

EDTA 滴定法测定矿石中铅含量的方法改进

张越 芦新根 洪博 赵亚明 关国军 杨星

(长春黄金研究院有限公司, 长春 130012)

摘要 对以往测定铅的方法进行了改进。消解样品的体系为盐酸-硝酸-硫酸-氟化铵, 氟化铵 (200 g/L) 的加入量为 3 mL, 硫酸 (1+1) 加入量为 10 mL, 硫酸铅沉淀静止时间为 45 min。除去铋干扰的方法为调节溶液的 pH 值用 EDTA 溶液进行分步滴定, 将过滤后的滤液进行回收测定, 与滴定的结果相加以得到最终结果, 滤液中铅含量的大概范围为 0.13%~0.27%。方法的相对标准偏差为 0.12%~0.15%, 标准偏差为 0.24%~0.43%。方法准确、可靠。

关键词 矿石; EDTA; 容量法; 铅

中图分类号: O655.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)06-0023-05

Improved Method for Determination of Lead in Ores by EDTA Titration

ZHANG Yue, LU Xingen, HONG Bo, ZHAO Yaming, GUAN Guojun, YANG Xing

(Changchun Gold Research Institute, Co., Ltd., Changchun, Jilin 130012, China)

Abstract The previous methods for the determination of lead were improved. The digestion system of the sample was hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid and ammonium fluoride. The addition amount of ammonium fluoride (200 g/L) was 3 mL. The amount of sulfuric acid (1+1) was 10 mL. The rest time of lead sulfate precipitation was 45 min. The method to remove the bismuth interference is to adjust the pH value of the solution and use EDTA solution for distribution titration. The filtrate after filtration was recovered and measured, and the final result was obtained by titration. The lead content in the filtrate ranged from 0.13% to 0.27%. The precision of this method is 0.12%—0.15% and the accuracy is 0.24%—0.43%.

Keywords ores; EDTA; titration; lead

前言

目前, 矿石中高含量的铅 (>5%) 一般选择 EDTA 容量法。该方法一般分为两类: 一类是试料经酸溶解后, 加入硫酸使铅形成硫酸铅沉淀, 过滤使

干扰元素分离, 沉淀经乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解, EDTA 标准溶液滴定得到铅的百分含量^[1]。而 GB/T 8152.1—2006 方法中^[2], 采用收液收渣的形式, 即过滤后的滤液和碱熔后的不溶渣分别用原子吸收光谱法测定铅含量, 此两部分作为滴定主量硫

收稿日期: 2020-02-23 修回日期: 2020-03-28

作者简介: 张越, 女, 工程师, 主要从事矿物分析测试及化学分析方法研究。E-mail: 237355369@qq.com

本文引用格式: 张越, 芦新根, 洪博, 等. EDTA 滴定法测定矿石中铅含量的方法改进[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 23-27.

ZHANG Yue, LU Xingen, HONG Bo, et al. Improved Method for Determination of Lead in Ores by EDTA Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 23-27.

酸铅沉淀结果的补正,共同计入结果的计算当中。

以上两类方法,第一类方法分析流程较短,但过滤后的滤液和不溶于乙酸-乙酸钠缓冲溶液的不溶渣没有计算到最终结果中,所以得到的铅含量定会偏低;第二类方法虽然严谨,但分析流程过长,效率低。因此,一种高效、结果准确的矿石中铅含量的测定方法成为我们的迫切之需。

实验确定了溶解矿石的方式,优化了加入硫酸的浓度,给出了样品含碳高时的处理方式,同时将过滤后的滤液回收,补正最终结果。实验也明确了几种主要干扰元素和处理方式,与 GB/T 7739.5—2007 相比,本方法结果更加准确;与 GB/T 8152.1—2006 相比,方法流程更加简单,是一种更高效、准确的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PinAAcle 900T 火焰原子吸收光谱仪(美国 PE 仪器有限公司),附铅空心阴极灯。

盐酸、硝酸、硫酸、氢溴酸、无水乙醇、过氧化氢、抗坏血酸皆为分析纯,氟化铵溶液(250 g/L),二甲酚橙溶液(5 g/L),实验用水为去离子水。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液:150 g 无水乙酸钠与 20 mL 冰乙酸混合,加水稀释至 1 L,混匀。

铅标准溶液 A(4.000 0 g/L):采用纯度 99.99% 以上的金属铅配制,称取 2.000 0 g 铅后加入 25 mL 硝酸(1+3),待金属完全溶解并趋尽氮的氧化物后,以水定容至 500 mL 容量瓶中,摇匀。铅标准溶液 B(200 μ g/mL):将铅标准溶液 A 稀释 20 倍得到标准溶液 B。 Na_2EDTA 标准滴定溶液:称取 7.4 g 乙二胺四乙酸二钠,加水溶解,以水定容至 1 L 容量瓶中。放置 2 d 后标定。

标定:准确移取四份 20.00 mL 铅标准溶液 A,分别置于 400 mL 锥形烧杯中,加 50 mL 水、30 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、4 滴二甲酚橙指示剂,混匀,用 Na_2EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。随同标定做空白实验。

按式(1)计算 Na_2EDTA 标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{1\,000c_0 \cdot V_1}{(V_2 - V_0) \cdot M} \quad (1)$$

式中:

c 为 Na_2EDTA 标准滴定溶液实际浓度, mol/L;
 c_0 为移取铅溶液的质量浓度, g/mL; V_0 为空白溶液

消耗标准溶液的体积, mL; V_1 为移取铅溶液的体积, mL; V_2 为样品消耗标准溶液体积, mL; M 为铅的相对原子量, g/mol。

测定值保留四位有效数字,其极差值不大于 4×10^{-5} mol/L 时,取其平均值。否则重新标定。

1.2 仪器工作参数

空气流量 10 L/min,乙炔流量 2.5 L/min,灯电流 10 mA,光谱通带 0.7 nm。

1.3 实验方法

称取于 100~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后的试样 0.3 g(精确至 0.000 1 g),放于 400 mL 烧杯中,加入 15 mL 盐酸,低温加热溶解数分钟以驱除试样中的大部分硫,取下稍冷,加入 5 mL 硝酸和 3 mL 氟化铵溶液(250 g/L),继续加热至试样溶解完全。稍冷,加 10 mL 硫酸(1+1),加热至冒浓白烟约 2 min。

若杯中渣呈黑色(碳含量较高),在冒硫酸烟时取下缓慢加入少量硝硫混酸(1+1),继续加热至黑色消失,冷却。

若试样中砷、锑、锡含量较高时,小心加入 10 mL 氢溴酸,缓慢加热至冒浓白烟,冷却。

用少量水吹洗表面皿及杯壁,加入 80 mL 水,加热保持微沸 10 min,冷却至室温,加入 5 mL 无水乙醇,静置 45 min 以上。洗去表面皿以慢速定量滤纸过滤,沉淀完全转移至滤纸上后,用硫酸洗液(2+98)洗涤烧杯 2 次、沉淀 3~4 次,保留滤液和洗液于另一新 400 mL 烧杯中用于原子吸收光谱法测定铅量。将滤纸展开,连同沉淀一起转移到原烧杯中,加入 100 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加热微沸 10 min,取下冷却,加水至 150 mL。

加入 0.1 g 抗坏血酸、5 滴二甲酚橙溶液,用 Na_2EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变成亮黄色为终点。记录消耗的 Na_2EDTA 体积为 V_3 。

原子吸收光谱法测定滤液中的铅量:将新烧杯中过滤所得的滤液加热浓缩至硫酸烟排尽,冷却后加入 10 mL 盐酸(1+1),将溶液煮沸,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,以水定容,混匀待测。

校准溶液的配制:移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 铅标准溶液 B 分别于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

于原子吸收光谱仪波长 283.3 nm 处,使用空气-乙炔火焰,以水调零,测量滤液中铅的吸光度,用校准溶液中的铅量与吸光度绘制校准曲线,从曲线上查出测量溶液中的铅量 m_1 ,单位为 mg。

按式(2)计算铅的质量分数 ω_{Pb} ,数值以(%)表示:

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{c(V_3 - V_4) \cdot M + m_1}{1\,000\,m_0} \times 100 \tag{2}$$

式中:

ω_{Pb} 为试料中铅的质量分数,%; c 为标准溶液的实际浓度,mol/L; V_3 为试料消耗标准溶液的体积,mL; V_4 为空白消耗标准溶液的体积,mL; m_1 为工作曲线上查得的滤液中的铅量,mg; m_0 为试料质量,g; M 为铅的相对原子量,g/mol。所得结果表示至两位小数。

2 结果与讨论

2.1 样品消解方式的选择

单纯的铅矿石很少见,铅矿石常与锌矿石共生,并与其他硫化矿共生^[3]。选取两个样品(样品 1[#]和样品 2[#],硅酸盐含量均不高),采用三种方式分别对样品进行消解,称取样品后,每种消解方式平行 3 次。

硝酸-氯酸钾:为国家标准方法 GB/T 7739.5—2007 的溶样方法,加 20 mL 硝酸-氯酸钾饱和溶液,加热溶解试样;

盐酸-硝酸:加 15 mL 盐酸煮沸 5~10 min,除去试样中大部分的硫,取下稍冷后加入 5 mL 硝酸继续加热至试样分解完全;

硝酸-溴:为 GB/T 8152.1—2006 的溶样方法,加入 10 mL 硝酸、1 mL 溴,低温加热至试样分解完全。

试样消解完全后,加入 10 mL 硫酸(1+1),按实验方法继续操作。

样品 1[#]、样品 2[#]具体实验数据见表 1。

表 1 样品 1[#]和样品 2[#]采用不同消解方式的测定值

Table 1 The results of sample 1[#] and sample 2[#]

by different digestion methods($n=3$) /%

消解方式	样品 1 [#]		样品 2 [#]	
	平均值	RSD	平均值	RSD
硝酸-氯酸钾	5.12	0.41	30.03	0.49
盐酸-硝酸	5.11	0.41	30.10	0.27
硝酸-溴	5.13	1.0	30.13	0.45

由表 1 可知,三种消解方式对样品的结果无显著影响,但考虑到氯酸钾属于易制爆试剂,溴挥发性强且有极强烈的毒害性与腐蚀性,故采用第二种方法盐酸-硝酸体系消解样品。同时,若样品中含碳量较高,选择在冒硫酸烟时滴加硝硫混酸(1+1)处理样品至无黑色碳粒为止。

2.2 氟化铵加入量的确定

若样品中的含硅量较高,一般的酸难以将样品消解完全,会造成测定结果偏低^[4]。为考察此种样品的最佳消解方式,选取含硅量高的样品 3[#]、样品 4[#],选用盐酸-硝酸体系溶解样品,在加入硝酸后,分别加入不同量的氟化铵溶液(250 g/L),每个样品平行测定 3 次,测定结果见表 2。

表 2 样品 3[#]和样品 4[#]加入不同量

氟化铵溶液的测定值

Table 2 The results of different amounts of ammonium fluoride solution added to sample 3[#] and sample 4[#] ($n=3$)

氟化铵溶液 加入量/mL	样品 3 [#]		样品 4 [#]	
	平均值/%	RSD/%	平均值/%	RSD/%
0	40.93	0.85	43.15	0.63
1	43.94	0.23	44.92	0.88
2	44.44	0.10	46.63	0.18
3	44.40	0.19	46.72	0.23

由表 2 可以看出,对于含硅高的样品,加入氟化铵能很好地将包裹打开,能有效将试样彻底溶解。当加入的氟化铵为 2 mL 或者 3 mL 时,样品测定值趋于稳定,为了能更好地溶解试样,实验选取氟化铵溶液的加入量为 3 mL。目前,含硅高的样品较多,所以在消解时均推荐加入氟化铵。

2.3 硫酸加入量以及浓度的确定

样品消解时加入盐酸和硝酸之后,需要加入一定量的硫酸,硫酸的作用一方面是与铅离子形成硫酸铅沉淀与其他干扰元素分离^[5];另一方面,硫酸冒烟可将体系中的盐酸和硝酸赶尽。故硫酸的加入要足量,但又不能过多。通过查阅资料,一般浓硫酸加入量为 5 mL 或 10 mL,若是硫酸(1+1)加入量为 10 mL 或 20 mL,现采用不同条件对同一样品进行测定,每个条件平行测定 4 次,实验对比结果见表 3。

表 3 不同硫酸加入量的 Pb 测定值

Table 3 The results of different sulfuric acid dosage($n=4$)

硫酸 加入量/mL	Pb 测定值/%				平均值/ %	RSD/ %
5(浓)	30.02	30.20	30.08	30.17	30.12	0.27
10(浓)	30.13	30.25	30.17	30.19	30.18	0.17
10(1+1)	30.23	30.02	30.19	30.08	30.13	0.32
20(1+1)	30.21	30.07	30.09	30.16	30.13	0.21

由表 3 结果可以看出,4 种加入方式对测定结果没有显著影响,实验过程中发现,向试样中加浓硫

酸会引起剧烈反应,造成液体迸溅;而加入硫酸(1+1)时,尽管溶液没有降至室温也不会引起剧烈反应。从安全角度考虑,选择加入硫酸(1+1),考虑节约试剂成本,选择加入 10 mL 硫酸(1+1)。

2.4 硫酸铅沉淀静置时间的确定

溶液中加入硫酸生成硫酸铅后,静置可以使硫酸铅沉淀随着溶液温度的降低而沉淀完全,采用不同的静置时间对同一样品进行测定,来确定最佳的静置时间,具体实验结果见表 4。

表 4 不同静止时间 Pb 的测定值

Table 4 The results of different resting time

静置时间/ min	Pb 测定值/%				平均值/ %	RSD/ %
30	30.15	29.96	30.06	30.12	30.07	0.28
45	30.20	30.18	30.07	30.16	30.15	0.19
60	30.16	30.11	30.17	30.03	30.12	0.21
120	30.23	30.09	30.14	30.18	30.16	0.20

由表 4 可以得出,静置时间 30 ~120 min 铅的测定结果无显著差异,由于此方法增加回收滤液的补正步骤,综合考虑实验效率问题,本方法确定静置时间为 45 min 即可。

2.5 干扰元素及消除方法的确定

铅的测定有很多干扰元素,铅与 EDTA 的反应属于络合反应,其络合稳定常数($\log k$)为 18.40,因此凡是与 EDTA 的络合稳定常数大于 18.40 的金属离子,都有可能对铅的测定造成干扰。

大量铋的存在干扰铅的测定,这是因为铋部分水解形成的碱式硫酸铋与硫酸铅发生共沉淀,在 EDTA 络合滴定铅的同时铋也消耗 EDTA,导致测定结果偏高。许多文献中提到酒石酸可以抑制铋的水解^[6],消除铋的干扰,但是本方法需要回收滤液,加入的酒石酸会存在于滤液中,而滤液后期需要高温蒸干,酒石酸属于有机物会被碳化,从而影响滤液中铅量的测定,因此对于本方法来说加入酒石酸的方法不可取。

当试样中铋含量大于 0.50% 时,正式滴定前用硝酸调节溶液的 pH 值约 1.5,加入 2 滴二甲酚橙溶液,用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(稀释 5 倍)滴定至紫红色变为黄色,不计读数。然后用氨水(1+1)调节溶液的 pH 值约为 5.5,用 Na_2EDTA 标准溶液滴定,溶液由紫红色变为亮黄色为终点,消耗 Na_2EDTA 的体积计为 V_3 ,按公式(2)计算样品的含铅量。

为验证这种方法是否可以消除铋的干扰,实验

分取 12.5 mL 铅标准溶液 A(铅总含量为 50 mg)于 400 mL 烧杯中,分别加入不同量的铋,按实验方法进行实验,并采取以上方式消除铋的干扰,具体实验结果见表 5。

表 5 铋的干扰情况

Table 5 The interference of bismuth

铋加入量/ mg	Pb 测定值/mg				平均值/ mg	不除铋的 测定值/mg	RSD/ %
2	49.82	49.93	50.01	50.02	49.95	50.34	0.19
5	49.61	49.74	49.88	49.75	49.75	50.97	0.22
8	50.17	50.03	49.89	49.90	50.00	51.07	0.26
10	50.12	50.02	49.98	49.91	50.01	51.14	0.18

由表 5 可以看出,铋对铅的测定有正干扰,而采取以上调节溶液 pH 值分步滴定的方法可以有效地去除铋的干扰。

此外,钡对铅的测定也存在着干扰。这是由于钡的存在形成了硫酸铅钡复盐影响了硫酸铅在乙酸-乙酸钠溶液中的浸取,从而造成测定结果偏低。所以本方法只适合钡含量在 1% 以下的矿石。

2.6 滤液中铅含量的确定

硫酸铅虽然不溶于水,但在其中也有一定的溶解度,即使我们在静置时的溶液中加入乙醇来降低硫酸铅的溶解度,也会不可避免地有少部分硫酸铅溶解在滤液中。通过具体实验得出了样品中铅的百分含量和滤液中铅含量的关系,并通过大量实验得出了样品滤液中含铅量的大概范围,见图 1 和图 2。

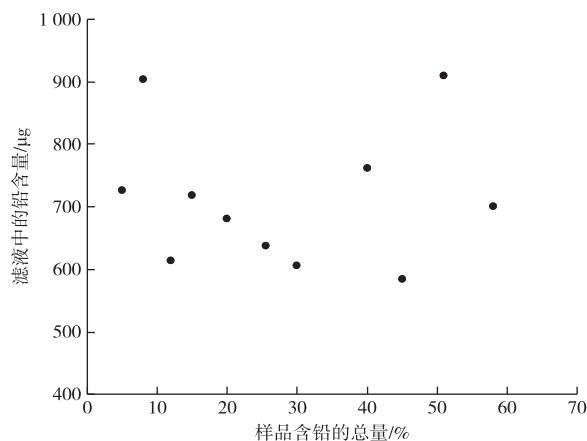


图 1 样品中铅的百分含量和滤液中铅含量的关系

Figure 1 Relation between percentage of lead in sample and the lead content in filtrate.

由图 1 可以看出,样品中铅的百分含量与其滤液中的含铅量没有规律的函数关系。

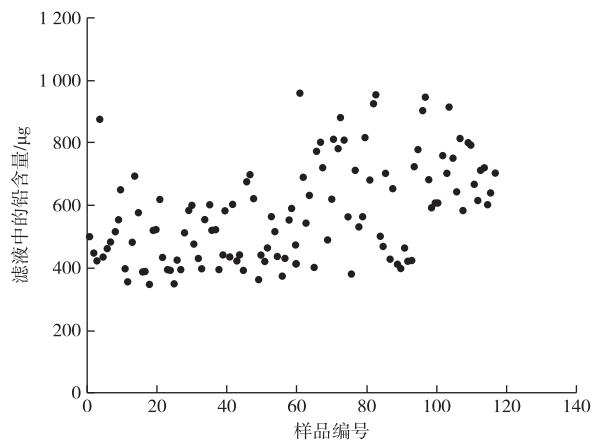


图 2 多个样品滤液中铅含量
Figure 2 Lead content in filtrate of samples.

由图 2 可以看出,滤液中的含铅量基本都在 400~800 μg ,若称样量按 0.3 g 计算,那么滤液中的铅换算为质量百分数的范围大概为 0.13 %~0.27 %。由此可以看出,滤液中是含有一部分铅的,为了增加结果的准确性,我们需要将此部分加入到结果的计算中。

2.7 方法的精密度和准确度

采用标准样品 GBW07172 和 BYO111-1 来验证方法的精密度和准确度。具体结果见表 6。由表 6 结果可以看出,方法对于国家标准物质 GBW07172 的检测结果的平均值为 25.69%,相对标准偏差(RSD)为 0.15%,标准偏差(RE)为 0.43%($n=11$);对于国家标准样品 BYO111-1 的检测结果的平均值为 57.92%,RSD 为 0.12%,RE 为 0.24%($n=11$),皆能达到要求,实验证明以上实验条件皆可。

表 6 方法的精密度及准确度

Table 6 Precision and accuracy of the method($n=11$)

标样名称	RSD/%	平均值/%	标准值/%	RE/%
GBW07172	0.15	25.69	25.58	0.43
BYO111-1	0.12	57.92	58.06	0.24

3 结论

滤液中的含铅量是结果中不可忽略的一部分,由于其中铅的含量比较恒定,在 0.2 %左右,若不将这部分回收,这一部分损失对于低含量的铅是不可接受的,即已经超出了方法的允许差。因此这一改

变在很大程度上提高了结果的准确度。同时,优化了其他实验条件,使其在适用性上更优于国家标准方法,具有很广阔的应用前景。

参考文献

[1] 全国黄金标准化技术委员会. 金精矿化学分析方法 第 5 部分: 铅量的测定: GB/T 7739. 5-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
National Gold Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of gold concentrates- part 5: Determination of lead content: GB/T 7739. 5—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.

[2] 中国国家标准化管理委员会. 铅精矿化学分析方法 第 1 部分: 铅量的测定 酸溶解-EDTA 滴定法: GB/T 8152. 1—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Standardization Administration of China. Methods for chemical analysis of lead concentrates-part 1: Determination of lead content by acid dissolution-EDTA titration method: GB/T 8152. 1—2006[S]. Beijing: China Standard Press, 2006.

[3] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析: 第三分册[M]. 4 版. 北京: 地质出版社, 2011: 54-58.
Rock Mineral Analysis, Editorial Board. Rock mineral analysis: Volume 3 [M]. 4th Ed. Beijing: Geology Press, 2011: 54-58.

[4] 张卫东, 李广有. EDTA 滴定法测定高硅金精矿中铅结果偏低的原因及方法改进[J]. 产业与科技论坛 2012, 21(11): 107.
ZHANG Weidong, LI Guangyou. Reasons for lower lead results in high silica gold concentrates by EDTA titration and improvement of methods[J]. The Forum of Industry and Technology, 2012, 21(11): 107.

[5] 张润虎, 李理, 宁门翠. 酸溶解-EDTA 滴定法测定铅精矿中铅的方法改进[J]. 山东化工, 2019, 48(3): 64-65.
ZHANG Runhu, LI Li, NING Mencui. An improved method for the determination of lead in lead concentrates by acid solution-EDTA titration[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(3): 64-65.

[6] 方文韬, 史旭峰, 朱克聪. 铋矿石中高含量铅的测定[J]. 云南地质, 2015, 34(3): 480-483.
FANG Wentao, SHI Xufeng, ZHU Kecong. Determination of high content of lead in bismuth ores[J]. Geology of Yunnan, 2015, 34(3): 480-483.