

文章编号: 0254-5357(2007)05-0421-02

铅电解原料工业硅氟酸中硫酸根的快速测定

肖晓辉

(湖南株洲冶炼集团质量保证部, 湖南 株洲 412004)

摘要:用硝酸钾溶液沉淀硅氟酸根离子,分离大量的基体,滤液与氯化钡在保护剂的作用下,形成硫酸钡悬浊液,用分光光度计于波长440 nm处测定其吸光度。方法的表现摩尔吸光系数为 $1.7 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,测定范围为0.04~0.48 g/L。应用于铅电解原料工业硅氟酸中硫酸根的测定,结果与重量法基本一致,7次测定的相对标准偏差小于7%,加标回收率为97.5%~101.7%。

关键词:硫酸根;光电比浊法;工业硅氟酸;硝酸钾;氯化钡

中图分类号: O613.51; O652.61 **文献标识码:** B

Rapid Determination of Sulfate Ion in Industrial Fluorosilicic Acid as Raw Materials in Lead Electrolysis

XIAO Xiao-hui

(Department of Quality Assurance, Zhuzhou Smelter Group Co. Ltd., Zhuzhou 412004, China)

Abstract: Potassium nitrate is used to precipitate fluorosilicic acid anion and separate the main matrix. Then the filtrate reacts with barium chloride to form turbid-suspending solution of barium sulfate with presence of protecting agent. The absorbency of the turbid-suspending solution is measured with spectrophotometer at the wavelength of 440 nm. The apparent molar absorptivity for sulfate ion is $1.7 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ with determination range of 0.04~0.48 g/L. The method has been applied to the determination of sulfate ion in industrial fluoro silicic acid as raw materials in lead electrolysis and the results are in agreement with those from the gravimetric method with the precision of less than 7% RSD ($n=7$) and the recovery of 97.5%~101.7%.

Key words: sulfate ion; photoelectric turbidimetry; industrial fluorosilicic acid; potassium nitrate; barium chloride

工业硅氟酸(简称新酸)是作为铅电解时溶解粗铅所用的溶解试剂,其中的硫酸根与铅离子生成硫酸铅沉淀不被溶解,降低了电解液中铅的浓度。因此,工业硅氟酸中硫酸根的含量直接关系到铅电解溶液的质量和电铅的产量,以及电解时可能产生的堵槽问题。及时、准确地提供硫酸根含量的数据,可以为生产提供操作性的指导,以便采取相应的措施。测定硫酸根的方法有重量法、滴定法、比浊法、光度法、离子色谱法等^[1-8]。重量法测定硫酸根手续繁琐,离子色谱法又需要设备。文献[1-2]介绍的比浊法多用于测定水样中的硫酸根,基体简单、干扰少。本文用比浊法测定铅电解原料工业硅氟酸中硫酸根,以硝酸钾沉淀硅氟酸根离子,分离出大量基体,滤液与氯化钡形成硫酸钡悬浊液,用分光光度计于波长440 nm处测定其吸光度,通过计算求得硫酸根的含量。方法简便快速,结果可靠。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

721型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); WFX-1C型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂)。

硫酸根标准储备液:称取经105℃烘烤2 h、干燥器中冷却至室温的优级纯 K_2SO_4 7.2550 g,溶于水,定容在1000 mL容量瓶中,摇匀。此溶液含4 g/L SO_4^{2-} 。

硫酸根标准溶液:用硫酸根标准储备液,逐级稀释,配制20 mg/L的 SO_4^{2-} 标准溶液。

保护剂:无水乙醇-丙三醇,以体积比5:1配制。

饱和 KNO_3 溶液,50 g/L BaCl_2 溶液,50 g/L NaAc溶液,8 mol/L HNO_3 。

1.2 实验方法

移取20 mg/L SO_4^{2-} 标准溶液5.00 mL于25 mL容量瓶中,加入8 mol/L HNO_3 2.0 mL、50 g/L NaAc溶液5.0 mL、保护剂2.0 mL、50 g/L BaCl_2 溶液2.0 mL(每加入一种试剂均需要摇匀),以水定容,混匀。放置10 min。

倒出部分试液于3 cm吸收池中,以试样空白为参比,于721分光光度计在波长440 nm处测定其吸光度(比浊)。

2 结果与讨论

2.1 硝酸钾沉淀硅氟酸

在酸性溶液中,有大量钾盐存在时,硅氟酸可生成硅氟

收稿日期:2006-08-31;修订日期:2007-07-04

作者简介:肖晓辉(1968-),男,湖南株洲市人,工程师,从事分析检测工作。E-mail: xiaoxiaohui1127@163.com。

酸钾沉淀,借此分离大量的基体。一般情况下,硅氟酸含量 $\leq 30\%$ 。实验表明,在5 mL 硅氟酸溶液中加入10~20 mL 饱和 KNO_3 溶液,原子吸收分光光度法测定其滤液中不含 K^+ ,在滤液(沉淀干过滤且不进行洗涤)中再次加入5 mL 饱和 KNO_3 溶液,又有沉淀出现;在5 mL 硅氟酸溶液中加入30 mL 饱和 KNO_3 溶液,原子吸收分光光度法测定滤液中 K^+ 的含量有0.5~2.0 g/L,重新加入0.5 mL 硅氟酸又有沉淀出现,说明此时硅氟酸已经分离完全。本实验选择饱和 KNO_3 溶液的用量为35 mL,以确保基体完全分离。

2.2 试剂用量的选择

实验表明8 mol/L HNO_3 加入体积为1.0~9.0 mL,50 g/L NaAc 溶液用量为3~9 mL,保护剂用量为1.5~3.5 mL,50 g/L BaCl_2 溶液用量为1.5~4.0 mL时,测定的吸光度保持稳定。本实验选取8 mol/L HNO_3 用量2.0 mL、50 g/L NaAc 溶液用量5 mL、保护剂无水乙醇-丙三醇用量2.0 mL、50 g/L BaCl_2 溶液2.0 mL。

2.3 保护剂和稳定时间

实验表明,不加入保护剂,测定 BaSO_4 的吸光度需要放置20 min以上才能稳定,加入保护剂后,只需要放置5 min吸光度就能达到稳定。试液若放置时间太长, BaSO_4 晶体下沉太久会与瓶底黏结,不容易摇动起来,测定结果严重偏低(测定前,要将试液摇动数下,混匀后测定)。本实验选取显色稳定时间为10 min后开始测定。

2.4 共存元素的影响

硅氟酸中常见的共存离子有 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Pb^{2+} 等。沉淀滤液中含有大量的 K^+ 、 NO_3^- 。

由于硅氟酸中 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 含量较低,不会引起同离子效应或盐效应,因而不影响 SO_4^{2-} 的测定。

CO_3^{2-} 的存在会严重干扰 SO_4^{2-} 的测定,加入 HNO_3 可以破坏其与 Ba^{2+} 生成的 BaCO_3 沉淀而消除其干扰。

Pb^{2+} 的存在可以使产品质量得以提高,但在分析 SO_4^{2-} 时,由于 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} 一起形成共晶沉淀而严重干扰测定,可加入 NaAc 予以消除。

实验表明,在25 mL 试液中含有0.05 mg Fe^{2+} 、0.05 mg Al^{3+} 、0.5 mg Cl^- 、5 mg F^- 、0.6 g K^+ 、10 g NO_3^- 、5 mg Pb^{2+} 、0.5 mg CO_3^{2-} 不影响 SO_4^{2-} 的测定。

2.5 线性范围

分别移取含 SO_4^{2-} 0、20、40、60、80、100、120 μg 的标准溶液于25 mL容量瓶中,加入2.0 mL 8 mol/L HNO_3 ,以下操作按实验方法进行。以 SO_4^{2-} 的含量为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。在25 mL 体积中, SO_4^{2-} 含量为0~120 μg ,线性关系良好,表观摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.7 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.6 精密度和准确度

取两个试样,按照实验方法独立地平行测定7次,考核其精密度(RSD)。表1结果表明,该分析方法的RSD小于7%。用该法测定 SO_4^{2-} 与重量法测定结果进行对照,其相对误差小于 $\pm 5\%$,完全能满足生产要求。

2.7 回收率

以贵溪新酸92401为样本(测定值为25.84 μg)取三份试样,分别加入50、80、100 μg SO_4^{2-} ,测定值(μg)分别为74.59、107.16、123.30,计算其回收率为97.5%~101.7%。

表1 精密度试验及分析结果对照

Table 1 Precision test of the method and comparison of analytical results

样品及 编号	$u(\text{SO}_4^{2-})/\%$					RSD/%	相对误差/%	
	重量法	本法分次测定值			平均值			
贵溪新酸 92401	0.090	0.086	0.091	0.076	0.081	0.083	6.60	-4.44
株化新酸 92613	0.116	0.116	0.104	0.107	0.121	0.113	5.50	-3.45
浏阳新酸 92509	0.047	0.052	0.052	0.044	0.047	0.049	6.66	4.26

3 样品分析

3.1 分析步骤

移取5.00 mL 试样于300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入饱和 KNO_3 溶液35 mL,轻轻摇动,放置10~15 min。以中速滤纸过滤,滤液以100 mL 容量瓶承接,以饱和 KNO_3 溶液洗涤烧杯2次,沉淀3次,以水定容,摇匀。

分取上述溶液5.00~10.00 mL于25 mL 容量瓶中,加入2.0 mL 8 mol/L HNO_3 、5.0 mL 50 g/L NaAc 溶液、2.0 mL 保护剂、2.0 mL 50 g/L BaCl_2 溶液(每加入一种试剂均需要摇匀),以水定容,混匀。放置10 min。

倒出部分试液于3 cm 吸收池中,以随同试样空白溶液为参比,于721型分光光度计在波长440 nm处测定吸光度(比浊)。从工作曲线上查出相应的 SO_4^{2-} 量。

3.2 分析结果的表述

按下式计算工业硅氟酸中 SO_4^{2-} 的含量:

$$u(\text{SO}_4^{2-}) = m_1 \times V_0 \times 10^{-6} \times 100 / (V_2 \times \rho \times V_1)$$

式中 m_1 —自工作曲线上查得的硫酸根量(μg); V_0 —试样定容的体积(mL); V_2 —移取试样的体积(mL); ρ —试样的密度(g/mL); V_1 —分取试样的体积(mL)。

4 结语

以硝酸钾沉淀硅氟酸,分离出大量基体,于滤液中用氯化钡与硫酸根形成硫酸钡悬浊液来测定铅电解原料工业硅氟酸中硫酸根的含量,方法简便快捷,结果准确可靠,多年来应用于生产实践,证明了该法具有较强的实用性。

5 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析[M]. 2版. 北京:地质出版社,1974:872-875.
- [2] 宋金如,刘淑娟,朱露萍. 测定水中硫酸根方法的概述[J]. 华东地质学院学报,2002,25(2):154-158.
- [3] 孙怀文,孙本良. 水样中比浊法测定硫酸根方法的改进[J]. 理化检验:化学分册,2001,37(4):179-181.
- [4] 王瑞斌. 高岭土中全硫量快速测定方法[J]. 岩矿测试,2006,25(1):82-84.
- [5] 邹家庆,刘宝春,栾丽娜,等. 水样中硫酸根离子的测定方法[J]. 南京化工大学学报,1996,18(A01):89-92.
- [6] 刘长风,刘学贵,宁志高,等. 硫酸钡比浊法测定镍基高温合金热腐蚀产物中硫酸根[J]. 冶金分析,2006,26(1):77-78.
- [7] 陆克平. 过氧化氢中微量氯离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根的同时测定[J]. 理化检验:化学分册,2005,41(3):177-179,182.
- [8] 肖庆国,冯哲圣,杨邦朝,等. 离子色谱法测定化成箔中微量硫酸根含量[J]. 电子元件与材料,2003,22(8):20-22.