

EDTA 滴定法测定分银渣中的铅含量

郝璐^{1,2} 范丽新^{1,2}

(1. 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2. 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘要 采用氟化铵-盐酸-硝酸-高氯酸溶解样品, 加入氢溴酸除去样品中的砷、锑、锡等共存元素, 加入硫酸将样品中的铅转化为硫酸铅沉淀, 通过过滤与其它元素分离, 滴定前加入巯基乙酸掩蔽铋, 在乙酸-乙酸钠缓冲体系下, 以二甲酚橙为指示剂, 建立了采用 EDTA 络合滴定法测定分银渣中铅含量的方法。实验方法用于测定分银渣中的铅含量, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 0.32%~0.90%, 加标回收率为 100%~102%。能够满足日常测定需求。

关键词 滴定法; 分银渣; 铅

中图分类号: O655.2; TH744.11 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2019)03-0033-05

Determination of Lead Content in Silver Separating Residue by EDTA Titration Method

HAO Lu^{1,2}, FAN Lixin^{1,2}

(1. MTC Testing Technical CO., LTD., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Laboratory for Evaluation and Testing of Metallic Mineral Resources, Beijing 102628, China)

Abstract The sample was dissolved with ammonium fluoride-hydrochloric acid-nitric acid-perchloric acid. The coexisting elements such as arsenic, antimony and tin were separated by acid-hydrobromic acid. Then, the sulphuric acid was added to promote the formation of lead sulfate precipitation, which was separated with the other elements by filtration. Before titration, mercaptoacetic acid was added into solution to eliminate the influence of bismuth. In acetic acid-sodium acetate buffer solution, the determination method of lead content in silver separating residue by EDTA titration was established by using xylenol orange as an indicator. The proposed method was used for determination of lead content in silver separating residue. The results showed that the relative standard deviations (RSD, $n=11$) was between 0.32% and 0.90%. The recovery rate of the determination method was between 100% and 102%. The optimized operation process is simple and can meet the production requirements.

Keywords titration method; silver separating residue; lead.

前言

分银渣是阳极泥在分金、分银等步骤处理后所

留下来的成分复杂的残渣, 其中含有铅、铜、锑、铋、锌、锡、金、银等有色金属元素^[1]。在矿产资源日益紧张的今天, 分银渣作为一种二次资源, 其经济价值

收稿日期: 2018-12-21 修回日期: 2019-02-28

基金项目: 国家重点研发计划[国家重大科学仪器设备开发重点专项“工业过程在线分析检测仪器开发与应用”(2016YFF0102500)]

作者简介: 郝璐, 女, 助理工程师, 主要从事金属、矿石中无机元素的分析研究; E-mail: haolu602@163.com

本文引用格式: 郝璐, 范丽新. EDTA 滴定法测定分银渣中的铅含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 33-36.

HAO Lu, FAN Lixin. Determination of Lead Content in Silver Separating Residue by EDTA Titration Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 33-36.

和回收价值越来越高^[2]。分银渣的成分复杂,铈、铋等杂质含量高,而现有的铅含量测定方法流程复杂且难以有效去除这些杂质。因此,亟需建立一种适用于测定分银渣中铅含量的分析方法。

目前测定矿产品中高含量的铅,一般采用硝酸或盐酸-硝酸体系溶解样品,在硫酸介质中形成硫酸铅沉淀进而通过过滤与其它元素分离,之后采用 EDTA 滴定法测定铅含量^[3]。但在这个过程中分银渣中的铈、锡、铋等元素会发生水解,夹杂在硫酸铅沉淀中不易除去,影响铅含量的测定。以盐酸-硝酸-高氯酸体系溶解样品,并在高氯酸体系下加入氢溴酸,使氢溴酸与分银渣中的铈、锡、砷等元素生成易挥发的溴化物而消除这些元素的干扰。在硫酸体系下形成硫酸铅沉淀,经分离后,在缓冲溶液体系下用巯基乙酸掩蔽剂消除铋的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

氟化铵溶液(200 g/L)、酒石酸溶液(200 g/L)、甲基橙指示剂(0.5 g/L)、巯基乙酸溶液(1+99)。

铅标准溶液:称取 5.000 0 g 金属铅($w_{Pb} \geq 99.99\%$)置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 硝酸(1+1),低温溶解完全,煮沸赶尽氮的氧化物,取下冷却,用水移入 1 000 mL 容量瓶中并稀至刻度,混匀。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 值为 5.5~6.0):200 g 三水合乙酸钠溶于水中,加 18 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

EDTA 标准滴定溶液: $c(Na_2EDTA) \approx 0.010$ mol/L,称取 3.7 g 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$),加水微热溶解,冷却至室温,移入 10 L 试剂瓶中,用水稀释至 10 L,摇匀,放置 3 d 后标定。

EDTA 标准滴定溶液的标定:移取 15.00 mL 铅标准溶液于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫酸,加热至冒三氧化硫浓白烟,取下冷却。用水冲洗表面皿及杯壁,加水至 60 mL,加热煮至液体体积为 30 mL。按实验方法进行。平行标定四份,所得结果保留四位有效数字,其极差值不大于 0.010 mg/mL 时,取其平均值,否则重新标定。随同标定做空白实验。

1.2 实验方法

称取 0.20 g 试样(精确至 0.000 1 g)于 250 mL 烧杯中,加入 1~2 mL 氟化铵溶液(200 g/L),10 mL 盐酸,盖上表面皿,于低温处加热 3 min。冷却后加入 5 mL 硝酸,继续加热 3~5 min。冷却后加入 5 mL 高氯酸,低温缓慢加热至冒浓高氯酸烟,

取下冷却,加入 10 mL 氢溴酸,低温缓慢加热至冒浓高氯酸烟后取下冷却,加入 10 mL 硫酸,缓慢加热至冒三氧化硫浓白烟,取下冷却。用去离子水冲洗表面皿及杯壁,加去离子水至 60 mL,加入 3~5 mL 酒石酸(200 g/L),加热煮至液体体积为 30 mL,取下冷却至室温,放置 1 h 以上。用慢速定量滤纸过滤,用硫酸(2%)洗涤液洗涤烧杯和沉淀 6~7 次,水洗涤烧杯和沉淀 2 次。将滤纸连同沉淀一起移入原烧杯,加入 50 mL pH 值为 5.5~6.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,用电炉加热微沸 10 min,充分搅拌,取下冷却,用水冲洗杯壁至 100 mL。滴加 2 滴二甲酚橙指示剂,加入 1.5 mL 巯基乙酸溶液(1%),用 Na_2EDTA 标准滴定溶液滴定至紫红色变为亮黄色,此时即为终点。随同试样进行空白实验。

2 结果与讨论

2.1 分银渣主要成分

实验选取 4 个分银渣样品,分别称取 0.10 g 试样于 25 mL 刚玉坩埚中,碱熔酸化后转移至 100 mL 容量瓶中并稀释 10 倍。使用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)半定量法测定样品中含有的主要共存元素及其含量,测定结果如表 1 所示。

表 1 分银渣主要共存元素及其含量

Table 1 Main The main coexisting elements and their contents

in silver separating residue								/%
试样编号	As	Bi	Cu	Sb	Ba	Ca	Sn	Fe
1	2.93	1.10	57.51	4.79	0.17	2.52	3.25	1.04
2	1.13	8.96	27.64	6.67	0.11	5.82	1.04	1.21
3	2.04	4.13	19.30	10.29	0.08	5.06	2.02	1.08
4	3.29	1.27	9.81	24.54	0.04	3.07	3.05	0.81

通过对 ICP-AES 的测定结果进行分析发现,分银渣中主要含有铜、铈、铋、砷、锡、钙、钡、铁等共存元素。然而,在 EDTA 法测定铅含量过程中,铜和锌等元素在生成硫酸铅沉淀和过滤的过程中能够与铅有效地分离,而其中少量夹杂的铁元素可以通过加入抗坏血酸进行掩蔽。此外,低于 1% 的钡和 10% 左右的钙含量对铅含量的测定无影响^[3]。因此,用 EDTA 法测定分银渣的铅含量时需要消除砷、铋、铈、锡等主要共存元素的影响。

2.2 溶样方法

实验考察以下两种实验方法对杂质的去除效果。方法 1:试样经氟化铵、盐酸、硝酸、硫酸和高氯酸共同分解后,在硫酸体系下加入 10 mL 氢溴酸,再加热至冒三氧化硫浓白烟,取下冷却。冷却至室温后加入酒石酸溶液和水煮沸。方法 2:试样经氟化铵、盐酸、硝

酸和高氯酸共同分解后,在高氯酸体系下加入 10 mL 氢溴酸,再加硫酸加热至冒三氧化硫浓白烟,取下冷却。冷却至室温后加入酒石酸溶液和水煮沸。按表 2 分别称取 0.20 g 分银渣试样(精确至 0.000 1 g)置于 250 mL 烧杯中,然后采用以上两种方法对 4 个样品的铅含量进行测定,结果见表 2。

表 2 溶样方式的选择

Table 2 Sample dissolution methods				
样品编号	方法 1		方法 2	
1#	5.85	5.45	6.02	6.10
2#	13.11	13.50	13.86	13.84
3#	22.00	22.33	22.66	22.59
4#	31.03	30.67	31.20	31.20

实验方法 1 溶样得到的结果普遍偏低,这可能是由于在硫酸体系下,铅已经形成硫酸铅沉淀,而铋、铊水解后形成的胶状物会吸附在硫酸铅沉淀中,此时加入氢溴酸没能充分和夹杂在沉淀中的杂质发生反应,残留的杂质影响硫酸铅沉淀的分离和洗涤效果。而方法 2,在高氯酸体系下加入氢溴酸,氢溴酸能够充分和杂质反应生成溴化物,冒高氯酸烟时,形成的溴化物更容易随着高氯酸烟挥发除去。因此,实验选择方法 2 作为溶样方式。

表 3 铋的干扰及消除

Table 3 Effect of antimony on the determination of lead

Pb 量/mg	Sb 加入量/mg	Sb 质量分数/%	HBr 加入量/mL	测得 Pb 量/mg
75.00	0.00	0	0	74.99
75.00	5.00	6.25	0	74.89
75.00	10.00	11.76	0	74.86
75.00	15.00	16.67	0	74.73
75.00	75.00	50.00	0	74.30
75.00	75.00	50.00	10(硫酸体系下)	74.79
75.00	75.00	50.00	10(高氯酸体系下)	75.01

按表 4 分别移取 15 mL 铅标准溶液(5.0000 g/L),向其中加入一定量的金属铋,按照实验方法进行溶样。同时考察滴定时加入不同量的巯基乙酸对测定结果的影响,测定结果见表 4。

表 4 铋的干扰实验

Table 4 Effect of bismuth on the determination of lead

Pb 量/mg	Bi 加入量/mg	Bi 质量分数/%	巯基乙酸加入量/mL	Pb 测得量/mg
75.00	0.00	0.00	0.0	74.99
	1.00	1.32	0.0	75.90
	5.00	6.10	0.0	76.37
	10.00	11.76	0.0	77.11
	20.00	21.05	0.0	77.43
	20.00	21.05	0.5	75.74
	20.00	21.05	1.0	74.95
	20.00	21.05	2.0	75.02
	20.00	21.05	3.0	74.72

2.3 铋干扰的消除

一般分银渣中铋的质量分数为 0.1%~50%,而当铋的质量分数大于 0.5%时,就会水解产生乳白色浑浊物,影响铅含量测定的准确度。当铋的质量分数大于 2%时,由于浑浊物吸附杂质元素,影响铅元素的分离效果,使铅的测定结果偏低 0.1%~0.2%^[4]。按表 3 分别移取 7 份 15 mL 铅标准溶液(5.000 0 g/L),向其中加入一定量的金属铋,测定结果如表 3 所示。

实验结果表明:当铋元素存在时会使铅的测定值明显偏低。在硫酸体系下加入氢溴酸,其未能充分与杂质反应,结果仍然偏低。而在高氯酸体系下加入氢溴酸一次除铋能够达到很好的效果。

2.4 铊干扰的消除

分银渣含有的铊会在硫酸冒烟过程中生成大量的硫酸铊,而实验过程中加入去离子水后,硫酸铊会部分水解产生不溶于水的 Bi(OH)₃·Bi(OH)SO₄。该碱式盐和硫酸铅共沉淀,在滴定过程中铊会与 Na₂EDTA 标准滴定溶液络合,从而对铅含量的测定造成正干扰^[5]。

实验结果表明,当存在铊元素时会使铅的测定结果偏高。加入 1.0~2.0 mL 巯基乙酸,能够消除铊的干扰。而当巯基乙酸加入 3.0 mL 时,由于过多的巯基乙酸会络合铅,使得滴定终点不敏锐,导致测定结果偏低。因此在滴定时加入 1.5 mL 巯基乙酸溶液(1%),能够有效地消除铊对铅含量测定的影响。

2.5 陈化时间

硫酸铅的沉淀会直接影响铅与其它杂质元素的分离效果,因此选择合适的沉淀陈化时间以保证硫酸铅沉淀完全。分取四份 15 mL 铅标准溶液(5.000 0 g/L)置于 250 mL 烧杯中,按实验步骤进行操作,沉淀后分别放置 0.5、1.0、2.0、3.0 h,结果如表 5 所示。实验表明:当陈化时间为 0.5 h 时,测定结果明显偏低;陈化时间为 1.0~3.0 h 时,测定

结果变化不大。因此实验选择将硫酸铅沉淀放置 1.0 h 以上。

表 5 陈化时间实验
Table 5 Settling time test

Pb 量/mg	沉淀放置时间/h	测得 Pb 量/mg
75.00	0.5	74.84
	1.0	74.99
	2.0	74.97
	3.0	75.03

2.6 微沸时间

在将硫酸铅转化为乙酸铅的过程中,需要加热微沸以保证其转化完全。对合适的微沸时间进行考察,分取四份 15 mL 铅标准溶液(5.000 0 g/L),按实验步骤操作,在加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液后,按表 6 选择不同的微沸时间进行实验。实验表明:当微沸时间小于 10 min 时,测得铅含量结果偏低,可能由于时间过短硫酸铅还未全部转化为乙酸铅;微沸时间在 10~20 min 时,测定结果变化不大。实验最终选择微沸 10 min 作为实验条件。

表 6 微沸时间实验
Table 6 Faint boiling time test

Pb 量/mg	微沸时间/min	测得 Pb 量/mg
75.00	5	74.80
	10	74.98
	15	75.01
	20	74.97

2.7 杂质去除效果

按表 7 所示称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)的 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 试样,按照实验方法将试样经氟化铵、盐酸、硝酸和高氯酸共同分解后,在高氯酸体系下加入 5 mL 氢溴酸除去砷、锑、锡等元素,将溶液体积缩小至近干,转移至 100 mL 容量瓶中并稀释 10 倍,用 ICP-AES 测定其中的砷、锑、铋、锡等元素,并与原样品中的杂质含量进行比较,测定结果如表 7 所示。

实验表明,在高氯酸体系下加入氢溴酸能够有效去除砷、锑、锡等共存元素。与氢溴酸反应后,试样中砷和锡含量均低于 0.1%,锑的含量低于 0.5%,残留的少量锑可在后续步骤中与酒石酸反应进一步消除。

2.8 元素干扰实验

分取三份 15 mL 铅标准溶液(5.000 0 g/L),按表 8 所示分别加入一定量的 Cu、Sb、Bi、Sn、As,按实验步骤进行测定。从表 8 中的结果能够看出,该实验方法能够成功除去和分离上述元素,可以对分银渣中的铅含量进行准确的测定。

表 7 反应前后样品中杂质含量
Table 7 Impurity content of silver separating residue after reaction

杂质元素	试样编号	反应前试样中杂质含量/%	与 HBr 反应后的杂质余量/%
As	1 [#]	2.93	0.00
	2 [#]	1.13	0.00
	3 [#]	2.04	0.00
	4 [#]	3.29	0.00
Sb	1 [#]	4.79	0.33
	2 [#]	6.67	0.50
	3 [#]	10.29	0.46
	4 [#]	24.54	0.42
Sn	1 [#]	3.25	0.00
	2 [#]	1.04	0.01
	3 [#]	2.02	0.01
	4 [#]	3.05	0.01

表 8 综合元素干扰实验
Table 8 Element interference experiment

Pb 量/mg	共存元素加入量/mg					测定 Pb 量/mg
	Cu	Sb	Bi	Sn	As	
75.00	100.00	75.00	20.00	20.00	20.00	74.91
						74.99
						75.04

2.9 精密度实验

对实验选取的 4 个分银渣样品独立进行 11 次测定,测定结果如表 9 所示。从表 9 中能够看出本方法测定分银渣中铅含量的相对标准偏差为 0.32%~0.90%,能满足日常测定需求。

表 9 精密度实验
Table 9 The precision test(n=11) %

测定次数	样品编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
1	6.02	13.86	22.66	31.20	
2	6.10	13.83	22.59	31.20	
3	5.97	13.64	22.55	31.03	
4	5.95	13.81	22.57	31.00	
5	6.05	13.72	22.64	31.18	
铅含量	6	5.96	13.95	22.78	31.11
	7	6.05	13.88	22.49	31.13
	8	6.11	13.67	22.68	31.25
	9	6.00	13.88	22.57	31.02
	10	6.06	13.88	22.73	31.22
	11	6.09	13.83	22.57	31.34
平均值	6.03	13.81	22.62	31.15	
相对标准偏差	0.90	0.67	0.36	0.32	

2.10 加标回收实验

实验选取了 2[#]、3[#] 分银渣样品按实验方法进行铅的加标回收实验,结果如表 10 所示。从表中能够看出该方法的加标回收率为 100%~102%,能够满足日常测定要求。