

金矿石化学分析方法

第5部分：铅量的测定

1 范围

本部分规定了金矿石中铅含量的测定方法。

本部分适用于金矿石中铅含量的测定。

2 原子吸收光谱法测定铅量(测定范围:0.10%~5.00%)

2.1 方法提要

试料用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸溶解。在稀盐酸介质中,于原子吸收光谱仪波长 283.3 nm 处,以空气-乙炔火焰,测量铅的吸光度。

2.2 试剂

2.2.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

2.2.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

2.2.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

2.2.4 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

2.2.5 盐酸溶液(1+1)。

2.2.6 铅标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铅(Pb 的质量分数 \geq 99.99%)于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 硝酸(2.2.2),盖上表面皿,加热至完全溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铅。

2.2.7 铅标准溶液:移取 25 mL 铅标准贮存溶液(2.2.6)于 250 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铅。

2.3 仪器

原子吸收光谱仪,附铅空心阴极灯。

在仪器最佳条件下,凡能达到下列指标的原子吸收光谱仪均可使用。

灵敏度:在与测量溶液的基体相一致的溶液中,铅的特征浓度应不大于 0.077 μ g/mL。

精密度:用最高浓度的标准溶液测量 11 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%;用最低浓度的标准溶液(不是“零”标准溶液)测量 11 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:将工作曲线按浓度等分成五段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比不小于 0.8。

2.4 试样

2.4.1 样品粒度应不大于 0.074 mm。

2.4.2 样品在 100℃~105℃烘箱中烘 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

独立进行两次测定,取其平均值。

表 1

铅质量分数/%	试料量/g
0.10~1.00	0.500 0
>1.00~5.00	0.200 0

2.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.3 测定

2.5.3.1 将试料(2.5.1)置于 200 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL 盐酸(2.2.1),置于电热板上加热数分钟,取下稍冷。加入 5 mL 硝酸(2.2.2)、2 mL~3 mL 高氯酸(2.2.3)(试样含硅高时,加入 5 mL 氢氟酸(2.2.4),用聚四氟乙烯塑料烧杯溶解试料),蒸至近干,取下冷却,加入 10 mL 盐酸(2.2.5),煮沸溶解盐类,取下冷至室温。将溶液移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,静置。

2.5.3.2 按表 2 分取试液(2.5.3.1)并补加盐酸(2.2.5)于容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

表 2

铅质量分数/%	试液分取量/mL	补加盐酸(2.2.5)量/mL	容量瓶体积/mL
0.50~2.00	20.00	8.0	100
>2.00~4.00	10.00	9.0	100
>4.00~5.00	5.00	9.5	100

2.5.3.3 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,测量铅的吸光度,减去随同试料的空白溶液吸光度,从工作曲线上查出相应的铅浓度。

2.5.4 工作曲线的绘制

2.5.4.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铅标准溶液(2.2.7)分别于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(2.2.5),用水稀释至刻度,混匀。

2.5.4.2 在与试料测定相同条件下测量标准溶液吸光度。以铅浓度为横坐标,吸光度(减去“零”浓度溶液吸光度)为纵坐标,绘制工作曲线。

2.6 结果计算

按式(1)计算铅的质量分数:

$$w(\text{Pb}) = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-5}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$w(\text{Pb})$ ——铅的质量分数,用%表示;

c ——自工作曲线上查得的铅浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_0 ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——分取试液稀释后的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至两位小数。

2.7 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3

单位为%

铅质量分数	允 许 差
0.10~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.09
>1.00~2.00	0.12
>2.00~3.00	0.15
>3.00~4.00	0.18
>4.00~5.00	0.20

3 EDTA 容量法测定铅量(测定范围: 5.00%~15.00%)

3.1 方法提要

试料用硝酸-氯酸钾溶液溶解,在硫酸介质中铅形成硫酸铅沉淀,过滤,与共存元素分离。硫酸铅以乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解,在 pH 值为 5.0~6.0 时,以二甲酚橙溶液为指示剂,用 Na_2EDTA 标准滴定溶液滴定。根据消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积计算铅的含量。

3.2 试剂

- 3.2.1 抗坏血酸。
- 3.2.2 无水乙醇。
- 3.2.3 氟化铵。
- 3.2.4 硫酸(2+98)。
- 3.2.5 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 3.2.6 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 3.2.7 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 3.2.8 硝酸(1+1)。
- 3.2.9 氨水(1+1)。
- 3.2.10 缓冲溶液:375 g 无水乙酸钠溶于水,加 50 mL 冰乙酸,用水稀释至 2 500 mL,混匀。
- 3.2.11 硝酸-氯酸钾溶液:氯酸钾溶于硝酸至饱和状态。
- 3.2.12 混合洗液:100 mL 硫酸(3.2.4)中含 2 mL 过氧化氢。
- 3.2.13 巯基乙酸溶液(1+99)。
- 3.2.14 二甲酚橙溶液(1 g/L)。
- 3.2.15 硫氰酸钾溶液(50 g/L)。
- 3.2.16 铅标准溶液:称取 1.000 g 金属铅(Pb 的质量分数 \geq 99.99%)于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.2.5),盖上表面皿,置于电热板上,低温加热溶解,待完全溶解后,煮沸驱除氮的氧化物,取下,冷至室温。移入 500 mL 容量瓶中,补加 10 mL 硝酸(3.2.8),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铅 2 mg。
- 3.2.17 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)标准滴定溶液:
 - 3.2.17.1 配制:称取 4.5 g 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)置于 400 mL 烧杯中,加水微热溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。放置三天后标定。
 - 3.2.17.2 标定:移取三份 25.00 mL 铅标准溶液(3.2.16),分别置于 400 mL 烧杯中,加 50 mL 水、2 滴二甲酚橙溶液(3.2.14),用氨水(3.2.9)中和至微红色,加 30 mL 缓冲溶液(3.2.10),用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(3.2.17)滴定至溶液由桔红色变为亮黄色即为终点。随同标定做空白试验。

按式(2)计算 Na_2EDTA 标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{c_0 \cdot V_1}{(V_2 - V_0) \times 0.2072} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c —— Na_2EDTA 标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_0 ——铅标准溶液的质量浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V_0 ——空白溶液消耗的 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——移取铅标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.2072——铅的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

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

3.3 试样

3.3.1 试样的粒度应不大于 0.074 mm。

3.3.2 试样在 $100^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 烘 1 h 后,置于干燥器中冷至室温。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

称取 0.50 g 试样,精确至 0.000 1 g。

独立地进行两次测定,取其平均值。

3.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

3.4.3 测定

3.4.3.1 将试料(3.4.1)置于 400 mL 烧杯中,用少量水润湿,加 0.5 g 氯化铵(3.2.3),加入 15 mL~20 mL 硝酸-氯酸钾溶液(3.2.11),盖上表面皿,加热溶解,待试料溶解完全后,取下冷却。

3.4.3.2 加 10 mL 硫酸(3.2.6)继续加热至冒浓烟约 2 min,取下冷却(若试料中含碳高,加 5 mL 高氯酸(3.2.7)继续加热冒烟至尽)。

3.4.3.3 用水吹洗表面皿及杯壁,加水至 50 mL,煮沸保温 10 min,取下,冷却至室温,加入 5 mL 无水乙醇(3.2.2),放置 1 h。

3.4.3.4 用慢速定量滤纸过滤,用混合洗液(3.2.12)洗涤烧杯 2 次、沉淀数次,直接用硫氰酸钾溶液(3.2.15)检查滤液无红色出现为止,最后用水洗涤烧杯 1 次、沉淀 2 次,弃去滤液。

3.4.3.5 将滤纸展开,连同沉淀一起移入原烧杯中,加入 50 mL 缓冲溶液(3.2.10)、30 mL 水,盖上表面皿,加热煮沸 10 min,搅拌使沉淀溶解,取下冷却,加水至 100 mL。

3.4.3.6 加入 0.1 g 抗坏血酸(3.2.1)、3 滴~4 滴二甲酚橙溶液(3.2.14)(含铋高时,加入 3 mL~4 mL 巯基乙酸(3.2.13)),用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(3.2.17)滴定至溶液由桔红色变成亮黄色为终点。

3.5 结果计算

按式(3)计算铅的质量分数:

$$w(\text{Pb}) = \frac{c(V_3 - V_4) \times 0.2072}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{Pb})$ ——铅的质量分数,用%表示;

c —— Na_2EDTA 标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——试料溶液消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白溶液消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

0.207 2——铅的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至两位小数。

3.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

单位为%

铅质量分数	允 许 差
5.00~10.00	0.20
>10.00~15.00	0.25