

EDTA 滴定法测定铜冶炼烟尘中的铅含量

曾 静 熊梅瑜 魏 文 (大冶有色设计研究院有限公司, 湖北 黄石 435005)

冯朝军 (湖北省地质局第一地质大队实验室, 湖北 黄石 435100)

摘 要: 本文确定了铜冶炼烟尘中铅量的测定方法, 用氟化氢铵、盐酸、硝酸和硫酸溶解, 用氢溴酸除去砷、锑、锡, 再用硫酸沉淀铅与其他干扰元素分离, 以二甲酚橙做指示剂, 用 Na_2EDTA 标准滴定溶液滴定试液中铅含量。该方法的相对标准偏差在 0.32%~1.75%, 加标回收率在 98.2%~100.4%, 完全满足铜冶炼烟尘中铅的分析要求, 也可作为类似物料中铅分析方法的参考。

关键词: 铜冶炼烟尘; EDTA 滴定法; 铅

0 引言

目前, 铜冶炼烟尘中铅的测定没有相应的国家或行业标准分析方法。目前铅的检测方法主要有: 原子吸收光谱法 (AAS)^[1]、原子荧光法 (AFS)^[2]、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)^[3-4]、EDTA 滴定法^[5]、X 射线荧光光谱法 (XRF)^[6] 等。

根据国内企业生产情况统计, 铜冶炼烟尘铅含量一般在 0.5%~52% 之间。其中杂质元素砷、锑、锡都会影响铅量的准确测定, 探究硫酸铅分离-EDTA 滴定法测定铜冶炼烟尘中 5.0%~52% 范围内的铅, 实验结果表明, 方法准确度高, 精密度好, 完全能满足铅冶炼烟尘生产控制分析的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

抗坏血酸、氟化氢铵、盐酸、硝酸、氢溴酸、无水乙醇、硫酸 (1+1)、硫酸 (1+24)、硫酸 (1+49)、硝硫混酸 (7+3)、硝酸 (1+1)、酒石酸溶液 (200g/L)、硫氰酸钾溶液 (50g/L)、乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH5.5)、巯基乙酸溶液 (1+99) (现配现用)、二甲酚橙溶液 (5g/L)。

乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA) 标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) \approx 0.015\text{mol/L}$] 的配制和标定按以下步骤进行:

1.1.1 配制

称取 5.60g 乙二胺四乙酸二钠于 500mL 烧杯中, 加入 50mL 热水溶解, 冷至室温, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 放置三天后标定。

1.1.2 标定

移取四份 25.00mL 铅标准贮存溶液, 分别置于 500mL 三角烧杯中, 加 50mL 水和 2 滴二甲酚橙溶液, 用氨水 (1+1) 中和至微红色, 加入 50mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液, 滴定至溶液由红色转变为亮黄色, 即为终点。

铅标准贮存溶液: 称取 1.0000g 金属铅 ($W_{\text{Pb}} \geq 99.99\%$) 于 250mL 烧杯中, 加入 20mL 硝酸 (1+4), 盖上表面皿, 置于电热板上, 低温加热溶解至完全, 煮沸驱除氮

氧化物, 取下, 冷至室温。移入 500mL 容量瓶中, 加入 10mL 硝酸, 以水稀释至刻度, 混匀, 此溶液 1mL 含 2mg 铅。

1.2 实验方法

称取 0.2~0.3g 试料置于 250mL 的烧杯中, 用 5mL 水润湿, 加入 0.2g 氟化氢铵和 10mL 盐酸, 低温加热 3min~5min。加入 5mL 硝酸, 继续加热, 加入 10mL 硫酸, 于电热板上继续高温加热至冒浓白烟至试液体积约 5mL 左右, 小心加入 5mL 水和 5mL 氢溴酸, 摇匀, 低温加热至冒浓白烟, 取下, 冷却。加入 10mL 硫酸 (1+1) 和 5mL 氢溴酸, 摇匀, 再次低温加热至冒浓白烟 1min~2min, 取下, 冷却。沿杯壁加入 10mL 酒石酸溶液和 50mL 硫酸 (1+24), 煮沸 3min~5min, 使可溶性盐类溶解, 取下, 冷却, 加入 10mL 无水乙醇, 摇匀, 静置 1h。用慢速定量滤纸用倾泻法, 用硫酸洗涤烧杯 2 次和沉淀数次, 直至用硫氰酸钾溶液检查滤液无红色出现为止, 将滤纸放入原烧杯中, 加入 50mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 盖上表面皿低温煮沸 3min~5min, 待硫酸铅完全溶解后, 取下。洗涤表面皿及杯壁, 用水稀释溶液体积至 100mL 左右, 冷却。加入 0.1g 抗坏血酸和 2 滴二甲酚橙溶液, 搅匀, 边搅拌边加入 1mL~2mL 巯基乙酸溶液, 立即用乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA) 标准滴定溶液滴定溶液由红色转变为亮黄色即为终点。

2 结果与讨论

2.1 砷、锑、锡元素对测定铅含量的干扰试验

取一定体积的铅标准贮存溶液于一组 250mL 烧杯中, 分别加入一定量的砷、锑、锡, 调节 pH 值, 直接进行滴定, 通过实验, 在滴定时加入一定量的 As、Sb, 当 As、Sb 含量高时, 对滴定结果影响不大, 但滴定时终点变色后又返回红色。Sn 含量高时, 滴定终点酒红色变为黄色, 亮黄色终点不明显, 滴定结果偏高。但实际情况, 高含量 As、Sb、Sn 在实际溶样过程中易发生水解, 是否对实验产生影响, 进一步进行了实验, 测定结果见表 1。

表1 As、Sb、Sn 的干扰试验 (n=3)

Pb 量 (mg)	加入的干扰元素及量	测得铅量
15.00	As15mg	14.99
15.00	As50mg	14.84
15.00	As100mg	14.66
15.00	Sb15mg	14.70
15.00	Sb50mg	14.55
15.00	Sn20mg	15.27

由于铅冶炼原料中一般会伴生砷、锑、锡等元素，而锑元素在低酸度下易水解，夹杂于硫酸铅沉淀中，砷、锑的质量分数大于 0.5% 时，会对铅产生干扰。锑在溶液中产生乳白色浑浊物，特别是质量分数达到 2% 以上时，由于浑浊物对杂质元素的吸附导致沉淀洗涤效果差，且滴定时终点变色后又返回红色，多数情况结果偏低，而锡易水解，夹杂在硫酸铅沉淀中不易除去，部分锡和硫酸铅会一起存在于滴定缓冲体系中参与反应，使测定结果偏高。

因此排除干扰的方法是：在硫酸冒烟后，分 2~3 次加入氢溴酸，冒烟挥发除去砷、锑。并适当增加沉淀硫酸铅的酸度。

2.2 其余元素的混合干扰试验

根据前期对国内铜冶炼企业烟尘的调研，烟尘中主要存在的元素为 Cu、Zn、Mg、Ca、Cd 等，分取一定体积铅标准贮存溶液于一组 250mL 烧杯中，分别加入上述元素的最大量，按试验方法进行测定，测定结果见表 2。

表2 其余主要元素的混合干扰试验 (n=3)

Pb 量 (mg)	加入的干扰元素及量	测得铅量
15.00	Zn50mg、Cu100mg、MgO10mg Al5mg、CaO20mg、Cd35mg、Ni2mg、 Si2mg、Te0.5mg、Au0.2mg、Ag0.2m、Sc1mg	14.92

由表 2 可见，按本试验方法进行，上述元素均不干扰测定。

2.3 精密度实验

表3 精密度实验

样品名称	铅测定值	平均值 /%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%
YH-1	5.79、5.95、5.70、5.74、 5.69、5.89、5.76、5.81、 5.96、5.94、5.90	5.83	0.10	1.75

YH-3	33.12、33.34、33.30、 33.24、33.23、33.19、 33.30、33.35、33.27、 33.13、33.50	33.27	0.11	0.32
------	---	-------	------	------

选取 2 个铜冶炼烟尘试样，按实验方法进行 11 次独立测定，结果见表 3。由表 3 可知，试样的相对标准偏差在 0.32%~1.75%，方法精密度较好。

2.4 加标回收实验

选取 2 个铜冶炼烟尘试样，按实验方法的分析步骤进行铅的加标回收实验，结果见表 4，由表 4 可以得到加标回收率在 98.2%~100.4%，满足方法准确度要求。

表4 加标回收实验

样品编号	样品含铅量 /mg	加入铅量 /mg	测得铅量 /mg	回收率 /%
YH-1	17.40	10.00	27.22	98.2
	17.38	20.00	37.45	100.4
YH-2	40.18	20.00	60.08	99.5
	40.25	40.00	80.23	99.9

3 结语

采用酸溶，氢溴酸除去砷、锑、锡杂质元素，硫酸铅分离-EDTA 滴定法测定铜冶炼烟尘中铅量，该方法准确度和精密度较好，完全满足铜冶炼生产控制检测的要求，同时可为复杂物料中高含量铅的测定提供方法参考。

参考文献：

- [1] 黄俭惠，卢汉堤. 火焰原子吸收光谱法测定高锑烟尘中的银、铅、镉 [J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4): 28-31.
- [2] 陈惠娟，吴秀玲，刘娜娜等. 原子荧光光谱法测定土壤中的总铅 [J]. 宁夏农林科技, 2018, 59(1): 28-29.
- [3] 邵从和. ICP-AES 测定铜烟灰中 Zn、Cu、Bi、In、Sn、Pb [J]. 铜业工程, 2016, 137(1): 90-94.
- [4] 陈娜，任楠. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中重金属 [J]. 云南地质, 2019, 38(1): 141-144.
- [5] 李先和，万双. 硫酸铅分离-EDTA 滴定法测定铜闪冶炼烟尘中的铅 [J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 15-19.
- [6] 万双，李先和，赵九柯. X 射线荧光光谱法快速测定黑铜中的铜、砷、锑、秘、铅、镍、锌和锡 [J]. 化学分析计量, 2017, 26(5): 93-96.

作者简介：

曾静 (1982-)，女，硕士研究生，高级工程师，长期从事岩石矿物分析测试工作。