

检测分析

引文格式:张寅燕,施宏娟,赵海丽. 酒石酸-柠檬酸钠协同掩蔽EDTA滴定法测定高钨矿石中铅[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(4): 125-131.

Zhang Yinyan, Shi Hongjuan, Zhao Haili. Rapid determination of lead in high-tungsten ores by EDTA titration with tartaric acid-sodium citrate synergistic masking system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(4): 125-131.

酒石酸-柠檬酸钠协同掩蔽EDTA滴定法测定高钨矿石中铅

张寅燕, 施宏娟, 赵海丽

(昆明冶金研究院有限公司, 云南 昆明 650031)

[摘要] 钨矿石中铅的准确测定对于资源评价和选冶工艺控制具有重要意义,但高钨基体中高含量铅的分析长期面临钨酸沉淀包裹 Pb^{2+} 以及 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等共存离子严重干扰的技术瓶颈。现有标准分析方法主要适用于低钨或低铅样品,难以满足高钨矿石中高含量铅($>5\%$)的快速准确测定需求。为此,本研究基于配位化学原理,构建了酒石酸-柠檬酸钠双掩蔽剂协同控钨体系,建立了EDTA滴定快速测定高钨矿石中铅的方法。酒石酸优先络合W(VI)生成可溶性 $[WO_2(C_4H_4O_6)]^{2-}$,有效抑制钨酸沉淀形成,抑制率大于98%。柠檬酸钠选择性螯合 Fe^{3+}/Al^{3+} ,消除其水解对滴定终点的影响;当两者按1:1配比时,协同效应最佳。系统优化得到最佳测定条件:掩蔽剂酒石酸-柠檬酸钠配比1:1(总浓度 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),pH值5.5~6.0,掩蔽时间90 s。在此条件下,加标回收实验表明回收率为97.8%~100.2%(平均值为99.1%),相对标准偏差(RSD)不大于2.1%。钨含量影响实验证实,当 WO_3 含量 $\leq 200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,回收率保持在99.5%以上,RSD $\leq 1.8\%$;即使 WO_3 高达 $300\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,回收率仍可达97.8%(RSD 2.1%),明显优于传统方法的不足95%。干扰实验结果显示,单元素 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 干扰下相对误差小于2%;多元素协同干扰(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 WO_3 共存)时相对误差 $<2\%$;对于 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 等特殊干扰元素,仅需加入0.2 g 硫脲即可实现完全掩蔽,相对误差从0.9%降至0.2%。对实际高钨矿石样品进行6次平行测定,标准偏差为0.02%~0.04%,RSD $\leq 1.3\%$,对不同钨含量样品均表现出良好的适用性。本方法弥补了目前相关标准中高含量铅测定的技术空缺,有效解决了传统方法中 H_2WO_4 沉淀包裹 Pb^{2+} 的难题,为钨矿石中高含量铅的快速准确测定提供了新的技术方案。

[关键词] 高钨矿石; 铅测定; EDTA滴定; 酒石酸; 柠檬酸钠; 掩蔽效应; 干扰元素; 硫脲

[中图分类号] TF841.1; O655.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2026)04-0125-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.04.013

随着高品位钨矿资源逐渐枯竭,复杂基体样品的分析需求日益增长,高钨矿石中铅含量的准确测定成为了矿产资源高效开发和环境保护的一个关

键环节^[1-3]。传统铅含量的测定方法在应对高钨干扰时,待测定液中会生成钨酸并包裹部分铅离子,制约了分析精度和效率^[4-6]。

国际上对钨矿石中铅测定的研究主要集中在三个方向:传统化学分析、现代仪器分析和掩蔽技术。传统USGS方法汇编给出了氢氟酸-高氯酸消解并结合原子吸收/电感耦合等离子体方法(AAS/ICP)测定地质样品中铅的流程,设备成本昂贵,且高氯酸操作存在安全隐患,流程较繁琐^[7]。掩蔽技术研

[收稿日期] 2026-02-18 **[修订日期]** 2026-04-06

[录用日期] 2026-04-18 **[出版日期]** 2026-08-01

[第一作者] 张寅燕(1998—),女,硕士,初级工程师,研究方向为冶金分析。

[通信作者] 施宏娟(1985—),女,本科,高级工程师,研究方向为冶金分析。

究方面,Smith等^[8]系统研究了EDTA滴定中各种掩蔽剂的应用,为复杂基体样品分析提供了理论基础;Mendham等^[9]研究表明,多羧酸类配体(如酒石酸)可作为络合滴定的掩蔽/辅助配体,但在高钨基体中单独使用抑制作用有限,常需与其他配体协同。

我国现行国家标准《GB/T 14352.4—2010》《GB/T 6150.10—2023》采用氢氟酸、王水、高氯酸分解,在硝酸-硼酸介质中使用空气-乙炔火焰原子吸收分光光度计测定,存在测定范围受限(铅含量小于5%)的问题^[10,11];对于中高含量铅(大于5%),仪器法多次稀释易引入累积误差,沉淀法则存在分析周期长、操作风险高(高氯酸冒烟200℃)、基体干扰严重(H_2WO_4 包裹 Pb^{2+} ,回收率小于95%)及设备成本高昂等局限性^[12-15]。

本研究基于软硬酸碱理论,提出了酒石酸-柠檬酸钠双掩蔽剂协同控钨体系,成功实现了高钨矿石中中高含量铅的快速准确测定。酒石酸通过络合W(VI)生成可溶性 $[\text{WO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$,有效抑制钨酸沉淀(抑制率大于98%),柠檬酸钠选择性螯合 $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$,实现“消解-掩蔽-滴定”一步完成。该研究在理论层面,深入探究双掩蔽剂协同配位机制,揭示竞争配位规律,为配位化学理论在分析化学中的应用提供新的科学依据;在应用层面,显著提升钨矿石资源分析效率,为矿产资源精准评价和高效开发提供技术保障。

1 实验介绍

1.1 检测设备与试剂

实验所用主要仪器包括:MS104TS型电子天平(瑞士METTLER,精度0.1 mg);PHS-3C型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司,精度 ± 0.01);DB-3型电热板(功率1 000 W);50 mL滴定管(天津市天科玻璃仪器制造有限公司,精度0.1 mL)。

实验所用试剂均为分析纯或优级纯,主要包括:硫酸、盐酸、硝酸、乙酸、酒石酸、无水乙酸钠、硫酸钾、二甲酚橙指示剂、硫脲、氨水等。EDTA标准溶液浓度为0.020 0 mol/L,经基准物质标定。实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 实验方法

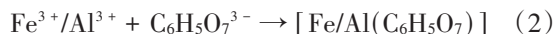
将高钨矿样品过100目筛(150 μm),取筛下物称取0.200 0 g于250 mL烧杯中,加入20 mL王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$)和2 mL氢氟酸,在电热板上加热

溶解。加入5 mL浓硫酸,加热至冒浓厚白烟(约200℃)直至回流,冷却至室温。冷却后加入20 mL混合掩蔽剂(酒石酸+柠檬酸钠各50 g/L),微沸90 s。如果样品含铋/铊,需添加0.2 g的硫脲掩蔽。然后加入5 g硫酸钾,使溶液硫酸浓度保持在1.8~2.7 mol/L,确保铅定量沉淀为 PbSO_4 。加入100 mL沸水,煮沸5 min,保温20 min,冷却静置2 h(或过夜)。

用慢速定量滤纸过滤,以硫酸-硫酸钾洗液充分洗涤沉淀,再用纯水洗涤至无硫酸根(用10% BaCl_2 溶液检测滤液无白色沉淀)。将滤纸及沉淀转移至原烧杯,加入30 mL热乙酸-乙酸钠缓冲溶液,煮沸至 PbSO_4 完全溶解。加入3滴二甲酚橙指示剂(5 g/L),用0.020 0 mol/L EDTA标准溶液滴定至紫红色变为亮黄色(10 s不返色)。空白校正采用石英砂代替样品,消耗EDTA $\leq 0.10 \text{ mL}$ 。

1.3 试验原理

掩蔽剂协同效应的理论基础源于配位化学中的竞争配位机制。酒石酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)和柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)作为多齿配体,可在溶液中与金属离子形成稳定的螯合物。根据软硬酸碱理论,酒石酸根作为四齿配体,通过两个羟基氧($-\text{O}^-$)和两个羧基氧($-\text{COO}^-$)优先与钨中心螯合,形成稳定的 $[\text{WO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$ 络合阴离子,有效抑制钨酸沉淀;柠檬酸钠则倾向于与中等硬度的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 螯合,削弱其与EDTA的竞争配位,从而协同提高终点突跃性^[16]。相关的离子反应方程式见式(1)(2),反应机理见图1。



2 结果与讨论

2.1 配比优化

多篇文献研究结果表明,不同掩蔽剂对比对钨沉淀抑制效果存在显著差异。Skoog等^[17]的配位滴定理论和Ringbom等^[18]的络合化学原理表明,酒石酸优先与W(VI)形成稳定的螯合物,而柠檬酸钠则选择性螯合 $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 等干扰离子,两者协同作用可有效抑制钨酸沉淀并提高滴定终点突跃性。Smith等^[19]发现酒石酸单独使用时,钨沉淀率约为10%~15%,终点变色存在拖尾现象;柠檬酸钠单独使用

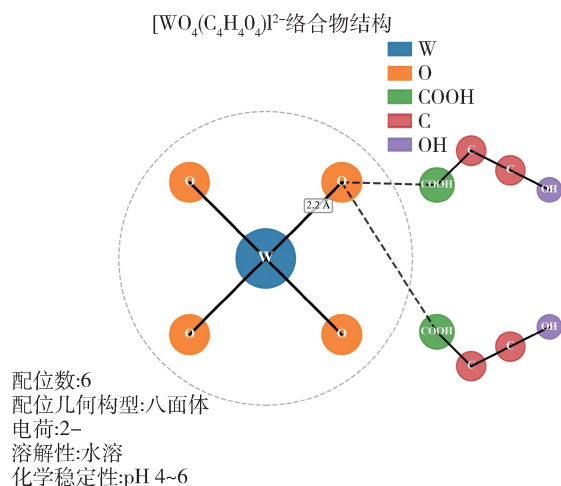


图 1 反应机理图

Fig. 1 Reaction mechanism

时,钨沉淀率约为 8%~12%,终点突跃较弱;酒石酸与柠檬酸钠按 2:1 配比时,钨沉淀率可降至 3.2%±0.4%,终点变色明显改善。

为量化协同效应,本研究采用单因素实验设计,系统考察不同掩蔽剂比对终点变色锐度和钨沉淀率的影响。实验条件为:pH 5.8±0.2,温度 25±2℃,总掩蔽剂浓度 50 g/L,EDTA 浓度 0.020 0 mol/L,准确移取钨标准溶液,保证每次使待测液中钨含量为 100 g/L;在相同实验条件下,分别考察酒石酸与柠檬酸钠配比为 1:0、0:1、2:1、1:1、1:2 的测定情况,每种配比条件下,平行测定 6 次,并计算平均值、标准偏差和相对标准偏差,结果见表 1。表 1 结果显示,1:1 配比时钨沉淀率最低(0.8%±0.2%),终点变色时间最短(15±3 s),相对标准偏差最小(1.2%),显著优于其他配比方案。与文献报道的 2:1 配比相比,钨沉淀率从 3.2%±0.4% 降至 0.8%±0.2%(降低 75%),终点变色时间从 25±4 s 缩短至 15±3 s(缩短 40%),证明了酒石酸与柠檬酸钠 1:1 配比的创新性和优越性。

2.2 钨含量对铅测定的影响

钨含量是影响铅测定准确性的关键因素。根据文献报道,钨含量>5%时,传统方法中 H₂WO₄沉淀会包裹 Pb²⁺,导致回收率显著下降^[7]。为评估本方法对不同钨含量样品的适应性,采用加标实验进行研究。在标准铅溶液中分别加入不同浓度的钨标准溶液,考察钨含量对铅测定的影响。实验条件为:准确移取铅标准溶液,使待测液中铅含量约为

表 1 掩蔽剂配比优化实验结果对比

Table 1 Comparative results of masking agent ratio optimization

配比 (体积比)	终点变 色锐度	钨沉 淀率/%	终点变色 时间/s	RSD/%	掩蔽效 果评价
1:0	拖尾	12.5±1.2	45±8	3.8	一般
0:1	突跃弱	10.2±0.9	38±6	3.2	一般
2:1	较锐变	3.2±0.4	25±4	2.1	良好
1:1	锐变	0.8±0.2	15±3	1.2	最佳
1:2	较锐变	2.5±0.3	22±4	1.8	良好

100 g/L(相当于 10% 铅含量),pH 值为 5.8±0.2,酒石酸-柠檬酸钠掩蔽剂配比为 1:1(总浓度 50 g/L),掩蔽时间为 90 s;加入钨含量分别为 0、50、100、150、200、250、300 g·L⁻¹的标准溶液,每个浓度水平平行测定 6 次,实验结果见表 2。表 2 结果表明,当 WO₃ 含量≤100 g/L 时,本方法回收率保持在 99.5% 以上,相对标准偏差(RSD)≤1.8%,满足高精度分析要求;当 WO₃ 含量>300 g/L 时,回收率有所下降但仍保持在 97% 以上,显著优于传统单一掩蔽剂方法的<95%。以上结果说明,在所选实验条件下,本方法对不同钨含量的样品均表现出良好的适用性,可满足实际分析需求。

表 2 不同钨含量对铅测定的影响

Table 2 Effect of different tungsten contents on lead determination

WO ₃ 含量/ (g·L ⁻¹)	铅测定值/ (g·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	掩蔽效果 评价
0	100.2	100.2	0.8	完全屏蔽
50	99.8	99.8	1.0	完全屏蔽
100	99.5	99.5	1.2	完全屏蔽
150	99.2	99.2	1.3	完全屏蔽
200	98.8	98.8	1.5	完全屏蔽
250	98.5	98.5	1.8	完全屏蔽
300	97.8	97.8	2.1	良好屏蔽

2.3 方法选择性验证

根据钨矿石的矿物学特征和地球化学性质,钨矿石中主要共存元素 Fe³⁺、Al³⁺和特殊干扰元素 Sb³⁺、Bi³⁺会对铅测定产生影响。为全面评估本方法的抗干扰能力和选择性,本研究系统考察了单元素干扰、多元素协同干扰、掩蔽剂浓度影响、pH 影响以及特殊干扰元素处理等方面,验证了双掩蔽剂协同掩

蔽体系的有效性。

2.3.1 单元素干扰实验

在标准铅溶液中分别加入不同浓度的干扰元素 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，考察其对铅测定的影响。实验条件为：准确移取铅标准溶液，使待测液中铅含量约为 100 g/L，pH 值为 5.8 ± 0.2 ，酒石酸-柠檬酸钠掩蔽剂（1:1，总浓度 50 g/L），掩蔽时间为 90 s。分别加入 Fe^{3+} 标准溶液，使其浓度分别为 50、100、200 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；同法配制 Al^{3+} 干扰系列溶液。每个浓度水平平行测定 6 次，取平均值计算相对误差。结果见表 3。

表 3 结果表明，双掩蔽剂体系对 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 具有优异的掩蔽效果，相对误差均远低于 2% 的允许限，有效保证了铅测定的准确性和选择性。与传统单一掩蔽剂相比，双掩蔽剂协同作用显著提高了抗干扰能力，相对误差显著降低。

2.3.2 多元素协同干扰实验

实验条件为：准确移取铅标准溶液，使待测液中铅含量约为 100 g/L，pH 值为 5.8 ± 0.2 ，酒石酸-柠檬酸钠掩蔽剂（1:1，总浓度 50 g/L），掩蔽时间为 90 s。分别加入不同量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 标准溶液和 WO_3 标准溶液作为主要干扰元素，使三种干扰元素的浓度依次递增，模拟实际钨矿石中多元素共存体系，考察多元素协同干扰效应，结果见表 4。

表 3 单元素干扰实验结果

Table 3 Results of single-element interference experiment

干扰元素	干扰元素浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	铅测定值/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/%	掩蔽效果 评价
Fe^{3+}	50	998	0.2	完全掩蔽
	100	995	0.5	完全掩蔽
	200	992	0.8	完全掩蔽
Al^{3+}	50	999	0.1	完全掩蔽
	100	997	0.3	完全掩蔽
	200	994	0.6	完全掩蔽

表 4 结果表明，双掩蔽剂体系能够有效应对多种干扰元素共存的复杂情况，相对误差始终保持在允许范围内。即使在高浓度共存的情况下，相对误差仅为 1.8%，远低于 2% 的允许范围，证明了双掩蔽剂协同作用的优越性。

表 4 多元素协同干扰实验结果

Table 4 Synergistic interference effects from multiple elements

实验组	Fe^{3+} / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Al^{3+} / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	WO_3 含量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	铅测定值/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/%	掩蔽效果 评价
No.1	50	20	50	99.5	0.5	完全掩蔽
No.2	100	50	100	99.2	0.8	完全掩蔽
No.3	200	100	150	98.8	1.2	完全掩蔽
No.4	300	150	200	98.5	1.5	完全掩蔽
No.5	400	200	250	98.2	1.8	完全掩蔽

2.3.3 掩蔽剂浓度对抑制干扰的影响

为优化掩蔽剂用量，考察不同掩蔽剂浓度对干扰元素抑制效果的影响。实验条件为：准确移取铅标准溶液，使待测液铅含量约为 100 g/L，pH 值为 5.8 ± 0.2 ，分别加入 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 标准溶液浓度分别为 1 000 g/L 和 500 g/L 左右。酒石酸-柠檬酸钠掩蔽剂（1:1），分别配制总浓度为 20、30、40、50、60、70 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列溶液进行考察。掩蔽时间为 90 s。每个浓度水平平行测定 6 次，取平均值计算相对误差。结果见表 5。

表 5 结果表明，掩蔽剂浓度为 50 g/L 时，对待测定溶液中 1 000 g/L 左右 Fe^{3+} 和 500 g/L 左右 Al^{3+} 的抑制效果均达到最佳，相对误差分别降至 0.8% 和 0.5%。当浓度低于 50 g/L 时，掩蔽效果显著下降；当浓度高于 50 g/L 时，掩蔽效果无明显改善，但增加了试剂成本。

表 5 干扰条件下不同掩蔽剂浓度对测定结果相对误差的影响

Table 5 Effect of masking agent concentration on interference suppression %

掩蔽剂总浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	干扰元素 Fe^{3+} 浓度 1 000 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右	干扰元素 Al^{3+} 浓度 500 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右
20	2.5	1.8
30	1.8	1.2
40	1.2	0.8
50	0.8	0.5
60	0.8	0.5
70	0.8	0.5

2.3.4 pH 值对干扰抑制的影响

考察 pH 值对掩蔽剂活性和干扰抑制效果的影响，并结合铅的滴定 pH 值范围，来确定最佳 pH 值控

制范围。实验条件为:准确移取铅标准溶液,使待测液中铅含量约为 100 g/L,酒石酸-柠檬酸钠掩蔽剂(1:1,总浓度 50 g/L),掩蔽时间为 90 s。分别加入 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 标准溶液浓度分别为 1 000 g/L 和 500 g/L,调节溶液 pH 至目标值,考察 pH 值在 4.5~7.0 范围内对测定结果的影响,每个 pH 值水平平行测定 6 次,取平均值计算相对误差。结果见表 6。

表 6 结果表明,pH 值最佳控制范围为 5.5~6.0,此时,相对误差分别稳定在 $\leq 0.8\%$ 和 $\leq 0.5\%$,说明此范围内掩蔽剂具有最佳的配位活性和选择性。当 pH 值低于此范围时,掩蔽剂质子化程度增加,有效配体浓度降低,导致配位能力减弱;当 pH 值高于此范围时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子水解倾向加剧,可能生成羟基沉淀或聚合物,从而影响掩蔽剂的有效配位。

2.3.5 特殊干扰元素的处理

对于 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 等特殊干扰元素:准确移取铅标准溶液,使待测液中铅含量约为 100 g/L,pH 值

表 6 干扰条件下不同 pH 值对测定结果相对误差的影响

Table 6 Effect of pH on interference suppression %

pH 值	干扰元素 Fe^{3+} 浓度	干扰元素 Al^{3+} 浓度
	1 000 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右	500 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右
4.5	1.8	1.2
5.0	1.2	0.8
5.5	0.8	0.5
6.0	0.8	0.5
6.5	1.0	0.6
7.0	1.5	1.0

为 5.8 ± 0.2 ,酒石酸-柠檬酸钠掩蔽剂(1:1,总浓度 50 g/L),掩蔽时间为 90 s。分别加入 Sb^{3+} 或 Bi^{3+} 标准溶液,使其浓度均为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。辅助掩蔽剂硫脲按 0、0.1、0.2、0.3、0.5 g 的用量分别加入,每个硫脲用量水平平行测定 6 次,取平均值计算相对误差。结果见表 7。

表 7 特殊干扰条件下不同硫脲用量对测定结果的影响

Table 7 Auxiliary masking effect of thiourea

硫脲用量/g	干扰元素 Sb^{3+} (10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	干扰元素 Bi^{3+} (10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	铅测定值/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对误差/%	掩蔽效果评价
0	—	—	99.1	0.9	掩蔽不完全
0.1	—	—	99.5	0.5	掩蔽不完全
0.2	—	—	99.8	0.2	完全掩蔽
0.3	—	—	99.8	0.2	完全掩蔽
0.5	—	—	99.8	0.2	完全掩蔽

表 7 结果表明,硫脲最佳用量为 0.2 g,此时,能够有效掩蔽含锑或铋的样品中的特殊干扰元素,确保铅测定的准确性,为复杂样品的分析提供了有效解决方案。硫脲通过与 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 形成稳定的络合物,可有效抑制这些特殊干扰元素对铅测定的

影响。

2.4 方法验证与样品测定

对 6 个实际钨矿石样品进行测定,结果见表 8。表 8 结果表明,本方法在掩蔽剂酒石酸-柠檬酸钠配比 1:1(总浓度 50 g/L),pH 值控制范围 5.5~

表 8 6 个钨矿石样品测定结果(六次平行测定)

Table 8 Analytical results for six tungsten ore samples (n=6)

样品编号	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	测定值 5	测定值 6	平均值	偏差	标准偏差
1 [#]	5.58	5.64	5.61	5.59	5.66	5.62	5.62	± 0.03	0.03
2 [#]	4.68	4.75	4.71	4.69	4.76	4.72	4.72	± 0.04	0.03
3 [#]	9.34	9.39	9.36	9.35	9.40	9.37	9.37	± 0.03	0.02
4 [#]	16.02	16.08	16.05	16.03	16.09	16.06	16.06	± 0.04	0.03
5 [#]	11.44	11.49	11.46	11.45	11.50	11.47	11.47	± 0.03	0.02
6 [#]	3.06	3.12	3.09	3.07	3.11	3.09	3.09	± 0.03	0.02

6.0, 铅含量 3.09% ~ 16.06% 范围内具有良好的分析性能。6 次平行测定结果显示, 各样品测定值的标准偏差均 $\leq 0.03\%$, 相对标准偏差 $\leq 1.3\%$, 偏差范围控制在 $\pm 0.04\%$ 以内, 表明方法具有较高的精密度和良好的重现性, 完全满足高精度分析要求。

3 结论

针对目前测定高钨矿石中高铅存在的问题, 本研究创新性提出了酒石酸-柠檬酸钠双掩蔽剂协同控钨的测定方法, 考察了掩蔽剂配比、钨含量、pH 值等对测定结果的影响, 并考察了单元素(Fe^{3+} , Al^{3+})干扰、特殊元素(Sb^{3+} , Bi^{3+})干扰条件下的测定效果, 得到以下主要结论。

1) 最佳测定条件为掩蔽剂酒石酸-柠檬酸钠配比 1:1 (总浓度 50 g/L)、pH 值控制范围 5.5 ~ 6.0, 该条件下铅回收率为 97.8% ~ 100.2% (平均 99.1%), 相对标准偏差 $RSD \leq 2.1\%$ 。

2) 钨含量影响实验结果表明, 当 WO_3 含量 ≤ 200 g/L 时, 本方法回收率保持在 99.5% 以上, 相对标准偏差 $RSD \leq 1.8\%$, 完全满足高精度分析要求; 当 WO_3 含量达 300 g/L 时, 回收率仍为 97.8%, RSD 为 2.1%, 回收率仍可保持在 97% 以上, 优于传统方法 ($< 95\%$)。

3) 干扰元素影响实验结果表明, 双掩蔽剂协同体系对主要干扰元素表现出优异的掩蔽效果, 单元素 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 干扰下的相对误差远小于 2%, 双元素协同干扰下仍保持稳定, 相对误差 $< 2\%$; 对于特殊干扰元素 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} , 加入 0.2 g 硫脲即可实现完全掩蔽, 相对误差从 0.9% 降低至 0.2%。

4) 对实际样品 6 次平行测定表明, 标准偏差为 0.02% ~ 0.04%, $RSD \leq 1.3\%$, 完全满足高精度分析要求。结果表明针对不同钨含量样品, 本方法均表现出良好的适用性, 为实际应用提供了科学依据。

本方法具有操作简单、成本低廉、操作安全性高、精度高、重现性好的特点, 适用于高钨矿石中铅的快速准确测定, 覆盖中高铅含量区间 ($> 5\%$); 此酒石酸-柠檬酸钠双掩蔽剂协同控钨的测定方法突破了传统方法中 H_2WO_4 沉淀包裹 Pb^{2+} 的技术瓶颈, 为复杂基体样品分析提供了新的技术思路, 为钨矿石资源利用提供可靠的分析技术支撑。需注意滴定法可能受终点判别和读数影响, 操作应规范; 对于痕量或多组分高通量检测仍建议采用更高灵敏度的仪器方法。

[参考文献]

- [1] 全国国土资源标准化技术委员会. 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第4部分: 铅量测定: GB/T 14352.4—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
National Technical Committee on Land and Resources Standardization. Chemical analysis methods of tungsten ores and molybdenum ores—Part 4: Determination of lead content: GB/T 14352.4—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 钨精矿化学分析方法 第10部分: 铅量测定: GB/T 6150.10—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
National Technical Committee on Nonferrous Metals of Standardization Administration of China. Chemical analysis methods of tungsten concentrates—Part 10: Determination of lead content: GB/T 6150.10—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2024.
- [3] U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2023: Tungsten[S]. Reston, VA: U. S. Geological Survey, 2023.
- [4] European Commission. Study on the EU's list of critical raw materials: final report[S]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2020.
- [5] 匡兵, 余泽全. 中国再生钨资源回收利用现状及建议[J]. 中国钨业, 2021, 36(4): 1-5.
Kuang Bing, Yu Zequan. Current status and suggestions for recycling and utilization of recycled tungsten resources in China[J]. China Tungsten Industry, 2021, 36(4): 1-5.
- [6] 余泽全, 苏刚, 田雪芹. 2021 年中国钨工业发展报告[J]. 中国钨业, 2022, 37(2): 1-8.
Yu Zequan, Su Gang, Tian Xueqin. Development report of China's tungsten industry in 2021[J]. China Tungsten Industry, 2022, 37(2): 1-8.
- [7] Taggart J E, ed Analytical methods for chemical analysis of geologic and other materials[S]. U. S. Geological Survey, Open-File Report 02-223, 2002.
- [8] Smith R M, Martell A E. Critical stability constants, Vol. 3: Other Organic Ligands[M]. New York: Plenum Press, 1989.
- [9] Mendham J, Denney R C, Barnes J D, et al. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis [M]. 6th ed. Harlow: Prentice Hall, 2000.
- [10] 罗盈盈, 张文娟, 张文星. 原子荧光光谱法测定钨精矿中铅含量[J]. 中国钨业, 2024, 39(1): 64-69.
Luo Yingying, Zhang Wenjuan, Zhang Wenxing. Determination of lead in tungsten concentrates by atomic fluorescence spectrometry [J]. China Tungsten Industry, 2024, 39(1): 64-69.
- [11] 钟道国. 原子吸收光谱法连续测定钨矿产品中铅锌铋量[J]. 中国钨业, 2013, 28(6): 49-52.
Zhong Daoguo. Continuous determination of lead, zinc and bismuth in tungsten mineral products by atomic absorption

- spectrometry[J]. China Tungsten Industry, 2013, 28(6): 49–52.
- [12] 金矿石化学分析方法 第13部分:铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: GB/T 20899.13—2017[S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
- Methods for chemical analysis of gold ores—part 13: determination of lead, zinc, bismuth, cadmium, chromium, arsenic and mercury contents—inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: GB/T 20899.13–2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [13] Harris D C. Quantitative chemical analysis[M]. 10th ed. New York: W. H. Freeman, 2020.
- [14] National Research Council. Prudent practices in the laboratory: handling and management of chemical hazards [M]. Updated ed. Washington, DC: National Academies Press, 2011.
- [15] American Chemical Society. Safety in academic chemistry laboratories[M]. 8th ed. Washington, DC: American Chemical Society, 2016.
- [16] Pearson R G. Hard and soft acids and bases[J]. J Am Chem Soc, 1963, 85(22): 3533–3539.
- [17] Skoog D A, West D M, Holler F J, et al. Fundamentals of analytical chemistry [M]. 9th ed. Boston: Cengage Learning, 2014.
- [18] Ringbom A. Complexation. in analytical chemistry [M]. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [19] Smith R M, Martell A E. Critical stability constants, Vol. 4: inorganic complexes[M]. New York: Plenum Press, 1976.

Rapid determination of lead in high-tungsten ores by EDTA titration with tartaric acid–sodium citrate synergistic masking system

Zhang Yinyan, Shi Hongjuan, Zhao Haili

(Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650031, China)

Abstract: The accurate determination of lead in tungsten ores is of great significance for resource evaluation and beneficiation-metallurgy process control. However, the analysis of high-content lead in high-tungsten matrices has long been challenged by the occlusion of Pb^{2+} during tungstic acid precipitation and serious interferences from coexisting ions such as Fe^{3+} and Al^{3+} . Existing standard analytical methods are mainly suitable for samples with low tungsten or low lead contents and cannot meet the demand for rapid and accurate determination of medium-to-high lead (>5%) in high-tungsten ores. To address this issue, based on the principle of coordination chemistry, a synergistic tungsten-control system using a tartaric acid-sodium citrate dual masking agent was constructed, and a rapid EDTA titration method was established for the determination of lead in high-tungsten ores. Tartaric acid preferentially complexes W(VI) to form soluble $[\text{WO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$, effectively inhibiting the formation of tungstic acid precipitate with an inhibition rate greater than 98%. Sodium citrate selectively chelates $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, eliminating the influence of their hydrolysis on the titration endpoint. The optimal synergistic effect is achieved at a 1:1 ratio of the two masking agents. The optimized determination conditions are as follows: tartaric acid to sodium citrate ratio of 1:1 (total concentration $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), pH range 5.5–6.0, and masking time 90 s. Under these conditions, spiked recovery experiments showed recoveries of 97.8%–100.2% (average 99.1%) with a relative standard deviation (*RSD*) not exceeding 2.1%. Tungsten content interference experiments confirmed that when the WO_3 content is $\leq 200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the recovery remains above 99.5% with $\text{RSD} \leq 1.8\%$; even when WO_3 reaches $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the recovery is still 97.8% ($\text{RSD} 2.1\%$), markedly superior to the <95% of traditional methods. Interference test results demonstrate that the relative error is far below 2% under single-element interference of Fe^{3+} or Al^{3+} , and it remains below 2% under multi-element synergistic interference (coexistence of Fe^{3+} , Al^{3+} , and WO_3). For special interfering elements such as Sb^{3+} and Bi^{3+} , complete masking can be achieved by adding only 0.2 g of thiourea, with the relative error decreasing from 0.9% to 0.2%. Six replicate determinations of actual high-tungsten ore samples yielded a standard deviation of 0.02%–0.04% and $\text{RSD} \leq 1.3\%$, and the method exhibited good applicability to samples with varying tungsten contents. This method fills the technical gap in current standards for the determination of high-content lead, effectively solves the problem of Pb^{2+} occlusion by H_2WO_4 precipitate in traditional methods, and provides a new technical solution for the rapid and accurate determination of high-content lead in tungsten ores.

Key words: high-tungsten ore; lead determination; EDTA titration; tartaric acid; sodium citrate; masking effect; interfering elements; thiourea