

文章编号:1637-9981(2013)01-0064-03

铅铋合金中铅的测定

李沁, 赖心, 谢辉

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)分析测试中心, 广东 广州 510650

摘要:以 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 体系溶解铅铋合金, 柠檬酸钠为掩蔽剂, 采用硫酸铅沉淀法分离铅铋合金中的 Bi, Fe, Al, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Sb 及 Sn 等干扰元素. 在 $\text{pH}=5.5$ 的条件下, 采用 EDTA 络合滴定法测定铅铋合金中的 Pb 含量. 本法相对标准偏差(RSD) $0.23\%\sim 0.38\%$ ($n=7$), 回收率在 $98.83\%\sim 100.70\%$ 之间.

关键词:铅; 铅铋合金; 容量法

中图分类号: O657.15

文献标识码: A

含铅、铋的合金摩擦系数小, 有良好的韧性、导热性和耐蚀性, 是生产蓄电池极板、化工管道、电缆包皮的首选材料. 与纯铅相比, 铅铋合金的熔点低, 熔融状态下流动性好, 易于浇铸成型, 凝固后硬度大. 由于铅铋合金使用还原铅配制^[1], 合金的各项性能指标与其中铅的含量有很大关系, 而相关的铅的测定方法, 文献报道较少. 本文讨论了用硫酸-硫酸钾体系溶解样品, 以柠檬酸钠作为掩蔽剂, 采用硫酸铅沉淀法分离去除铋、铁、锌、锡、铜、铝、钴、镍、锰等元素的干扰, 在 $\text{pH}=5.5$ 的条件下, 采用 EDTA 滴定法测定合金中的铅含量.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

文中所用试剂均为分析纯, 实验用水为二级水.

硫酸钾(AR); 硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$); 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$); 无水乙醇(AR); 氨水(1+1); 硫酸洗液(2+98); 柠檬酸钠溶液: 10 g/L ; 金属铅: $w(\text{Pb})\geq 99.99\%$ (表面未氧化). 使用前将铅在硝酸(1+9)中浸泡 1 min 后取出, 用水洗净, 再用丙酮洗净, 在烘箱中于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 备用; 乙酸-乙酸铵缓冲溶液:

称取 90 g 乙酸铵, 加入 100 mL 冰乙酸, 稀释至 300 mL , $\text{pH}=5.5$; 抗坏血酸(AR); 甲基橙: 0.5 g/L (溶解 0.05 g 甲基橙于 100 mL 水中); 二甲酚橙: 1 g/L (溶解 0.1 g 二甲酚橙于 100 mL 水中).

EDTA 标准溶液: 称取 EDTA 8 g , 溶解于 1 L 二级水中.

准确称取 0.10000 g 金属铅于 250 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 硝酸(1+3), 盖上表面皿, 加热至溶解完全, 取下冷却. 用水吹洗表面皿及杯壁, 低温煮沸驱除氮的氧化物, 冷却. 加入 1 滴甲基橙, 用氨水调至黄色, 加入 40 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液, 冷却. 加入 2 滴二甲酚橙, 用 EDTA 标准液滴至亮黄. 按式(1)计算 EDTA 对铅的滴定度.

$$T = \frac{m \times 10^{-3}}{V} \quad (1)$$

式(1)中, T 为 EDTA 对铅的滴定度, mg/mL ; m 为金属铅的质量, g ; V 为标定时所用 EDTA 标准溶液的体积, mL .

1.2 样品处理

称取 0.2 g 铅铋合金(精确至 0.0001 g)于 250 mL 烧杯中, 加入 2 g 硫酸钾固体^[2], 40 mL 硫酸^[3], 盖上表面皿于电炉板上加热至样品溶解完全, 并冒浓硫酸烟 2 min (如残留有少许黑色漂浮物, 在冒浓硫

收稿日期: 2012-10-31

作者简介: 李沁(1976-), 女, 湖北武汉人, 助理工程师.

酸烟时沿烧杯壁缓慢滴加 2 滴硝酸,待黄色烟冒尽之后,再冒浓硫酸烟 2 min)^[4-5]. 取下冷却至室温. 用洗瓶沿烧杯壁少量多次吹水并不停摇匀,待试液不再剧烈放热后稀释至 50 mL,加入柠檬酸钠溶液 10 mL^[6-7],混匀,用无水乙醇稀释至 200 mL^[8]. 静置 4 h(或过夜).

1.3 实验方法

用慢速致密滤纸过滤硫酸铅沉淀,沉淀物用硫酸洗液洗涤 10 次. 将沉淀物连同滤纸转入原烧杯中,加入 50 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液,盖上表面皿于电炉板上加热至微沸,并保持 5 min,取下. 用二级水洗表面皿及杯壁,稀释至 100 mL,冷却至室温. 加入 0.2 g 抗坏血酸,搅拌溶解后,加入 2 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标准液滴定样液由酒红色变为亮黄色为终点.

按式(2)计算样品中铅的质量分数,

$$w(\text{Pb}) = \frac{T \times V \times 10^{-3}}{m} \times 100\%. \quad (2)$$

式(2)中, T 为 EDTA 对铅的滴定度, mg/mL; V 为滴定时所用 EDTA 标准溶液的体积, mL; m 为试样的质量, g.

2 结果与讨论

2.1 沉淀酸度的选择

Pb 能溶解于热的浓 H_2SO_4 中, PbSO_4 也能溶于热的 $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4) > 72\%$ 的浓 H_2SO_4 中^[3]. Pb 和 PbSO_4 溶于热的浓 H_2SO_4 中均生成 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$.

PbSO_4 在水中的溶解度较大, 20℃ 时, 100 mL 水中能溶解 4.6 mg 的 PbSO_4 ^[9]. 但在稀硫酸中, 由于同离子效应, 其溶解度大大降低. 通过 AAS 法测定滤液中 Pb^{2+} 的浓度, 得出, 当 $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 15%~30% 时, 滤液中 Pb^{2+} 的浓度最低, 此时 PbSO_4 的沉淀率最高($\geq 99\%$), 因此, 本文选用的沉淀酸度为 $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$.

2.2 沉淀环境的选取

常温下, PbSO_4 不溶于乙醇, 为了提高 PbSO_4 的沉淀速度和沉淀率, 采用了 60% 的乙醇环境. 由于在纯乙醇的条件下, 柠檬酸钠不能对 Bi^{3+} 进行有效掩蔽, 因此, 在处理样品的烧杯中先加水至 50 mL, 再加入 10 mL 柠檬酸钠溶液混匀, 最后加无水乙醇至 200 mL.

2.3 硫酸铅溶剂的选取

硫酸铅易溶于多种有机铵盐的溶液中. 浓的乙酸铵、酒石酸铵溶液都是硫酸铅的良好溶剂, 溶解后可生成 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 和 $[\text{Pb}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NH}_4)]$. 由于本实验选取在 $\text{pH} = 5.5$ 的条件下进行滴定, 故采用乙酸-乙酸铵缓冲溶液作为溶剂, 生成微电离的 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

2.4 沉淀时间的影响

分别在沉淀 1 h, 2 h, 3 h, 4 h 及 5 h 后过滤, 采用 AAS 法测定滤液中 Pb^{2+} 的浓度, 结果表明, 当沉淀时间达到 4 h 后, 滤液中 Pb^{2+} 的浓度基本不变, 且达到最低值, 即此时的沉淀达到了稳定.

2.5 共存离子的影响及消除

铁、铝、铜、锌、钴、镍、锰、铋、锡、铟等元素在 $\text{pH} = 5.5$ 的条件下能被 EDTA 络合而干扰测定. 本法利用硫酸铅沉淀将铅与铁、铝、铜、锌、钴、镍、锰、铋、锡等元素分离. 由于在稀硫酸溶液中, Bi^{3+} 能部分水解生成碱式硫酸铋而与硫酸铅一起沉淀, 而碱式硫酸铋可溶解于柠檬酸钠溶液中, 故加入 10 mL 柠檬酸钠可消除 Bi^{3+} 的影响. 另外, 在硫酸铅沉淀中还有可能夹杂少量的 Fe^{3+} , 由于 Fe^{3+} 对二甲酚橙指示剂有很强的封闭作用, 可在滴定前加入 0.1 g 抗坏血酸还原 Fe^{3+} 以消除其影响.

2.6 掩蔽剂的用量

为了减少硫酸铅沉淀中夹杂的 Fe^{3+} 和共沉淀的碱式碳酸铋对测定的干扰, 加入了柠檬酸钠. 若柠檬酸钠的用量过多, 会生成柠檬酸铅, 使 PbSO_4 沉淀量减少, 造成铅的损失. 实验证明, 当柠檬酸钠用量超过 1 g 时, 就会造成 PbSO_4 沉淀率的下降. 由于此铅铋合金中 Fe^{3+} 和 Bi^{3+} 的含量均不高, 故在溶液中只需加入 10 mL 柠檬酸钠溶液即可对其进行掩蔽.

3 样品分析

3.1 精密度实验

准确称取 0.2000 g 由客户提供的 $w(\text{Pb})$ 分别为 28.02%(1号), 33.78%(2号)和 38.58%(3号)的铅铋合金样品, 按实验方法独立进行 7 次铅含量的测定, 结果列于表 1.

表1 铅含量的测定结果
Table 1 Results of Pb

样品编号	本法测定值 $w(\text{Pb})/\%$	平均值 $w(\text{Pb})/\%$	标准偏差	相对标准偏差/ $\%$
1号	27.80,28.10,28.00,28.05,27.96,27.96,27.90	27.96	0.10	0.36
2号	33.90,33.58,33.69,33.84,33.75,33.62,33.58	33.70	0.13	0.38
3号	38.70,38.58,38.50,38.66,38.48,38.55,38.68	38.59	0.09	0.23

由表1可见,当 $n=7$ 时,采用本法测定的铅含量的标准偏差为 0.09~0.13,相对标准偏差为 0.23%~0.36%,能很好地满足日常分析检测的需要.

3.2 回收率实验

准确称取 $w(\text{Pb})=33.78\%$ 的铅锑合金样品 0.2000 g,按实验方法采用标准加入法测定样品中 Pb 的含量,回收率试验结果列于表 2.

表2 回收率试验结果
Table 2 Test results for recovery

序号	样品本底值 /mg	标准加入量 /mg	测定总值 /mg	回收率 /%
1	67.56	20.00	87.70	100.70
2	67.56	40.00	107.15	98.98
3	67.56	60.00	126.86	98.83

对 $w(\text{Pb})=33.78\%$ 的铅锑合金样品进行的回收率实验的结果表明,回收率在 98.83%~100.70 之间,该方法准确可靠,能很好地满足日常分析检测的需要.

4 结 论

采用硫酸-硫酸钾体系溶解铅锑合金样品,以柠檬酸钠作为掩蔽剂,硫酸铅沉淀法分离其它杂质元素,在 $\text{pH}=5.5$ 的条件下,采用 EDTA 络合滴定法

测定铅锑合金中铅的含量. 本法相对标准偏差 (RSD) 为 0.23%~0.38% ($n=7$),回收率在 98.83%~100.70%之间. 在实际分析过程中该方法操作简便,分离完全,终点明显,能很好地满足日常分析检测的需要.

参考文献:

[1] 佟永顺,张克,崔华. 废铅蓄电池及废料回收铅的生产实践[J]. 蓄电池,2011,48(4):167.
[2] 国家质量技术监督局. GB/T15925-1995 锑矿石化学分析方法 硫酸锑容量法测定锑量[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
[3] 江西省冶金研究所. 钨矿石中钨及其伴生元素的分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1960:252,245.
[4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T8152.1-2006 铅精矿化学分析方法 铅量的测定 酸溶解-EDTA 滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
[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,2007:216.
[6] 罗佩珍. 应用柠檬酸钠掩蔽铁离子测定矿石中的铅量[J]. 计量标准与质量,2002,24(1):39-41.
[7] 罗佩珍. EDTA 容量法测定矿石中铅量时铁的干扰及消除[J]. 有色金属分析通讯,2002,3:8-11.
[8] 李援民. 火焰原子吸收法测定高含量铅[J]. 河南化工,2009,27(9):44.
[9] 李连仲. 岩石矿物分析第一分册[M]. 3版. 北京:地质出版社,1991:422.

Determination of plumbum in lead-antimony alloy

LI Qin, LAI Xin, XIE Hui

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: The lead-antimony alloy could be dissolved by sulphuric acid-potassium sulfate mixed solution. Using sodium citrate as a masking agent, the lead sulfate could separate interference elements of Sb, Fe, Zn, Sn, Cu, Al, Co, Ni, Mn,ect. At pH of 5.5, Pb could be quantitatively analyzed by EDTA complex formation titration. The relative standard deviation is 0.23%—0.38% ($n=7$), and the test for recovery rates ranges from 98.83%—100.70%.

Key words: plumbum; lead-antimony alloy; volumetric method