

文章编号:1673-9981(2020)04-0322-08

Na₂EDTA 滴定法测定铜冶炼分银渣中铅含量^{*}

王彩华, 谢 辉, 徐思婷

广东省科学院工业分析检测中心, 广东 广州 510650

摘 要:通过对试样溶解方法, 铋、铊、锡、钡干扰元素对测定结果的影响等因素进行试验, 确定了用盐酸、硝酸、氟化铵溶解铜冶炼分银渣, 氢溴酸除去锡和铋, 高氯酸除去碳和氟, 加入大量的氯离子与铅离子络合后, 加入硫酸沉淀钡离子, 再用硫酸沉淀铅与其他干扰元素分离。沉淀溶解于乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 以二甲酚橙做指示剂, 用 Na₂EDTA 标准滴定溶液滴定试液中铅含量, 采用火焰原子吸收光谱法测定滤液中铅含量, 二者相加即为试料中铅含量。Na₂EDTA 滴定法相对标准偏差在 0.25%~0.79% ($n=7$) 之间, 回收率为 97.1%~103.1% 之间。表明, 该法能够很好满足铜冶炼分银渣中铅含量的测定需要。

关键词: 铅; 铜冶炼分银渣; 滴定法

中图分类号: O657.15

文献标识码: A

铜阳极泥分银渣是铜阳极泥经过硫酸化焙烧、分铜浸出、氯化分金和氨浸分银等步骤处理后的主要副产品。我国是铜的生产和消费大国, 精炼铜产量超过 400 万吨, 随之每年将产生数万吨阳极泥分银渣。随着经济社会的快速发展, 国家对铜的需求量将进一步加大, 也将会产生更多的分银渣。分银渣中含有大量重金属铅, 如不妥善处理, 不但会造成资源浪费, 而且将对自然环境及人们生活造成严重影响^[1]。同时, 分银渣还含有锡、铋、铊、铜和金、银等贵金属, 而且铜含量也较高, 可以作为二次资源回收利用。在矿产资源日趋枯竭的今天, 考虑以铜阳极泥分银渣作为二次资源, 探索开发环境友好、高效经济的工艺技术, 最大化地提取有价金属, 富集回收贵金属, 实现资源循环利用及有价金属材料生产, 已成为有色金属再生循环领域研究中的热点, 其市场交易量也在逐年增大。目前, 在国内没有系统成熟的铅含量分析检测方法。现阶段其分析检测方法主要借鉴《铜阳极泥化学分析方法 第 6 部分: 铅量的测定 Na₂EDTA 滴定法》^[2]和《铅阳极泥化学分析方法 第

1 部分: 铅量的测定 Na₂EDTA 滴定法》^[3], 而铜冶炼分银渣组分复杂且各元素含量和种类与铜铅阳极泥有很大的差距, 造成无法保证其检测的准确性。因此, 建立铜分银渣铅含量化学分析方法很有必要。

1 试验部分

1.1 试 样

试样为铜冶炼分银渣, 其主要元素及含量列于表 1。样品粒度应不大于 96 μm , 试样应在 100~105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 2 h 后置于干燥器中, 冷却至室温备用。

1.2 试 剂

试验所用试剂: 盐酸 ($\rho=1.19\text{ g/mL}$)、硝酸 ($\rho=1.42\text{ g/mL}$)、硫酸 ($\rho=1.84\text{ g/mL}$)、氨水 ($\rho=0.90\text{ g/mL}$)、高氯酸 ($\rho=1.76\text{ g/mL}$) 及氢溴酸 ($\rho=1.49\text{ g/mL}$), 氟化铵饱和溶液、酒石酸溶液 (50 g/L)、硫氰酸钾溶液 (50 g/L)、巯基乙酸溶液 (1+99) 及二甲酚橙溶液 (1 g/L)。

收稿日期: 2019-05-14

^{*} 基金项目: 广东省科学院发展专项资金项目 (2019GDASYL-0302009, 2018GDASCX-0114)

作者简介: 王彩华 (1972-), 女, 工程师, 研究方向矿物冶金分析。

表 1 试样组成成分

Table 1 Components of samples

元素	Pb	Sb	Sn	Bi	Ba	Cu	Se	Te	As	Ni	Fe
含量	5.00~	0.10~	5.00~	0.20~							
w/%	50.00	5.00	50.00	5.00	<15	0.05~26	0.01~3	0.01~3	0.5~4	0.1~5	0.1~3

乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5):称取 250 g 三水合乙酸钠溶于水中,加入 10 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 L,混匀.

铅标准溶液(5 mg/mL):称取 0.5000 g 金属铅(w(Pb)≥99.99 %),置于 200 ml 烧杯中,加入 40 mL 硝酸(1+3),盖上表面皿,待低温溶解完全,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液中铅含量为 5 mg/mL.

铅标准溶液(100 μg/mL):称取 0.1000 g 金属铅(w(Pb)≥99.99 %),置于 200 ml 烧杯中,加入 40 mL 硝酸(1+3),盖上表面皿,低温溶解完全,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液中铅含量为 100 μg/mL 铅.

标准滴定溶液:乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)标准滴定溶液(c≈0.010 mol/L),按以下步骤配置和标定. 配置:称取 3.73 g 乙二胺四乙酸二钠(C₁₀H₁₄N₂O₁₀Na₂·2H₂O),将其置于 400 mL 烧杯中,加水微热溶解,冷至室温后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,放置 3 天后标定. 标定:移取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 200 ml 烧杯中,低温蒸至 5 mL 后取下稍冷,加入 50 mL 水,4~6 滴二甲酚橙溶液,用氨水(1+1)中和至微红色,加 30 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,用乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)标准滴定溶液滴定至试液由紫红色变为亮黄色为终点.

随同标定做空白试验. 平行标定 4 份,结果保留 4 位有效数字,其极差应不大于 2×10⁻⁵ mol/L,取其平均值.

按下式计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液的实际摩尔浓度:

$$c = \frac{m_1}{(V_1 - V_0) \times 207.2 \times 10^{-3}} \cdot \tag{1}$$

式(1)中:c 为 Na₂EDTA 标准滴定溶液的摩尔浓度,mol/L;m₁ 为铅元素质量,g;207.2 为铅的摩尔质量,g/mol;V₁ 为标定时消耗 Na₂EDTA 标准溶液的体积,mL;V₀ 为空白试验消耗的 Na₂EDTA 标准溶液的体积,mL.

1.3 仪 器

试验仪器为原子吸收光谱仪、附铅空心阴极灯,在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用. 灵敏度:在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中,铅的特征浓度应不大于 0.5 μg/mL. 精密度:用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%;最低浓度的标准溶液(不是“零”浓度标准溶液)测量 10 次吸光度,其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%. 工作曲线线性:将工作曲线按浓度分成五段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于 0.7.

1.4 分析步骤及计算

1.4.1 分析步骤

表 2 为试样量,精确至 0.0001 g.

表 2 试料量

Table 2 Quantity of sample

w(Pb)/%	试料量/g
5.00~20.00	0.30
20.00~50.00	0.15

将试料置于 300 mL 烧杯中,用少许水润湿样品,加入 15 mL 盐酸,2 mL 氟化铵饱和溶液,盖上表面皿,于电热板上煮沸溶解 3~5 min,取下,稍冷后加入 5 mL 硝酸,于电热板上继续煮沸溶解 3~5 min,取下,稍冷后加入 3 mL 高氯酸,于电热板上继续加热至冒浓白烟 1~2 min,取下,冷却后加入 5 mL 氢溴酸,摇匀,于电热板上低温蒸干,取下,冷却后加入 40 mL 盐酸,低温溶解盐类,取下,滴加 2 滴硫酸(1+1),摇匀后加入 5 mL 硝酸,继续溶解试样至近干,取下,冷却后加入 5 mL 酒石酸溶液和 50 mL 硫酸(5+95),置于电热板上保持微沸 10 min 后取下,流水冷却至室温,放置 1 h 以上. 然后用慢速滤纸过滤,用倾泻法将沉淀全部转移至滤纸上,滤液用 250 mL 烧杯承接. 用硫酸洗涤液(2+98)洗涤烧杯 2 次和沉淀数次,直至用硫氰酸钾溶液检查滤液

无红色出现为止,用水洗涤烧杯和沉淀各 1 次,保留滤液于 250 mL 烧杯中. 将沉淀连同滤纸一起移入原烧杯中,烧杯置于原漏斗下,通过漏斗加入 50 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液及 60 mL 水,搅拌使沉淀溶解. 盖上表面皿,于电热板上保持微沸 10 min,取下后洗涤表面皿及杯壁,保持溶液体积 200 mL,冷却. 最后滴加 4~6 滴二甲酚橙溶液,搅匀,边搅拌边加入 3 mL 巯基乙酸溶液,立即用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定试液由酒红色变为亮黄色即为终点.

将 250 mL 烧杯中的滤液移入 200 mL 容量瓶中,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,测量试液的吸光度,减去随同试料的空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铅的质量浓度.

准确移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 10.00 和 15.00 mL 的铅标准溶液(100 μg/mL)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀. 在与测量试液相同条件下,测量系列铅标准溶液吸光度,减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度,以铅质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线.

1.4.2 结果计算

铅量以铅的质量分数 $w(\text{Pb})$ 计,按下面公式计算:

$$w(\text{Pb}) = w_1(\text{Pb}) + w_2(\text{Pb}).$$

(2)

式(2): $w_1(\text{Pb})$ 为滴定法测得试料中铅的质量分数,%; $w_2(\text{Pb})$ 为火焰原子吸收光谱法测得试料中铅的质量分数,%.

$w_1(\text{Pb})$ 按下式计算,计算结果保留至小数点后二位.

$$w_{\text{Pb}_1} = \frac{c \cdot (V_3 - V_2) \times 207.2 \times 10^{-3}}{m_2} \times 100.$$

(3)

式(3): V_3 为滴定试液所消耗标准滴定溶液的体积,mL; V_2 为滴定空白试液所消耗标准滴定溶液的体积,mL; m_2 为试料的质量,g.

$w_2(\text{Pb})$ 按下式计算:

$$w_{\text{Pb}_2} = \frac{\rho \cdot V_4 \times 10^{-6}}{m_2} \times 100.$$

(4)

式(4)中: ρ 为从工作曲线上查得的铅浓度,μg/mL; V_4 为试液的总体积,mL; m_2 为试料的质量,g.

2 结果与讨论

2.1 元素的干扰

2.1.1 锑元素的干扰

高含量的锑在溶解样品的过程中易水解,而影响铅量的测定^[4]. 分取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 300 ml 烧杯中,分别加入不同量的锑,按分析步骤进行测定. 测定结果列于表 3.

表 3 锑的干扰结果
Table 3 Interference of antimony

Pb 量/mg	Sb 加入量/mg	HBr 加入量/mL	测得 Pb 量/mg	滴定试液中 Sb 量/mg
50.00	5	0	50.10	—
50.00	10	0	49.92	—
50.00	15	0	48.77	—
50.00	70	5	49.88	<1
50.00	70	10	49.92	<1

由表 3 可知,当称取的试样中锑量大于 15 mg、不加 HBr 时,对铅的测定有干扰. 这是由于通过氢溴酸加热挥发溴化锑的方法消除了大部分的锑,剩余的锑采用加入酒石酸络合的方法消除. 所以,选择氢溴酸的适宜加入量为 5 mL.

2.1.2 锡元素的干扰

高含量的锡在溶解样品的过程中易水解,影响铅量的测定. 分取 10.00 mL 的铅标准溶液(5 mg/

mL)于 300 ml 烧杯中,分别加入不同量的锡,按分析步骤进行测定. 测定结果列于表 4.

由表 4 可知,当称取的试样中锡量大于 20 mg、不加 HBr 时,对铅测定有干扰. 用加氢溴酸加热挥发溴化锡的方法消除大部分的锡,剩余的锡采用加酒石酸络合的方法消除. 所以,选择氢溴酸的适宜加入量为 5 mL.

表 4 锡的干扰结果
Table 4 Interference of tin

Pb 量/mg	Sn 加入量/mg	HBr 加入量/mL	测得 Pb 量/mg
50.00	5	0	49.90
50.00	10	0	49.88
50.00	20	0	49.20
50.00	60	5	49.96
50.00	60	10	50.06

2.1.3 铋元素的干扰

铋在硫酸介质(5+95)中可与铅生成硫酸铅铋共沉淀^[6],硫酸铅铋可溶解于乙酸—乙酸钠缓冲溶液,并且铋与乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液络合,对铅量的测定造成正干扰.分取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 300 ml 烧杯中,分别加入不同量的铋,按分析步骤进行测定.测定结果列于表 5.

表 5 铋的干扰结果
Table 5 Interference of bismuth

Pb 量/mg	Bi 加入量/mg	巯基乙酸溶液加入量/mL	测得 Pb 量/mg
50.00	1	0	51.20
50.00	60	2	51.10
50.00	60	3	49.92
50.00	60	4	50.06
50.00	60	5	49.90

由表 5 可知,可以用巯基乙酸溶液掩蔽铋,以消

除铋的干扰^[7].当加入 3 mL 巯基乙酸溶液时,掩蔽完全,故巯基乙酸溶液的加入量为 3 mL.

2.1.4 钡元素的干扰

分银渣中含有钡元素,调研的样品中 $w(\text{Ba}) < 15\%$.钡元素在硫酸介质(5+95)中,与铅生成硫酸铅钡共沉淀,硫酸铅钡不溶于乙酸—乙酸钠缓冲溶液,对铅量的测定造成负干扰.通过 XRD 图谱分析,样品中钡元素以 BaSO_4 形式存在,铅元素以 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, PbSO_4 及 Pb_xO 形式存在.采用在高浓度的氯离子存在的条件下,先以硫酸钡沉淀钡离子(铅离子与大量的氯离子络合后不会与钡离子形成硫酸铅钡共沉淀),然后再以硫酸铅形式沉淀铅离子^[8].

2.1.5 其它元素的干扰

银精矿中其余主要元素含量:Cu 为 0.05%~26%,Se 为 0.01%~3%,Te 为 0.01%~3%,As 为 0.5%~4%,Ni 为 0.1%~5%,Fe 为 0.1%~3%.分取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 300 ml 烧杯中,分别加入上述元素的最大量,按分析步骤进行测定,测定结果列于表 6.由表 6 可知,经沉淀分离后,上述元素均不干扰测定结果.

2.2 试剂用量

2.2.1 盐酸的用量

分取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 300 ml 烧杯中,加入 50 mg 钡,分别加入不同量的盐酸,按分析步骤进行测定.测定结果列于表 7.由表 7 可知,加入 20 mL 以上的盐酸,均可充分络合铅离子.综合考虑,选择盐酸的加入量为 40 mL.

表 6 其它主要元素的干扰结果
Table 6 Interference of other major elements

Pb 量/mg	主要元素加入量/mg									测得 Pb 量/mg
	Sb	Sn	Ba	Cu	Se	Te	As	Ni	Fe	
50.00	60	50	50	80	10	10	15	15	10	50.12,49.96,49.96

表 7 盐酸用量影响结果
Table 7 Effect of hydrochloric acid dosage

Pb 量/mg	Ba 加入量/mg	盐酸加入量/mL	测得 Pb 量/mg
50.00	50	20	50.10
50.00	50	40	49.92
50.00	50	60	49.92

2.2.2 沉淀钡时硫酸用量

分取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 300 ml 烧杯中,加入 50 mg 钡,分别加入不同量的硫酸(1+1),按分析步骤进行测定,测定结果列于表 8.由表 8 可知,加入 2 滴以上硫酸(1+1),均可充分沉淀钡离子.综合考虑,选择加硫酸(1+1)的加入量为 2 滴.

表 8 沉淀钡时硫酸用量影响结果

Table 8 Effect of sulfuric acid dosage on precipitation of barium

Pb 量/mg	Ba 加入量/mg	硫酸加入量/滴	测得 Pb 量/mg
50.00	50	2	50.02
50.00	50	4	50.08
50.00	50	6	49.88

2.2.3 沉淀铅时硫酸用量

分取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 300 ml 烧杯中,按分析步骤进行测定,分别加入不同量的硫酸进行沉淀,过滤,测定沉淀及其滤液中铅量,结果列于表 9.

由表 9 可知,当用 5%的硫酸介质沉淀铅时,沉

淀中铅量为 49.02 mg、滤液中铅量为 1.06 mg. 由于硫酸铅的最佳沉淀酸度为 10%~30%的硫酸介质,由于样品的复杂性,且 $K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1.82 \times 10^{-8}$,故硫酸铅的沉淀率在最佳沉淀条件下也不到 99%. 此时,滤液中的铅量适合火焰原子吸收光谱法测定,而火焰原子吸收光谱法测定铅元素的灵敏度低,高沉淀率并不适合准确测定滤液中的铅量. 因此,选用 5%的硫酸介质,沉淀率在 98%左右.

2.3 沉淀时间

分取 10.00 mL 铅标准溶液(5 mg/mL)于 300 ml 烧杯中,按分析步骤进行测定,沉淀后分别放置不同的时间,测定结果列于表 10. 由表 10 可知,流水冷却后,放置 0.5 h 后沉淀基本达到稳定,故选择放置 1 h.

表 9 沉淀铅时硫酸用量影响结果

Table 9 Effect of sulfuric acid dosage on precipitation of lead

Pb 量/mg	硫酸加入量/ mL	沉淀中 Pb 量/mg	滤液中 Pb 量/mg	总 Pb 量/mg
50.00	50(5+95)	49.02	1.06	50.08
50.00	50(10+90)	49.42	0.70	50.12
50.00	50(20+80)	49.34	0.70	50.04
50.00	50(30+70)	49.37	0.58	49.95
50.00	50(40+60)	48.90	1.15	50.05

表 10 沉淀时间的影响结果

Table 10 Effect of precipitation time

Pb 量/mg	沉淀放置时间/h	沉淀测得 Pb 量/mg	滤液测得 Pb 量/mg	总 Pb 量/mg
50.00	0.5	49.23	0.83	50.06
50.00	1	49.19	0.85	50.04
50.00	2	49.10	0.88	49.98
50.00	3	49.22	0.90	50.12

2.4 滤渣中铅量

分次加入 30 mL 煮沸的乙酸-乙酸钠缓冲溶液于盛有沉淀和滤纸的漏斗中,溶解沉淀,用热的乙酸-乙酸钠缓冲溶液洗涤滤纸和残渣 10 次,再用热水洗涤滤纸 6 次. 将滤纸连同剩余的残渣置于 30 mL 镍坩埚中,于 750 ℃高温炉中灰化完全后取出,稍冷,加入 3 g 过氧化钠,于中温电热板上烤至棕色,再于 750 ℃高温炉中熔融 3 min,取出,冷却. 用 50 mL 硝酸浸取,定容于 100 mL 容量瓶中,采用火

焰原子吸收光谱法测定试液中铅量,测得 w_{Pb} 均小于 0.1%,因此选择不进行滤渣回收.

3 数据分析

3.1 精密度验证

称取试样采用拟定的分析步骤,对不同铅含量的 5 个试样 FYZ-1~ FYZ-5 进行 7 次独立地测定,测定结果列于表 11.

采用格拉布斯检验方法,对表 11 的数据进行异常值情况分析,结果列于表 12. $G_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S}$, $G_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$,其中 X_1 为最小值, X_n 为最大值.

表 11 精密度试验结果
Table 11 Results of precision test

样品编号	测定结果/%
FYZ-1	8.17, 8.17, 8.12, 8.10, 8.04, 8.04, 8.20
FYZ-2	12.22,12.08,12.14,12.27,12.15,12.10,12.14
FYZ-3	20.14,20.31,20.20,20.41,20.39,20.34,20.18
FYZ-4	37.55,37.83,37.64,37.76,37.81,37.60,37.62
FYZ-5	48.84,48.80,48.78,48.68,48.82,48.52,48.62

根据格拉布斯检验方法, $n=7$ 和 $a=0.05$ 时,舍弃界限为 1.938. 由表 12 数据可知,不同铅含量水平样品的 7 次检测数据无异常值. 表明,该方法重复性较好、精密度较高.

将 FYZ-1~ FYZ-5 共 5 个试样,分别在广东省科学院工业分析检测中心、山东阳谷祥光铜业有限公司、北方铜业股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、北矿检测技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司、江西铜业股份有限公司及山东恒邦冶炼股份有限公司共 13 家单位或公司进行独立多次测定,所测得的铅的结果列于表 13.

表 12 不同铅量分析结果异常值分析
Table 12 Analysis of abnormal values of analysis results

样品编号	$\bar{X}/\%$	标准偏差 (S) /%	相对标准差 (RSD) /%	G_1	G_n	舍弃界限值 ($n=7,a=0.05$)	结论
FYZ-1	8.12	0.0640	0.79	1.250	1.250	1.938	无异常值
FYZ-2	12.16	0.0665	0.55	1.203	1.654	1.938	无异常值
FYZ-3	20.28	0.108	0.53	1.296	1.204	1.938	无异常值
FYZ-4	37.69	0.111	0.29	1.261	1.261	1.938	无异常值
FYZ-5	48.72	0.120	0.25	1.667	1.000	1.938	无异常值

表 13 各单位测定的铅含量结果
Table 13 Results of lead content tested in different laboratory

实验室	FYZ-1	FYZ-2	FYZ-3	FYZ-4	FYZ-5
广东省科学院工业 分析检测中心	8.17,8.17,	12.22,12.08,	20.14,20.31,	37.55,37.83,	48.84,48.80,
	8.12,8.10,	12.14,12.27,	20.20,20.41,	37.64,37.76,	48.78,48.68,
	8.04,8.04,	12.15,12.10,	20.39,20.34,	37.81,37.60,	48.82,48.52,
	8.20	12.14	20.18	37.62	48.62
山东阳谷祥光铜业 有限公司	7.96,7.94,	11.95,11.87,	19.95,19.96,	37.46,37.67,	48.56,48.46,
	8.10,8.13,	11.85,12.10,	19.93,20.07,	37.47,37.39,	48.43,48.41,
	8.12,7.99,	12.06,12.14,	20.14,20.13,	37.51,37.48,	48.51,48.42,
	8.04	12.00	20.03	37.35	48.48
北方铜业股份 有限公司	8.23,8.23,	12.03,12.02,	19.86,20.05,	37.53,37.51,	48.56,48.42,
	8.04,8.28,	11.90,12.02,	19.85,19.83,	37.59,37.49,	48.66,48.66,
	8.21,8.34,	11.93,12.03,	19.88,20.14,	37.59,37.62,	48.42,48.56,
	8.25	12.00	20.05	37.49	48.45

(续上表)

实验室	FYZ-1	FYZ-2	FYZ-3	FYZ-4	FYZ-5
株洲冶炼集团 股份有限公司	5.66,5.56,	12.00,12.10,	19.66,19.57,	37.60,37.70,	48.65,48.52,
	5.69,5.60,	12.13,12.11,	19.77,19.64,	37.75,37.59,	48.65,48.74,
	5.70,5.65,	11.98,11.99,	19.69,19.60,	37.72,37.53,	48.70,48.59,
	5.68	12.05	19.58	37.51	48.51
深圳市中金岭南有 色金属股份有限公 司	8.04,8.19,	11.96,12.11,	20.14,20.38,	37.65,37.56,	48.66,48.52,
	7.98,7.88,	12.08,11.94,	20.04,20.32,	37.71,37.84,	48.82,48.56,
	8.11,8.09,	12.16,12.10,	20.15,20.25,	37.62,37.54,	48.60,48.80,
	7.94	11.86	20.09	37.61	48.68
大冶有色设计研究 院有限公司	8.08,8.10,	11.80,11.99,	19.78,19.86,	37.75,37.70,	48.49,48.76,
	7.91,8.08,	11.88,11.97,	19.90,20.04,	37.84,37.94,	48.72,48.65,
	8.12,8.00,	12.05,11.86,	19.80,20.18,	37.82,37.49,	48.74,48.82,
	7.81	11.77	19.80	37.58	48.39
铜陵有色金属集团 控股有限公司	8.26,8.20,	12.10,11.99,	19.92,20.10,	37.77,37.70,	48.58,48.61,
	8.28,8.08,	12.08,12.11,	19.88,20.06,	37.77,37.65,	48.43,48.51,
	8.17,8.22,	12.21,12.22,	19.77,20.11,	37.74,37.77,	48.50,48.52,
	8.20	11.97	19.87	37.82	48.52
紫金矿业集团股份 有限公司	8.11,8.04,	11.76,11.88,	19.43,19.40,	37.90,37.86,	48.44,48.49,
	7.99,8.01,	11.78,11.95,	19.53,19.37,	37.78,37.67,	48.58,48.56,
	8.11,8.12,	11.78,11.88,	19.48,19.59,	37.81,37.72,	48.35,48.71,
	8.08	11.79	19.43	37.70	48.38
北矿检测技术 有限公司	8.13,8.13,	11.93,12.01,	20.26,20.02,	37.65,37.57,	48.23,48.09,
	7.92,8.05,	11.98,12.00,	19.99,20.08,	37.34,37.27,	48.24,48.34,
	8.07,7.96,	12.15,12.06,	20.16,20.14,	37.43,37.56,	48.02,48.20,
	8.03	11.92	20.01	37.34	48.04
中国检验认证集团 广西有限公司	8.03,8.09,	11.99,12.05,	20.11,20.08,	37.53,37.67,	48.57,48.53,
	8.12,7.99,	12.10,12.09,	20.02,19.95,	37.57,37.60,	48.62,48.63,
	8.03,8.11,	12.01,11.97,	20.07,20.02,	37.56,37.63,	48.68,48.71,
	8.14	12.04	20.13	37.60	48.66
浙江江铜富冶和 鼎铜业有限公司	7.85,7.91,	11.90,12.09,	19.79,19.82,	37.61,37.72,	48.61,48.71,
	7.73,7.92,	12.10,11.97,	19.99,19.75,	37.62,37.55,	48.53,48.51,
	7.78,7.96,	12.18,11.87,	19.81,19.94,	37.42,37.54,	48.60,48.65,
	7.71	11.99	19.76	37.61	48.78
江西铜业股份 有限公司	8.19,8.24,	12.16,12.23,	20.17,20.12,	37.54,37.55,	48.43,48.47,
	7.96,7.92,	11.88,11.82,	20.25,20.28,	37.73,37.63,	48.68,48.60,
	8.25,8.10,	12.04,11.98,	20.20,20.24,	37.61,37.53,	48.81,48.30,
	8.14	11.98	20.17	37.73	48.53
山东恒邦冶炼 股份有限公司	8.08,7.90,	11.91,12.11,	19.97,20.13,	37.23,37.71,	48.80,48.57,
	8.05,7.94,	11.97,12.13,	20.25,19.97,	37.22,37.43,	48.30,48.47,
	8.09,8.01,	12.06,11.93,	20.33,20.17,	37.64,37.70,	48.70,48.77,
	7.94	12.19	20.30	37.89	48.34

3.2 加标回收率试验

对铜冶炼分银渣系列样品加入一定量的铅标准

溶液,按分析步骤进行铅的加标回收试验,考察方法的准确度,结果列于表 14.

表 14 加标回收试验结果
Table 14 Recovery test results

样品编号	称样量/g	样品含铅量/mg	加入铅量/mg	测得铅量/mg	回收率/%
FYZ-1	0.3000	24.36	10.00	34.60	102.4
			20.00	44.12	98.8
FYZ-2	0.3000	36.48	20.00	55.90	97.1
			30.00	66.04	98.5
FYZ-3	0.1500	30.42	20.00	51.04	103.1
			30.00	61.10	102.3
FYZ-4	0.1500	56.54	20.00	76.82	101.4

采用 Na₂EDTA 滴定法,对含铅量 5.00%~50.00%的分银渣样品进行分析测定,结果显示该法的相对标准偏差为 0.25%~0.79%、回收率在 97.1%~103.1%之间,表明该法精密度好,测定结果准确、可行。

4 结 论

研究了 Na₂EDTA 滴定法测定铜冶炼分银渣中铅含量的方法,该方法简便快速,能达到很好的效果,所得结果准确,能很好的满足日常分析中铜冶炼分银渣中铅含量的检测要求。

参考文献:

[1] 程利振,李翔翔,张三佩,等.我国铜阳极泥分银渣综合利用研究发展[J].金属材料与冶金工程.2011,39

(4):40.
[2] 中华人民共和国工业和信息化部.铜阳极泥化学分析方法第 6 部分:铅量的测定 Na₂EDTA 滴定法:YS/T745.6-2010[S].北京:中国标准出版社出版社,2011.
[3] 中华人民共和国工业和信息化部.铅阳极泥化学分析方法第 1 部分:铅量的测定 Na₂EDTA 滴定法:YS/T775.1-2011[S].北京:中国标准出版社出版社,2012.
[4] 李沁,赖心.铅锡合金中铅的测定.[J].材料研究与应用.2013,7(1):64.
[5] 黄葡英.EDTA 滴定法测定铅锡合金中铅[J].冶金分析,2013,33(3):77.
[6] 北京矿冶研究总院分析室.矿石及金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社,2007:216.
[7] 吕彦玲,王东珍.硫酸盐沉淀分离法测定粗铅中的铅含量[J].甘肃冶金,2007,29(1):73.
[8] 李志伟.EDTA 络合滴定法快速测定含钡铅矿石中的铅[J].岩矿测试,2013,32(6):920.

Na₂EDTA titration method determination of lead in silver separating residue from copper smelting

WANG Caihua,XIE Hui,XU Shiting
Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract:Researches by means of sample solving method, the effect of Antimony, Bismuth, Tin, Barium on the sample. The sample was dissolved with hydrochloric acid, nitric acid and ammonium fluoride. Sn⁴⁺ and Sb5⁺ could be removed with hydrochloric acid, C and F⁻ could be removed with perchloric acid. Barium could be removed by sulfate after leading ion containing a lot of chloride. The coexisting ion was separated with the lead in precipitated as PbSO₄ by adding an appropriate amount of sulfate. The precipitate was solubilized in acetic acid-sodium acetate buffer solution. Xylenol Orange as a Titrating Indicator, Pb was directly determined by Na₂EDTA. The content of Pb²⁺ in filtrate was determined by atomic absorption spectrometry. The Pb volume was obtained by combining the Pb determination volumes. The relative standard deviations(RSD, n=7) were 0.25%~0.79%. The recovery rate was between 97.1%~103.1%. The method could satisfy the determination of lead in silver separating residue from copper smelting.

Key words: lead;silver separating residue;titration method