

Determination of Lead Oxide in Lead Fluoride

O.V. Gayduk*

State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine, Lenin 60, Ave., Kharkov 61001, Ukraine, *e-mail: gayduk@isc.kharkov.com

Received: November 12, 2014; Accepted: December 25, 2014

The possibility of use of acetylacetone to selective separation the lead(II) oxide from lead(II) fluoride was investigated. Were proposed to use mixture of acetone, acetylacetone and Triton X-100 for dissolving PbO. Were chosen the optimum concentration of the reactants and selective dissolution conditions allowing quantitatively retrieve lead(II) oxide at minimum solubility of lead(II) fluoride. A complexometric techniques for determining 0.3–3% PbO in the mixture with PbF₂ were developed.

Keywords: lead(II) oxide, lead(II) fluoride, acetylacetone, triton X-100, selective dissolution

Селективное определение оксида свинца (II) в смеси со фторидом свинца (II)

О.В. Гайдук*

НТК "Институт монокристаллов" Национальной академии наук Украины, просп. Ленина, 60, г. Харьков, Украина, *e-mail: gayduk@isc.kharkov.com

Поступила: 12 ноября 2014 г; Принята в печать: 25 декабря 2014 г

Изучена возможность использования ацетилацетона для селективного отделения оксида свинца (II) от фторида свинца (II). Предложено использовать для растворения PbO смесь ацетона, ацетилацетона и тритона X-100. Выбраны оптимальные концентрации реагентов и условия избирательного растворения, позволяющие количественно извлечь оксид свинца (II) при минимальной растворимости фторида свинца. Разработана комплексонометрическая методика определения 0.3–3% PbO в смеси с PbF₂.

Ключевые слова: оксид свинца (II), фторид свинца (II), ацетилацетон, тритон X-100, селективное растворение

Селективное растворение окисленных форм свинца наиболее часто используется при фазовом анализе руд цветных металлов и продуктов цветной и черной металлургии. Филиппова Н.А. и Коростелева В.А. разработали способ извлечения оксида свинца из руд с применением гликокола (аминоуксусной кислоты) в качестве селективного растворителя. Полное растворение достигается при перемешивании с 3%-ным раствором гликокола в течение 2 ч [1]. Хорошим растворителем массивного (ромбической модификации PbO желтого цвета) является 15%-ный раствор ацетата аммония при температуре кипения [2]. Авторы [3] для растворения оксида свинца при фазовом химическом анализе продуктов цветной и черной металлургии исходную пробу обрабатывают смесью аминоуксусной кислоты и глюкозы в соотношении 1:20. В работах [4, 5] в качестве растворителя используют смесь, содержащую 0.3–0.4%-ный раствор уксусной кислоты и 18–27%-ный раствор глюкозы при кипячении в течение 15 мин.

Растворимость в воде при 20 °С фторида свинца (0.66 г/л) значительно превышает растворимость оксида (0.017 г/л для α -PbO и 0.023 г/л для β -PbO) [6]. Поэтому водные растворы не

подходят для селективного отделения оксида свинца от его фторида. Кроме того, растворимость всех галогенидов свинца быстро увеличивается с повышением температуры [7], поэтому нагревание при растворении совершенно недопустимо.

Целью данной работы – подобрать избирательный растворитель, позволяющий количественно отделить оксид свинца (II) от фторида свинца (II) и определить его содержание в смеси.

Материалы и методика исследований

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. Использовали PbF₂ х.ч. по ТУ 6-09-01-171-83 и β -PbO желтого цвета, высушенный при температуре 150 °С, содержание основного вещества определяли комплексонометрически. Все опыты проводили при комнатной температуре.

В кварцевый стакан вместимостью 25 мл вносили навески PbO и/или PbF₂, прибавляли выбранный растворитель и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение определенного времени. Смесь фильтровали через обеззоленный фильтр "синяя лента", осадок на фильтре промывали 3 раза порциями по 3–4 мл ацетоном, разбавленным водой в соотношении

1:1. Фильтрат и промывные воды разбавляли водой и титровали растворенный свинец 0.0025 М раствором ЭДТА при pH = 5–5.5 (ацетатный буферный раствор) с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

Результаты исследований и их обсуждение

Как показали опыты, в 2 М растворах ацетата или хлорида аммония фторид свинца (II) растворяется так же хорошо, как и оксид. В 3%-ном растворе гликокола PbF_2 растворяется даже лучше, чем PbO .

Известно, что фторид свинца (II) не растворяется в ацетоне [8], поэтому мы применили его для снижения растворимости. Но в смеси 2 М раствора NH_4Cl и ацетона (1:1) растворяется все же до 5% PbF_2 .

Мы предложили использовать для извлечения PbO ацетилацетон (АА) – 2,4-пентандион, легко образующий со многими ионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, в которых оба атома кислорода координационно связаны с металлом. Ацетилацетон слабо растворим в воде (16 г в 100 мл), но смешивается с органическими растворителями. Ацетилацетонаты большинства металлов нерастворимы в воде, но растворимы в избытке ацетилацетона и в полярных органических растворителях. Это свойство используют для извлечения ионов металлов из водных растворов [9, 10].

Оксид свинца (II) плохо растворяется в чистом ацетилацетоне, осадок покрывается пленкой, препятствующей дальнейшему растворению. Ацетилацетон, представляющий собой маслянистую жидкость плотностью 0,98 г/см³, очень медленно фильтруется через бумажный

фильтр. Добавление ацетона несколько улучшает растворимость ацетилацетоната свинца, ускоряет фильтрование и заметно понижает растворимость основы. В смеси равных объемов АА и ацетона за 20 мин растворяется 5–8 мг PbO . Растворимость PbF_2 в этих условиях составляет 1.5–2 мг.

Для ускорения растворения оксида свинца (II) использовали раствор ПАВ. Известно, что при добавлении ПАВ уменьшается поверхностное натяжение в растворе, улучшается смачиваемость твердых поверхностей [11,12]. При изучении влияния природы и концентрации ПАВ на растворимость оксида свинца (II) наилучшие результаты получены при использовании неионогенного ПАВ тритона X-100. При добавлении катионного ПАВ хлорида цетилпиридия растворимость PbO увеличивается незначительно, осадок пристаёт к стенкам стакана. Анионное ПАВ додецилсульфат натрия, по-видимому, взаимодействует с ацетилацетонатом свинца и замедляет взаимодействие свинца с ЭДТА при последующем титриметрическом определении его в фильтрате.

Смесь ацетона, ацетилацетона и тритона X-100 в концентрации, близкой к ККМ ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), представляет собой однородный прозрачный раствор. Смесь быстро фильтруется. Компоненты смеси не мешают последующему комплексометрическому титрованию, растворенный свинец взаимодействует с ЭДТА быстро и количественно, переход окраски ксиленолового оранжевого от сиреневой к желтой очень четкий.

В таблице 1 приведены результаты изучения влияния компонентов смеси и времени перемешивания на растворимость 50–100 мг PbF_2 .

Таблица 1. Влияние концентраций растворителей и времени перемешивания на растворимость 50–100 мг PbF_2 .

Объем ацетилацетона, мл	Объем ацетона, мл	Концентрация тритона X-100, %	Время растворения, мин	Найдено в фильтрате Pb, мг	Растворилось PbF_2 , мг
0.5	3	0.01	3	0.23	0.27
1.0				0.25	0.30
1.5				0.28	0.33
2.0				0.31	0.36
1.0	2	0.01	3	0.27	0.32
	3			0.25	0.30
	4			0.22	0.26
	5			0.23	0.27
1.0	3	0.002	3	0.23	0.27
		0.010		0.25	0.30
		0.015		0.34	0.39
		0.02		0.46	0.54
		0.11		0.97	1.15
		0.50		1.52	1.80
		0.80		1.60	1.89
1.0	3	0.01	2	0.27	0.32
			3	0.26	0.31
			5	0.32	0.38
			7	0.39	0.46
			10	0.50	0.59

Выяснено, что растворимость фторида свинца в предложенной смеси практически не зависит от его навески, она заметно повышается при увеличении концентрации тритона X-100 в смеси, концентрация ацетилацетона влияет не так сильно, с увеличением концентрации ацетона растворимость PbF_2 несколько снижается.

В результате проведенных исследований выбран следующий оптимальный состав смеси для отделения PbO от PbF_2 : 3 мл ацетона, 1 мл ацетилацетона и 0.5 мл 0.1%-ого раствора тритона X-100. В этой смеси за 3–5 мин растворяется полностью до 10 мг оксида свинца (II). Растворимость PbF_2 в отсутствие PbO минимальна и составляет 0.3 мг. Как показали исследования, присутствие в анализируемой пробе оксида свинца (II) подавляет растворимость фторида, о чем свидетельствуют результаты проверки методики по методу добавок (табл. 2)

Таблица 2. Результаты проверки методики по методу добавок, навеска PbF_2 0.08–0.10 г ($n = 5-6$, $P = 0.95$)

Добавка PbO , мг	Найдено PbO , мг	s_r
2.0	1.85 ± 0.13	0.06
3.0	2.88 ± 0.22	0.07
5.0	4.90 ± 0.18	0.03

Влияние посторонних ионов. По результатам спектрального анализа в образце фторида свинца найдено $10^{-3}\%$ Cr и Si и до $10^{-2}\%$ Ag, Al, Bi и Fe.

Поскольку неизвестно, в виде какого соединения присутствуют в образце элементы примеси, мы проверили их влияние на титрование свинца ЭДТА, предположив, что эти ионы перешли в раствор при извлечении оксида свинца из PbF_2 . Экспериментально определено, что Ag, Al, Bi и Fe при содержании по меньшей мере до 500 мкг не мешают титрованию свинца ЭДТА при $pH = 5.5-6$. Присутствие этих ионов в количествах, превышающих в десятки раз содержание их в навеске анализируемого образца, не влияет ни на переход окраски ксиленолового оранжевого, ни на результат титрования свинца. Ag(I) не взаимодействует с ЭДТА в слабо кислой среде из-за малой устойчивости его комплексоната ($pK=7.3$). Bi(III) подвергается гидролизу с образованием труднорастворимых окислов. Al(II) и Fe(III) образуют с ацетилацетоном комплексы, более прочные чем комплексонаты. Ацетилацетон маскирует также Be(III) и Pd(III) и частично маскирует Cr(III), Cu(II), Ti(IV) и Hg(II) [13].

Таким образом, предложена смесь растворителей, позволяющая количественно отделить оксид свинца (II) от фторида свинца (II) при минимальной растворимости основы. Разработана комплексонометрическая методика определения 0.3–3% PbO в смеси с PbF_2 , относительное стандартное отклонение не превышает 0.1.

Литература

1. Филиппова Н.А. Коростелева В.А. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. Сборник трудов Гинцветмета № 18. Москва: *Металлургиздат*, 1961. С. 153–157.
2. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. Москва: *Металлургия*, 1964. С. 59.
3. А. с. 1290136 СССР. Способ определения оксидов и сульфатов свинца. Самохвалова Л.Г., Шеланкова Р.В., Кукоев В.А. и Правдина С.Г.; № 3962831/22-26; заявл. 09.10.1985; опубл. 15.02.1987. Бюл. № 6 (71).
4. А. с. 994411 СССР. Способ определения суммы окисленных форм свинца. Суворова М.В., Ляпунова С.И. и Дикова С.А.; № 3328406/23-26; заявл. 05.08.1981; опубл. 07.02.1983. Бюл. № 5 (53).
5. Суворова М.В., Дикова С.А. Фазовый анализ свинца в аккумуляторном ломе и продуктах его переработки. *Цветная металлургия*. 1979, № 16, 28–29.
6. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. Москва: *Металлургия*, 1976. С.137.
7. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. Москва: *Наука*, 1986. С. 32.
8. Handbook of Chemistry and Physics. Editor Hodgman Ch.D. Ohio, Cleveland: Chemical publishing Co, 1955. V. 1. P. 533.
9. Колхаун Х.М., Д. Холтон, Д. Томпсон. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. Пер. с англ. Москва: *Химия*, 1989. С. 365.
10. Дроботенко В.В., Балабанов С.С., Сторожева Т.И. Получение гомо- и гетерометаллических биядерных комплексов как прекурсоров для создания оксидных материалов. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2007, № 6, 72–76.
11. Мчедлов-Петросян М.О. Поверхнево-активні речовини. Стаття в Фармацевтичній Енциклопедії. Київ: МОПІОН, 2010, 1112–1117.
12. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. Влияние смесей поверхностно-активных веществ на смачивание. *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия*. 2000, 41(3), 199–201.
13. Jablonski W.Z., Johnson E.A. Specific masking by acetylacetone in titrations with ethylenediaminetetraacetic acid. *Analyst*. 1960, 85(4), 297–299.