

文章编号 :1005-2712(2010)01-0046-03

铅锌矿中铅锌快速连续测定

彭 玲

(赣州有色金属冶炼有限公司化验检测中心, 江西 赣州 341000)

摘要 采用盐酸、硝酸、硫酸分解试样, 铅形成硫酸铅沉淀而与锌分离。以慢速滤纸过滤, 滤液用 EDTA 络合滴定分析法测定锌量; 沉淀以 HNO_3 (1+1) 溶解后, 在 pH5.5~6.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定铅量。

关键词 铅锌矿; 铅; 锌; 连续测定

中图分类号 :O652.1 文献标识码 :A

Rapid and Continuous Determination of Lead and Zinc

PENG Ling

(Ganzhou Nonferrous Metal Smelting Co., Ltd., Laboratory Testing Center, Ganzhou 341000, China)

Abstract Hydrochloric acid, nitric acid and sulfuric acid are employed in the sample decomposition, forming lead sulfate precipitation with zinc separation. The content of zinc in the filtrate is determined with EDTA complexometric titration method by using slow filter paper filter. Sedimentation with HNO_3 (1+1) is dissolved in the buffer solution of acetic acid-sodium acetate with pH5.5~6.0, with xylenol orange as indicator titration by applying EDTA standard solution of lead.

Key words lead-zinc mine; lead; zinc; continuous determination

0 前言

铅锌矿中, 铅、锌单独测定的方法报道很多, 而快速连续测定的尚不多见。由于铅锌矿中铅、锌含量都较高, 测锌时必须将铅分离除去, 否则会使滴定终点不稳定, 且测得锌的结果明显偏高。目前, 铅、锌单独测定的分析方法^[1-2]流程都很长, 手续繁杂, 劳动强度大, 成本高。笔者经过长期实践, 拟定出一个一次分解试样, 连续测定铅锌的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂

所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水。

盐酸(ρ 1.19 g/mL); 硝酸(ρ 1.42 g/mL); 硫酸(1+1); 硫酸(2+98); 二甲酚橙指示剂(5g/L); 氨水(1+1); 硝酸(1+1); 硝酸(1+3); 酒石酸饱和溶液; 无水乙酸钠; 氯化铵; 过硫酸铵; 氨水(ρ 0.9 g/mL); 氟化铵; 硫脲饱和溶液; 碘化钾; 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH5.5)。将 150 g 无水乙酸钠溶于水中, 加入 50 mL 乙酸, 用水稀释至 1000 mL, 混匀; 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)溶液(0.01 mol/L)。

乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)标准滴定溶液(0.025 mol/L): 称取 9.4 g Na_2EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于 500 mL 烧杯中, 加热水溶解, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

铅的标定: 按规程准确称取 0.2000 g 金属铅

($\geq 99.99\%$)3 份于 3 个 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 稀硝酸(1+3),盖上表面皿,加热溶解完全。用水吹洗表面皿及杯壁,低温煮沸驱除氮的氧化物,冷却。以氨水(1+1)调节溶液 pH 5.5~6(用精密 pH 试纸检查),加 30 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 5.5),用水稀释体积至约 150 mL,加入 2~3 滴二甲酚橙指示剂(5 g/L),用 0.025 mol/L 的 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为亮黄色即为终点。

锌标准溶液 称取 1.0000 g 金属锌(99.99%),置于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(1+1),置于电热板上微热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锌。

锌的标定:准确移取锌标准溶液 50.00 mL 于 300 mL 烧杯中,加入 2~3 滴二甲酚橙指示剂(5 g/L),用氨水(1+1)中和至紫红色刚刚出现,加入 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 5.5),搅匀后,用 EDTA 标准滴定溶液(0.025 mol/L)滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。

1.2 实验方法

称取 0.2000 g 试样于 300 mL 烧杯中,以少量水润湿矿样,加 15 mL 盐酸,低温加热分解 10~15 min,取下稍冷,加 10 mL 硝酸,继续加热分解至溶液约剩 2~3 mL,取下,用水吹洗表面皿及杯壁,加入 15 mL 硫酸(1+1),加热蒸发至冒硫酸浓厚白烟 3 min,取下,冷却。用硫酸(2+98)吹洗表面皿及杯壁至体积约 50 mL,加热煮沸 10~15 min,取下,流水冷却,静置 1 h。用慢速定量滤纸过滤,以硫酸(2+98)洗净烧杯并洗涤沉淀 8~10 次,再用水洗涤烧杯及沉淀各 2 次。

(1) 铅的测定。将滤纸连同沉淀移入原烧杯中,加 20 mL 硝酸(1+1),低温煮沸 1~2 min,取下,冷却,用少量水吹洗表面皿及烧杯内壁,以氨水(1+1)调整溶液 pH 1.2~1.5(用精密 pH 试纸检查)。加 0.1~0.2 g 抗坏血酸,搅匀,滴入 1~2 滴酒石酸饱和溶液,搅匀,加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,此时如溶液呈红色表示有铋存在,用 EDTA 溶液滴定至溶液由红色变为亮黄色,不计读数。加 4 g 无水乙酸钠,搅匀,调整溶液 pH 5.5~6(用精密 pH 试纸检查),煮沸,补加少许二甲酚橙指示剂,趁热用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为亮黄色即为终点。计算铅的含量。

(2) 锌的测定。于滤液中加入 3 g 氯化铵,约 0.1 g 过硫酸铵,30 mL 氨水,煮沸以彻底破坏过剩的过硫酸铵,并浓缩至体积约 50 mL,取下补加 5~10 mL 氨水,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,以水定容,摇匀,干过滤,移取 25 mL 滤液于原烧杯中,加入少许氯化铵,加入 0.1~0.2 g 抗坏血酸,以硫酸(1+1)中和至溶液由紫红色变为黄色,再以氨水(1+1)调至紫红色刚刚出现,加入 5 mL 硫脲饱和溶液,搅匀,加 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,搅匀后,加 3~4 g 碘化钾,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。计算锌的含量。

2 结果与讨论

2.1 滴定中干扰物质的影响及消除

(1) 测铅时干扰物质的影响及消除。铁 当试料含有大量铁时,在硫酸冒白烟过程中,分析出黄色硫酸铁沉淀与硫酸铅共存,用乙酸钠溶解后,铁被带入乙酸铅溶液。用 EDTA 滴定时,铁(+)会使指示剂僵化。试验证明,硫酸铁在硫酸(5+95)中经 10~15 min 煮沸,可完全进入溶液,过滤后将硫酸铅洗至无铁(+)离子反应(以 50% 硫氰酸钾检验)。残留的铁在 EDTA 滴定前加入少量抗坏血酸即可消除其干扰^[3]。

锑、铋 锑、铋均易水解,生成沉淀夹杂在硫酸铅中,对 EDTA 测定铅有干扰。当锑量不超过 50 mg 时,可在酒石酸存在下沉淀硫酸铅,以消除其干扰,少量铋也可加酒石酸掩蔽之^[4]。但酒石酸存在,对硫酸铅沉淀完全有一定影响,尤其是铅量较低时影响更甚,因此应控制加入量。实验选择在 EDTA 滴定前,先使锑同酒石酸合,以消除其影响,铋的干扰则是调节溶液 pH 1.2~1.5 用 EDTA 络合铋借以消除。

(2) 测锌时干扰物质的影响及消除^[3]。铁、铝、铜等元素存在,使指示剂产生封闭、僵化,因而干扰测定。铁、铝可用氢氧化铵沉淀分离,残留的少量铁、铝则滴定前加适量氯化铵和抗坏血酸掩蔽。铜的干扰则是在滴定前加 5 mL 硫脲饱和溶液借以消除。

铅 试样中含少量铅时,可在硝酸介质中加入硫酸铵使铅成硫酸铅沉淀,同铁、铝之氢氧化物同时过滤除去。但当试料中含铅量超过 100 mg 时,铅沉淀往往不完全,当调整 pH 时析出沉淀,用 EDTA 溶液滴定时又会溶解,因而使终点不稳定,测得锌之结果偏高。本实验选择将铅完全转变为硫酸铅沉淀,用过滤硫酸铅之后的滤液测定锌,则完全消除了铅的干扰。

锰 在氨性溶液中,当有铵盐存在时,锰不易沉淀完全,溶液中的锰会逐渐被空气中之氧氧化,生成棕色之难溶解的亚锰酸 H₂MnO₃,影响滴定。为了分离锰,本实验选择在分解试料后加入氧化剂过硫酸铵,使之氧化成二氧化锰与铁、铝之氢氧化物一起除去。

镉 EDTA 络合滴定锌常常测的是锌、镉含量,
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

计算锌的结果时还需用原子吸收法测出镉的含量，然后用差减法扣除。本试验选择在滴定前加碘化钾以掩蔽镉，则可直接测出锌的含量。

2.2 测定时酸度的选择

(1) 测铅时酸度的选择 硫酸铅沉淀最适宜的酸度为 15%~60% (以重量计)。当酸度小于 15% 和大于 60% 时，硫酸铅的溶解度都会增大。本实验选择沉淀酸度为 25% 左右。

(2) 测锌时酸度的选择 为了得到准确的结果，选择最佳的 pH 值非常重要，pH 低于 5.8，终点拖长，pH 大于 6.0，产生封闭现象，因此应严格控制滴定时 pH 为 5.8~6.0^[5]。

2.3 氯化铵-氢氧化铵介质

为了防止氢氧化铁、氢氧化铝沉淀吸附锌，试液中必须有一定量的铵盐和过量的氢氧化铵存在。试验证明，在 100 mL 试液中，加入 1.5 g 氯化铵及 25 mL 氢氧化铵，75 mg 铁和 25 mg 铝，沉淀时对锌

的吸附可以忽略不计。同时，铁、铝氢氧化物沉淀前后均须加热煮沸，以减少对锌的吸附。但须很好掌握加热程度，以防止沉淀胶化及氨挥发过多而使锌受损失^[3]。考虑到试液加热煮沸时间及氨的挥发损失等几方面的因素，选择在 100 mL 试液中，加入 3 g 氯化铵，先加 30 mL 氨水煮沸后补加 5~10 mL，可得满意结果。

3 样品分析

称取 2 个铅锌矿试样，1 个锌精矿分析标准样品(批号：BY0110-1，云南锡业集团有限责任公司研究设计院研制)及 1 个铅精矿分析标准样品(批号：BY0111-1，云南锡业集团有限责任公司研究设计院研制)按实验方法进行 6 次重复分析，并同时按国标方法进行分析及与标准样品证书值进行结果对照，分析结果重现性见表 1，对照结果见表 2。

表 1 分析结果重现性($n=6$)/(wt) %

样品	铅				锌			
	测定值		平均值	RSD	测定值		平均值	RSD
1# 铅锌矿	19.56, 19.68, 19.72, 19.64, 19.59, 19.75	19.66	0.34	28.21, 28.46, 28.39, 28.24, 28.49, 28.35	28.36	0.37		
2# 铅锌矿	24.54, 24.69, 24.32, 24.38, 24.51, 24.59	24.50	0.51	16.71, 16.94, 16.90, 16.78, 16.86, 16.79	16.83	0.46		
锌精矿标样					42.77, 43.01, 42.88, 42.92, 42.93, 42.92	42.91	0.17	
铅精矿标样	57.97, 58.05, 58.08, 57.89, 57.91, 57.86	57.96	0.14					

表 2 分析结果对照表/(wt) %

试样编号	本法		国标法		标准样品证书值	
	铅	锌	铅	锌	铅	锌
1# 铅锌矿	19.65	28.36	19.49	28.54		
2# 铅锌矿	24.48	16.83	24.36	16.97		
锌精矿标样		42.96		43.04	0.351	42.98
铅精矿标样	58.02		57.81		58.06	0.982

4 结语

由表 1、表 2 可以看出，本方法测定结果稳定，重复性好，与国家标准分析方法测定结果及标准样品证书值基本吻合，误差均在国家标准允许差范围

之内。该方法简单易行，结果准确，测定铅、锌两个元素，只需分解一次试样，大大缩减了分析时间，提高了工作效率，减少了能源损耗。

参考文献：

- [1] GB/T8152.1-2006, 铅精矿化学分析方法: 铅量的测定 [S].
- [2] GB/T8151.1-2000, 锌精矿化学分析方法: 锌量的测定 [S].
- [3] 江西有色冶金研究所. 钨矿石中钨及其伴生元素的分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1975.
- [4] 北京矿冶研究院. 矿石及有色金属分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1973.
- [5] 辽宁省冶金研究所. 有色金属矿石分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1973.