

文章编号: 0254 - 5357(2013)06 - 0920 - 04

# EDTA 络合滴定法快速测定含钡铅矿石中的铅

李志伟<sup>1,2</sup>

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;

2. 河南省矿物加工与生物选矿工程技术研究中心, 河南 郑州 450012)

**摘要:** 对于含钡铅矿石中铅的测定, 采用 EDTA 容量法由于在分析流程中生成硫酸铅钡复盐使铅的分析结果偏低; 采用钡铬酸铅容量法可以消除钡的干扰, 但分析方法流程繁杂, 耗时长。本文对现有的 EDTA 容量法进行改进, 建立了一种快速测定含钡铅矿石样品中铅含量的分析方法。样品在盐酸体系中溶解, 用硫酸沉淀分离可溶性钡离子, 再用硫酸沉淀铅, 所得的硫酸铅沉淀用 pH = 5.7 的乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液溶解, EDTA 络合滴定法测定铅的含量。分析结果表明, 盐酸用量为 40 mL, 50% 硫酸用量为 2 滴时可以消除钡对铅测定的干扰, 样品分解后硫酸铅沉淀 20 min 即可分离测定。本法的测定值与国家标准方法的测定值基本一致, 方法精密密度为 0.1% ~ 0.8%。方法中沉淀放置时间只有 20 min, 与国家标准方法和其他方法的沉淀放置时间(4 h 或过夜)相比较, 缩短了样品处理流程, 满足了矿山企业选冶生产现场样品的快速检测要求。

**关键词:** 含钡铅矿石; 铅; EDTA 络合滴定法

**中图分类号:** O614.433; O655.2      **文献标识码:** B

铅矿石是铅冶炼和深加工的重要来源。准确测定矿石中铅的含量, 对矿山企业选矿厂的生产有十分重要的指导作用。铅的测定方法有很多, 适用于地质样品中高含量铅(Pb 含量  $\geq 5\%$ )的分析方法通常采用 EDTA 容量法<sup>[1]</sup>。但对于含有可溶性钡的矿物样品(如毒重石)中铅含量的测定, 使用 EDTA 容量法在分析流程中容易生成硫酸铅钡复盐而使铅的分析结果偏低。常用的钡铬酸铅容量法<sup>[2-4]</sup>可以消除钡的干扰, 但是该方法要求的沉淀酸度比较苛刻(硝酸浓度为 1.5% ~ 2.5%), 且分析流程复杂, 分析时间较长。国家标准方法 GB/T 8152.2—2006 中的硫酸铅沉淀 - EDTA 返滴定法<sup>[5]</sup>也可以除去钡的干扰, 需要先碱熔及两次高温冒烟操作和两次沉淀铅, 得到的结果准确可靠, 但劳动强度较大, 操作繁琐。本文对现有的 EDTA 容量法进行改进, 在盐酸体系中溶解样品, 用硫酸沉淀分离可溶性钡离子, 然后将酸溶液蒸干, 再用硫酸沉淀铅, 使铅与其他杂质元素分离, 硫酸铅沉淀用 pH = 5.7 的乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液溶解, 采用 EDTA 络合滴定法实现了快速准确测定含钡铅矿石中铅的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 溶液和主要试剂

EDTA 标准溶液(0.025 mol/L)。

氟化钾溶液(250 g/L), 二甲酚橙溶液(5 g/L)。

乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液(pH = 5.7): 120 g 无水乙酸钠溶于水, 加 10 mL 冰乙酸, 加水至 1 L, 混匀。

氟化钾、二甲酚橙、无水乙酸钠、乙二胺四乙酸二钠(EDTA): 分析纯(天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

硫酸、盐酸、硝酸、冰乙酸: 分析纯(洛阳昊华化学试剂有限公司)。

### 1.2 实验方法

准确称取 0.1500 g 样品(精确至 0.0001 g), 加 40 mL 盐酸, 盖表面皿, 低温加热分解至清亮; 取下, 加 2 滴 50% 硫酸, 摇匀; 加 5 mL 硝酸, 摇匀, 继续加热分解并蒸干; 取下冷却, 加入 5% 硫酸 50 mL, 煮沸 3 min, 取下, 流水冷却。沉淀放置 20 min。用慢速定性滤纸过滤, 用 2% 硫酸洗杯壁、沉淀及滤纸各 8 次(洗至用硫氰酸钾溶液检验不显血红色即不含  $Fe^{3+}$  为止), 将滤液弃去, 沉淀连同滤纸移入原烧杯

收稿日期: 2012 - 11 - 09; 接受日期: 2013 - 04 - 02

作者简介: 李志伟, 工程师, 主要从事地质实验测试研究工作。E-mail: lzwstudent@sohu.com。

中,加 40 mL 乙酸钠-冰乙酸缓冲溶液,盖表面皿低温加热煮沸 10 min(摇动 2~3 次),取下冷却至室温,用少量水洗表面皿,加 2 mL 氟化钾溶液,用水稀释至 100 mL,玻璃棒搅匀,加 2 滴二甲酚橙溶液,搅匀,以 EDTA 标准溶液滴定至由紫红色突变为亮黄色为终点。

## 2 结果与讨论

实际样品对钡和铅的比例不易掌握,因此采用化学试剂进行试验方法的研究,然后用实际样品对方法进行验证。准确称取 0.1500 g(精确至 0.0001 g)基准铅粉于 250 mL 烧杯中,加入 30 mg 的 Ba(以 BaCl<sub>2</sub>形式加入),吹少量水,摇散试样。后续按 1.2 节实验方法处理。

### 2.1 盐酸对硫酸铅钡复盐的溶解效果

在加入 2 滴 50% 硫酸沉淀钡的过程中,铅与硫酸会生成硫酸铅钡沉淀,但此时溶液中含有大量盐酸,铅离子与氯离子生成络离子,而不与硫酸生成沉淀,防止了铅的损失。为了考察盐酸对硫酸铅钡溶解的程度,称取自制的硫酸铅钡于 250 mL 烧杯中,吹少量水,摇散试样,加 30 mL 盐酸,盖表面皿,低温加热分解至清亮,取下,加 2 滴 50% 硫酸、5 mL 硝酸,以下按 1.2 节实验方法进行。表 1 结果表明,在盐酸量足够的情况下硫酸铅钡能够完全溶解,铅的回收率为 99.8%~100.0%。

表 1 盐酸对硫酸铅钡溶解的效果

Table 1 Effect of HCl on Pb-Ba sulfate dissolution

取样量 m/g	w(Pb)/%		回收率/%
	理论值	测定值	
0.3000	38.62	38.55	99.8
0.4000	38.62	38.62	100.0

### 2.2 沉淀钡时盐酸用量

用硫酸沉淀钡时,溶液中的大量盐酸可避免铅与硫酸及钡生成硫酸铅钡沉淀。本实验考察了不同盐酸用量对铅测定结果的影响。表 2 结果表明,随着盐酸用量增大,铅的回收率逐渐升高,说明在本实验条件下,当盐酸用量较少时不能完全络合铅,沉淀硫酸钡时仍有少量硫酸铅钡共晶形成;当盐酸用量为 30 mL 时,回收率达到 99.9%。为了使钡更好地生成硫酸钡沉淀又不影响铅的回收率,本方法确定盐酸用量为 40 mL。

表 2 沉淀钡时盐酸用量对铅测定的影响

Table 2 Effect of HCl concentration on Pb determination

V(盐酸)/mL	m(Pb)/mg		回收率/%
	加入量	测得量	
10	150	148.2	98.8
20	150	149.3	99.5
30	150	149.8	99.9
40	150	149.8	99.9

### 2.3 沉淀钡时硫酸用量

硫酸沉淀钡离子时,加入不同量的 50% 硫酸后,按 1.2 节实验方法处理,考察沉淀钡时 50% 硫酸用量对测定铅的影响。表 3 结果表明,在本实验条件下,50% 硫酸用量为 1~6 滴时铅的回收率均大于 98.0%。一般试样中钡含量小于 50 mg,本方法确定加 2 滴 50% 硫酸即可。

表 3 沉淀钡时 50% 硫酸用量对铅测定的影响

Table 3 Effect of 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on Pb determination

50% 硫酸 用量/滴	m(Pb)/mg		回收率/%
	加入量	测得量	
1	150	149.8	98.9
2	150	149.6	99.7
4	150	149.6	99.7
6	150	149.5	99.7

### 2.4 沉淀铅时王水残余量

加入 5% 硫酸沉淀铅时,若溶液没有蒸干,则残余酸中的氯离子会和部分铅离子络合,使铅沉淀不完全,造成分析结果偏低。本实验将盐酸和硝酸分解样品后的溶液蒸发至干,分别进行不加王水,加入 1 mL、2 mL、4 mL 王水的实验,加入 5% 硫酸 50 mL 沉淀铅,过滤时收集滤液及洗液测定铅的损失量(原子吸收分光光度法测定),考察残余酸量对测定铅的影响。表 4 的测定结果表明,在本实验条件下,沉淀体系中残余酸量 ≤ 1 mL 时,对测定影响较小。本方法选择将溶液蒸发至干。

表 4 残余王水对铅沉淀的影响

Table 4 Effect of residual acid on Pb determination

V(王水)/mL	m(Pb)/mg		回收率/%
	加入量	测得量	
0	150	149.9	99.9
1	150	149.7	99.8
2	150	149.6	99.7
4	150	149.2	99.5

### 2.5 沉淀放置时间

将硫酸铅沉淀放置可以使铅沉淀完全,避免过滤时沉淀流失而使铅的分析结果偏低。本方法在加入5%硫酸沉淀铅时,将其煮沸之后用流水迅速冷却,由于温度的原因,硫酸铅在溶液中快速沉淀完全,从而节约了沉淀放置的时间。将沉淀煮沸冷却后的溶液放置不同时间,放置时间设定为0 min、10 min、20 min、1 h和4 h后进行测定。从表5的结果可以看出,沉淀放置20 min以后,分析结果已满足要求;增加放置时间对分析结果影响不明显。因此,本方法选择放置时间为20 min,与国家标准方法和其他方法的沉淀放置4 h或放置过夜相比较,大大节约了分析时间。

### 2.6 方法准确度和精密度

对四川某含钡铅锌矿中不同钡含量的4个样品,独立处理并测定7次,计算测定结果的平均值及精密度。采用国家标准方法 GB/T 8152. 2—2006<sup>[5]</sup>、EDTA 容量法、钡铬酸铅容量法测定,并与本法测定结果进行比对,验证方法的准确度。表6

表6 实际样品分析结果

Table 6 Analytical results of Pb in real samples

样品编号	$w(\text{Ba})/\%$	$w(\text{Pb})/\%$				本法的精密度 RSD/%
		国家标准方法 <sup>[5]</sup>	EDTA 容量法(未除去钡离子的干扰)	钡铬酸铅容量法	本法	
1	7.48	3.20	2.52	3.10	3.18	0.5
2	12.1	2.62	2.12	2.56	2.66	0.8
3	3.45	45.2	39.6	45.1	45.2	0.1
4	5.62	41.7	36.2	41.6	41.6	0.1

### 3 结语

本文建立了一种含钡铅矿石样品中铅的快速测定方法,在盐酸体系中用硫酸沉淀分离可溶性钡,然后将酸溶液蒸干,用硫酸溶液沉淀铅,将铅与其他杂质分离,硫酸铅沉淀用乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解后用EDTA络合滴定法测定样品中铅的含量。本方法沉淀放置时间只需20 min,与国家标准方法和其他方法的沉淀放置4 h或过夜相比较,简便快捷,用时较短,简化了以往含钡样品中测定铅方法耗时、繁杂的流程,适用于含钡铅锌矿山企业中选冶生产现场样品的快速检测。

结果表明,本方法的测定值与国家标准方法的测定值基本一致;EDTA 容量法由于测定过程中生成不溶于乙酸-乙酸钠缓冲溶液的硫酸铅钡复盐而使分析结果偏低较多;钡铬酸铅容量法的测定结果与本方法基本一致。说明本方法可以准确快速地测定含钡样品中铅的含量,能够满足选矿厂调试和日常生产的要求。

同时对这些方法所需的时间进行了粗略统计,本方法需要4 h左右,而其他方法则因为沉淀放置时间较长至少需要8 h以上。

表5 放置时间对铅测定的影响

Table 5 Effect of standing time on Pb precipitation

放置时间 $t/\text{min}$	$m(\text{Pb})/\text{mg}$		回收率/%
	加入量	测得量	
0	150	149.2	99.5
10	150	149.6	99.8
20	150	149.9	99.9
60	150	149.9	99.9
240	150	149.9	99.9

### 4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 60-61.
- [2] 杨桂平. 铅黄铜中的铅量分析方法的探讨[J]. 甘肃冶金,2012,34(2): 108-110.
- [3] 王利军,张润萍. 铬酸铅容量法对黄铜中铅的分析与应用[J]. 哈尔滨轴承,2010,31(4): 47,52.
- [4] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第三版 第一分册)[M]. 北京:地质出版社,1991: 425-426.
- [5] GB/T 8152. 2—2006, 铅精矿化学分析方法;硫酸铅沉淀-EDTA返滴定法测定铅[S].

# Rapid Determination of Lead in Barium-bearing Ores by EDTA Compleximetry

LI Zhi-wei<sup>1,2</sup>

(1. Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China;

2. Henan Mineral Processing and Biological Beneficiation Engineering Research Center, Zhengzhou 450012, China)

**Abstract:** For the determination of lead content in barium-bearing samples by the EDTA volumetric method, the lead analysis result is low due to the presence of lead sulfate and barium sulfate double salt formed during the analysis process. The interference of the barium can be eliminated by using the lead and barium chromate volumetric method, but the analysis process is complicated and time-consuming. Consequently, a rapid determination method based on the improved EDTA volumetry has been established and is documented in this paper. Barium-bearing ores are dissolved in a hydrochloric acid system with sulfuric acid precipitation to remove soluble barium ions. The acid solution is then evaporated and the lead sulfate separated by precipitation from other impurities with sulfuric acid solution. The lead sulfate precipitations are dissolved by acetic acid-sodium acetate buffer solution at pH of 5.7. The content of lead is analyzed by EDTA complexometric titration. Through the experiment, the amount of hydrochloric acid was 40 mL and the interference from barium was eliminated by 2 drops of 50% sulfuric acid. Lead sulfate was separated and measured after 20 min when the sample was decomposed. The influence of barium content on samples, to determine lead content was also studied. According to different barium contents of lead ore samples, the precisions (RSD,  $n = 7$ ) were 0.1% – 0.8%, and the results were consistent with those of the national standard method. The results show that the method can shorten the sample processing workflow, which can satisfy plant commissioning and processing requirements.

**Key words:** barium-containing ores; lead; EDTA Compleximetry