2 ~ 3 g 硫酸钾,加水至 30 ~ 40 mL,煮沸 5 ~ 10 min,取下,冷却。加入 5 mL 乙醇,放置 2 h 后过滤,以硫酸-硫酸钾洗液洗涤沉淀和烧杯数次,沉淀连同滤纸放回原烧杯中,加入 40 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH = 5.5),煮沸 10 min,取下冷却,加水至 100 mL,加入抗坏血酸 0.2 g,加入 1% 巯基乙酸 1 mL,二甲酚橙指示剂 2 滴,用 EDTA 标准溶液滴定,溶液由紫红色至亮黄色为终点。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

针对这种渣料,笔者对比了用王水、饱和氯酸钾-硝酸溶液以及氟化氢铵和饱和氯酸钾-硝酸溶液一起溶解样品。结果表明,只用饱和氯酸钾-硝酸溶液或王水溶解,试样溶解不完全,结果偏低。而用饱和氯酸钾-硝酸溶液溶解样品之前,先用硝酸和氟化氢铵溶解试样,其结果明显高于其他 2 种溶解方式。主要是因为试样含硅较高,加入的氟化氢铵可以消除硅的干扰^[1],使试样溶解完全。

2.2 氟化氢铵用量

按照 1.2 所述实验方法,在其他条件不变的情况下,考察氟化氢铵对铅测定结果的影响。结果表明,不加氟化氢铵,铅的结果偏低;加入氟化氢铵严重过量,铅的结果也会严重偏低或滴定时无终点。原因是不加氟化氢铵,包裹在硅酸盐中的铅不能被溶解,导致结果偏低;加入过量氟化氢铵,多余的氟化氢铵会严重侵蚀玻璃烧杯,导致溶液中偏硅酸过高,严重吸附铅,致使结果偏低,同时偏硅酸吸附其他金属离子如铁,在滴定时,铁等又会封闭指示剂,致使滴定无终点。而当氟化氢铵的用量在 0.3 ~ 1.2 g 时,铅的测定结果一致。因此,选用氟化氢铵的用量为 0.5 g。

2.3 硫酸及硫酸钾用量

本实验方法是基于使铅以硫酸铅钾形式形成沉淀。沉淀时,考虑到盐效应和同离子效应以及酸效应的影响,经试验发现,维持沉淀体积在 30 ~ 40 mL 时,(1 + 1)硫酸用量以 10 ~ 20 mL 为宜,硫酸钾用量以 2 ~ 8 g 为宜,此时沉淀的溶解度较小。在保证实验结果的前提下,为节约试剂,选用(1 + 1)硫酸 12 mL,硫酸钾 2 ~ 3 g。

2.4 巯基乙酸用量

实验证实,铋会随着铅进入沉淀,导致铅的测定

结果偏高。根据文献[4]报道,铅量一定时,进入铅沉淀的铋量随铋加入量的增加而增加;铋量一定时,进入铅沉淀的铋量随铅量的增加而增加。铅渣中铅的质量分数一般在 10% ~ 50%,铋的质量分数一般在 1% ~ 5%,所以,铅的结果一般会偏高 0.5% ~ 2%。据文献[4,7,9]报道,巯基乙酸可以掩蔽铋。经过大量实验证实:加入 1% 巯基乙酸 1 ~ 2 mL 即可消除铋对铅的干扰。但考虑到过量巯基乙酸对铅的测量也有影响,而渣料中铋的质量分数多在 1% ~ 5%,1 mL 1% 巯基乙酸足以掩蔽铋对铅的干扰。因此,选用 1 mL 1% 巯基乙酸。

2.5 常见杂质元素的干扰实验及消除

经大量光谱半定量分析发现,渣料主要含有铅、铁、锌、铜、镉、镉、锡、铋、砷、硅等。锌、铜、镉、镉、砷、锡不干扰铅的测定,而铋、铁、硅对铅的测定结果有不同程度的干扰。铋随着铅进入沉淀,并导致铅的测定结果偏高。滴定时,铁对二甲酚橙指示剂有封闭作用,影响滴定终点。但是,在过滤洗涤沉淀时,大量铁离子可被硫酸-硫酸钾洗液除去,剩余少量铁离子可用抗坏血酸还原,不干扰滴定。硅的质量分数较高时,不仅仅使样品溶解不完全,而且溶解的硅形成偏硅酸吸附铅,使结果偏低,且难过滤。溶样时,加入少量氟化氢铵即可消除硅的干扰。

2.6 样品分析

按照 1.2 所述实验方法,称取 0.100 0 g 试样,分析渣料 1 和渣料 2 中 Pb 的质量分数,并加入适量铅进行加标回收试验,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,传统硫酸铅沉淀法也已消除干扰。结果表明,2 种沉淀方式的结果一致,该方法的标准回收率在 98.45% ~ 102.10% 之间,结果满足分析要求。

表 1 样品分析结果

样品 编号	Pb 质量 分数平 均值/%	相对标 准偏差/ %	传统分析 方法中 Pb 的 质量分数/%	加入铅 的质量/ mg	测定 Pb 总质量/ mg	加标 回收率/ %
渣料 1	21.49	2.03	21.36	20	41.18	98.45
渣料 2	55.67	3.12	55.57	50	106.72	102.10

3 结论

以硫酸铅钾复盐形式沉淀分离铅的快速分析法和传统硫酸铅沉淀方法的分析结果一致,可取得满意结果。但硫酸铅钾复盐形式沉淀分离铅的快速分析法更方便、快捷,且减少污染。

(下转第 174 页)

(XRD) 表征在德国 Bruker D8-advance X 射线衍射仪上进行, X 射线是单色的 $\text{CuK}\alpha$ 辐射线 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 2θ 扫描角度从 10 到 70° , 步长 0.02° ; 傅里叶红外光谱 (FTIR) 实验在 FTIR-8201 (PerkinElmer 公司) 红外光谱仪上进行。

1.3 三维介孔石墨烯纳米材料制备

氧化石墨烯的制备: 称取 10 g 优选洗净干燥后的稻草 (或玉米秆、甘蔗渣), 切段粉碎, 过 30 目筛, 放入瓷坩锅中, 加入 10 mL 氯化锌溶液 (0.05 mol/L) 作为活化剂, 搅拌均匀, 将混匀的料液在室温下浸渍 12 h 。随后将浸渍好的料液放入马弗炉中, 从室温升至 900°C , 保温一定时间后立即将试样倒入到一定浓度的盐酸水溶液中, 用水洗涤至 pH 为 7 。再将洗涤好的试样 110°C 烘干 4 h , 静置冷却。最后将试样粉碎过 300 目筛, 得到活性炭粗品。上述粗品采用 Cellu. sep 透析袋, 在 pH 为 7.38 的去离子水中透析一周, 真空干燥后即得活性炭纯样, 并以为之碳源, 采用改进型 Hummers 法制备氧化石墨烯 200 mg 备用^[8]。

生物质源三维介孔石墨烯聚合物的制备: 取上一步制备的甘蔗渣 (或玉米秆、稻草) 源氧化石墨烯制成分散液 (1.0 mg/mL , 100 mL), 超声 1 h 后逐步滴加壳聚糖溶液 (80 mg 壳聚糖溶于 20 mL 5% 的醋酸后于 -20°C 静置一夜), 搅拌 10 h , 过滤, 60°C 下真空干燥 24 h 。所得中间体放入石英舟, 氩气保护下 150°C 热处理 45 min 。随后于 60°C 下真空干燥, 即得三维介孔石墨烯纳米复合材料 (3D-CSGR)。

1.4 金花茶优选及 SBSE 萃取工艺

金花茶叶优选、洗净、粉碎: 采摘春季新鲜的金花原叶按《中华人民共和国药典》(2010 年版) 要求优选。洗净干燥粉碎后, 取一定量粉碎样品, 过 120 目筛, 将过筛后的 0.7 g 粉末置于 8 mL 顶空瓶中, 然后采用无活性的不锈钢钩将涂有石墨烯涂层的搅拌棒 (SBSE, 预先涂布制备并保存于三次水中) 置于

距瓶底部约 $2/3$ 处, 最后用聚四氟乙烯胶垫瓶盖密封盖将顶空瓶密封, 75°C 温度下用小型磁力搅拌萃取 18 min 。金花茶花朵、花瓣或果实优选及 SBSE 萃取采用上述类似工艺。

1.5 金花茶挥发油类成分分析检测

顶空搅拌棒吸附萃取-气质联用 (HDSBSE-GC-MS) 分析过程如图 1 所示。

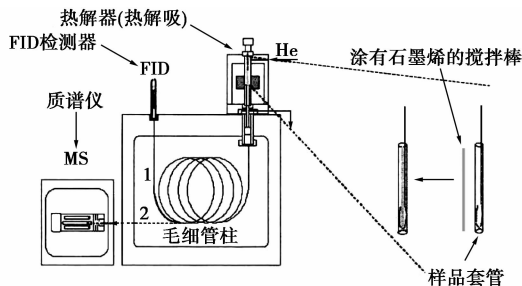


图 1 顶空搅拌棒吸附萃取-气质联用 (HDSBSE-GC-MS) 过程示意图

将涂布好石墨烯材料的 SBSE 棒放入样品套管中, 通过 Agilent CDS5200 裂解器进行热解吸, GC-MS 选用 Agilent 6890-5973 型气质联用色谱。程序升温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温 25°C 升温到 85°C , 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 180°C , 最后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 250°C (保持 5 min); 进样口和检测器 (FID) 温度均为 250°C ; 分流比: $30:1$; 柱流量: $1 \text{ mL}/\text{min}$, 载气为高纯氮气; 质谱条件: 高纯氮气, EI 离子源, 电离电压 70 eV ; 离子源温度: 250°C , 传输线温度: 250°C ; 扫描范围: $40 \sim 500 \text{ amu}$; 质谱标准库: Nist 谱图库。

2 结果与讨论

2.1 生物质源三维介孔石墨烯纳米材料合成与表征

三维介孔石墨烯纳米材料的电镜图及原子力图如图 2 所示。

(上接第 172 页)

参考文献

- [1] 付国秀, 牛勤学, 党小杰. EDTA 测定氧化锌浸出渣中铅含量 [J]. 冶金分析, 2014, 34(2): 70-73.
- [2] 曹宏杰, 张婵, 李文波. 高铅炉渣中铅的测定 [J]. 理化检验 (化学分册), 2013, 49(3): 324-325, 328.
- [3] 高风光. EDTA 滴定法快速测定铅基合金中铅 [J]. 理化检验 (化学分册), 2004, 40(5): 298-299.
- [4] 吕彦玲, 王冬珍. 硫酸盐沉淀分离法测定粗铅中的铅含量 [J].

甘肃冶金, 2007, 29(1): 73-74.

- [5] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [6] 石志圣, 周桂圆. EDTA 络合滴定快速测定矿石中的铅 [J]. 湖南有色金属, 1990, 6(6): 51-53.
- [7] 陈宙文. 快速络合滴定测定矿石中的铅 [J]. 湖南冶金, 1996, 3: 51-52.
- [8] 王铭, 李蓉, 毛禹平. 稀土铅中铅的络合滴定法测定 [J]. 云南冶金, 2002, 31(2): 61-62.
- [9] 田海燕, 刘云. EDTA 容量法测定铅渣水浸渣中铅含量 [J]. 云南冶金, 2011, 40(4): 63-65. ■