

检测分析

酸溶-碱熔法处理复杂含铅样品铅的检测

孙婷婷^{1,2}, 姜艳水^{1,2}, 张厚杰^{1,2}, 崔育涛^{1,2}

(1. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 三门峡 472000;

2. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

[摘要] 火法炼铜行业综合回收产生的含铋铅精粉在分析检测时为复杂含铅样品, 其中含有钡、砷、铈、锡、铋等元素, 在进行铅含量分析时, 元素间相互影响, 共生包裹严重, 现有检测方法不能同时解决铅完全溶解和多种杂质元素干扰的问题。本文采用酸溶-碱熔的方法对复杂含铅样品进行处理, 酸溶部分的铅采用 EDTA 滴定法测定, 碱熔部分的铅采用原子吸收光谱法测定; 对酸溶溶液采用硫酸分离钡, 溴化氢除砷、铈、锡, EDTA 络合铋的方法, 能够消除多种杂质元素对铅的干扰; 对该方法进行精密度试验和准确度试验, 结果表明相对标准偏差和相对误差均小于 1%。该方法操作相对简便、重现性好、准确度高, 对复杂含铅样品中铅的准确测定具有很好的借鉴作用。

[关键词] 复杂含铅样品; 铅测定; 杂质干扰; 铅溶解; 酸溶-碱熔法; EDTA 滴定法; 原子吸收光谱法

[中图分类号] TF03+1

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)04-0076-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.012

火法炼铜产生的阳极泥中富集了金、银等贵金属, 同时也富集了硒、铈、碲等稀有元素和硅、铅、砷、钡、锡等杂质元素。在企业对铜阳极泥综合回收处理过程中, 产生的副产品为含铋铅精粉, 含铅 40% 左右, 被当做副产品出售, 准确检测其中的铅对企业贸易结算尤其重要。由于样品中钡、砷、铈、锡、铋、硅等元素也在冶炼过程中进一步富集, 其中钡高达 10% 以上, 砷 4%、铋 4% 左右, 成分复杂, 干扰元素相互影响、共生包裹严重。现有标准检测方法都有各自的局限性, GB/T 14353.2—2010^[1]、YS/T 461.1—2003^[2] 没有消除钡、砷等元素的影响; 方法 GB/T 8152.1—2006^[3] 采用酸溶法, 无法完全溶解样品中的铅, 同样没有消除钡的干扰; 方法 GB/T 8152.2—2006^[4] 采用反滴定法解决了钡的干扰问题, 但步骤复杂, 时间长, 且其中的砷、铈、锡的干扰

没有完全消除。

本方法对上述复杂含铅样品中各干扰元素综合考虑, 并进行消除; 同时进行了滤液和不溶残渣中铅的测定, 可以快速准确测定铜冶炼过程中形成的含铋铅精粉中铅的含量。

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

分析过程中使用的试剂均为分析纯, 水均为二级水。

试剂: 硝酸, 盐酸, 硫酸, 氟化氢铵, 氢氧化钠, 溴化氢, 酒石酸, 乙醇, 乙酸, 乙酸铵, EDTA, 二甲酚橙, 氟化钠, 硫脲, 抗坏血酸, 氨水。

设备: 分析天平(生产厂家: 梅特勒公司, 型号: AL104), 原子吸收光谱仪(生产厂家: 北京谱析通用公司, 型号: A3F-12), 高温炉(生产厂家: 天津市泰斯特仪器有限公司, 型号: SRJX-4-13), 镍坩埚(规格: 50 mL)。

1.2 试验原理

试样中的铅以硫酸铅、硫化铅为主, 还有少量的

[收稿日期] 2021-12-26

[作者简介] 孙婷婷(1988—), 女, 吉林延边人, 冶金工程师, 主要从事有色金属冶炼分析检测工作。

[引用格式] 孙婷婷, 姜艳水, 张厚杰, 等. 酸溶-碱熔方法处理复杂含铅样品铅的检测[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 76-80.

硅酸铅。部分铅被硅酸盐或硫酸钡等包裹。影响铅检测的主要杂质包括钡、铋、砷、锑、锡等。

由于样品中含有大量的钡,在硫酸存在时,钡易与铅形成硫酸铅钡混晶沉淀,影响铅的溶出。为避免这种情况出现,采用盐酸和硝酸溶解样品,其中铅以 Pb^{2+} 和 $PbCl_4^{2-}$ 形式进入溶液。在浓盐酸介质下,用少量的硫酸将钡提前分离^[6]。化学反应方程式见式(1)~(3)。



砷、锑、锡等杂质也随铅进入了溶液,在溶液中加入溴化氢将砷、锑、锡等以溴化物的形式挥发去除。加入酒石酸掩蔽钙、镁、铝、铁等微量的杂质离子。然后加入稀硫酸沉淀铅,再经乙酸-乙酸铵溶液溶解,在 pH 值为 1.5~1.7 时,用 EDTA 溶液通过配合将铋的干扰消除,在 pH 值为 5.5~5.7 时直接滴定其中的铅。

不被酸溶解的残渣(包括硅酸铅和包裹铅等)和滤纸,在镍坩埚中用氢氧化钠进行熔融,盐酸浸出熔融物,然后用原子吸收光谱法测定铅^[5]。

EDTA 滴定法测定铅的结果和原子吸收光谱法测定铅的结果之和即为样品中铅的最终结果。

1.3 试验方法

准确称取 0.300 0 g 试样于 400 mL 烧杯中,加入 10 mL 浓硝酸、0.3 g 氟化氢铵,加热溶解至溶液剩余约 5 mL 时加入浓盐酸 40 mL,继续加热至溶液清亮;滴加 4 滴硫酸(1+1),取下稍冷,用水冲洗表面皿及杯壁;趁热用中速定量滤纸过滤,用热水冲洗滤纸和残渣,滤纸无黄色后再冲洗 3 次,滤液置于 400 mL 烧杯中。

将滤纸及残渣转移至镍坩埚中,在 600 °C 温度下灰化后,冷却,先加入 1 g 氢氧化钠混匀,再覆盖约 1.5 g 氢氧化钠,在 600 °C 温度下熔融 15 min,冷却至室温。将坩埚放入 400 mL 烧杯中,用 30 mL 盐酸(1+1)浸出熔融物,将浸出液转移至 100 mL 容量瓶中,定容,混匀,用原子吸收光谱仪测定其中的铅,同时做空白试验。

将滤液置于电热板上加热至体积约 10 mL,加入 10 mL 硫酸(1+1)、10 mL 溴化氢,摇匀,加热至硫酸冒白烟,取下冷却;加入盐酸 10 mL、溴化氢 10 mL,继续加热至硫酸冒白烟,溶液颜色变清亮后,

冷却至室温。用水洗涤杯壁及表面皿,加水至 50 mL,加 0.5 g 酒石酸,加热煮沸 2 min,保温 10 min;冷却至室温后,加乙醇 10 mL,静置 2 h 后用慢速滤纸过滤。用硫酸(2+98)洗涤杯壁及表面皿两次,将滤液和洗液转移至 250 mL 容量瓶中,以 5% 盐酸定容,用原子吸收光谱仪测定其中的铅。

将沉淀连同滤纸转移至原烧杯中,加入 50 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液,加热溶解几分钟,使沉淀完全溶解,待溶液冷却后,用硝酸(1+1)调整 pH 值至 1.5~1.7,加 0.2 g 抗坏血酸,2 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色至亮黄色。然后,用氨水调整 pH 值至 5.5~5.7,加饱和硫脲溶液 2 mL、氟化钠 0.2 g,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变至亮黄色为终点。

2 结果与讨论

2.1 试样的溶解方法

由于该副产品是在卡尔多炉经高温提取金银后形成的熔炼渣,所以其中的铅和钡主要以硫酸盐和硅酸盐为主,并相互包裹,采用盐酸、硫酸和硝酸加氟化氢铵的方法,不能将其中的铅溶解完全。本文方法采用盐酸加硝酸再加氟化氢铵的方法,对样品进行溶解,然后对酸不溶残渣加氢氧化钠熔融,再用盐酸浸取后定容,用原子吸收光谱法测定铅。

仪器条件:波长,283.3 nm;灯电流,2.5 mA;乙炔流量,1.0 L/min;测定方式,火焰法。测定时同时带样品空白,将溶液稀释至 100 mL,保持 HCl 体积浓度约 5% (V/V)。

铅标准溶液:5% 盐酸介质,铅浓度分别为 0.00、10.00、20.00、30.00、40.00、50.00 $\mu\text{g/mL}$,绘制标准曲线。

取 2 个样品,每个样品同时进行了 3 次测定,残渣中铅含量结果见表 1。

表 1 残渣中铅含量

Table 1 Lead content in residue

样品 编号	称样量/g	残渣中含铅量/mg		
		1	2	3
1#	0.300 0	4.31	4.64	4.50
2#	0.300 0	4.46	4.52	4.55

试验结果表明,残渣中约有 1.5% 的铅没有被溶出。本文方法采用先进行酸溶,再对残渣进行碱

熔的办法进行测定,使样品溶解完全,保证了铅检测结果的准确性。

2.2 盐酸加入量的选择

本组试验采用的试样含铅为 40% 左右,称样量为 0.3 g,盐酸加入量试验结果见表 2。

表 2 盐酸加入量选择试验

Table 2 Test of hydrochloric acid dosage selection

盐酸加入量	10 mL	20 mL	30 mL	40 mL
观察现象	沉淀明显	沉淀明显减少	沉淀不明显	无沉淀且溶液清亮

试验结果表明,当加入 40 mL 浓盐酸时试样中无沉淀且溶液变得清亮,即可完全溶解其中的铅,故选择盐酸用量为 40 mL。

2.3 分离钡时硫酸加入量

在试样量 0.3 g 的情况下,钡含量 10% ~ 15%,钡的重量在 30 ~ 45 mg,完全分离钡需要的纯硫酸约为 32 mg,所以,在沉淀钡时,加入 4 滴硫酸(1 + 1),约合纯硫酸 184 mg 即可。

2.4 氢氧化钠加入量

硫酸钡沉淀和不溶残渣的量不足 0.1 g,为了降低钠离子对原子吸收光谱仪测定铅的影响,应尽量减少氢氧化钠用量。

通过试验确定,先用 1 g 氢氧化钠与残渣混匀,再用 1.5 g 氢氧化钠覆盖,在 600 °C 下,15 min 即可将试样全部熔融。

在盐酸介质下,定容至 100 mL,用原子吸收光谱测定铅,同时带样品空白试验。本文通过对同一样品进行加标试验,考察钠离子对铅的影响,结果见表 3。

表 3 铅回收率测定结果

Table 3 Determination results of lead recovery rate

加铅标量/mg	测得值/mg	回收率/%
0	10.74	—
10	20.92	101.80
20	30.65	99.55
30	41.23	101.63

试验结果表明:铅加标回收率在 99% ~ 102%,由于残渣中的铅在试样中占 1.5% ~ 2%,钠离子对总体铅含量的测定影响甚小。

2.5 溴化氢加入量和加入次数的选择

样品中含有 4% 左右的砷和锑以及少量的锡(0.5% ~ 1%)等干扰元素,通过加入溴化氢将砷、锑、锡等形成易挥发的溴化物除去。

本组试验对样品除杂质前和除杂质后的铅含量分别进行测定;同时考察了溴化氢的加入量,用 ICP 检测挥发后溶液中砷、锑、锡含量。试验结果见表 4、表 5。

表 4 样品中铅测定结果

Table 4 Determination results of lead in samples

样品编号	除杂质前铅含量	除杂质后铅含量
1 [#]	45.85	41.82
2 [#]	43.55	39.64

表 5 砷、锑、锡检测结果

Table 5 Detection results of arsenic, antimony and tin

溴化氢加入量	As/%	Sb/%	Sn/%
5 mL	0.21	0.18	0.12
10 mL	0.08	0.05	0.02
15 mL	0.07	0.05	0.01
20 mL	0.03	0.02	0.01

试验结果表明:试样中砷、锑、锡等杂质若不加氢溴酸挥发去除,会导致铅结果偏高;当溴化氢加入量为 10 mL 时,溶液中残留的砷、锑、锡含量均低于 0.1%,不再对铅的测定形成干扰。为保证对不同样品的除杂效果,本方法选择溴化氢加入量为 20 mL,分 2 次加入。

2.6 沉淀静置时间的选择

采用加乙醇的方法对硫酸铅沉淀进行静置试验,对静置后滤液中铅含量用原子吸收光谱法进行测定。仪器条件:波长,283.3 nm;灯电流,2.5 mA;乙炔流量,1.0 L/min;测定方式,火焰法。测定时同时带样品空白,将溶液稀释至 250 mL,保持盐酸体积浓度约 5% (V/V),试验结果见表 6。

表 6 静置后滤液中铅测定结果

Table 6 Determination results of lead in filtrate after standing

静置时间	10 min	30 min	60 min	120 min	180 min
铅含量/(mg·L ⁻¹)	20.2	16.3	12.6	8.1	8.0

试验结果表明,静置 2 h 后,溶液中的铅含量已基本稳定,故选择静置时间为 2 h。

2.7 精密度试验

采用本文方法对 2 个复杂含铅样品中的铅进行了 7 次测定,结果见表 7。

试验结果表明:采用本方法对复杂含铅样品中的铅进行测定,相对标准偏差均小于 1%,该方法精

密度较好。

2.8 准确度试验

采用本文方法对 GBW(E)070173 国家标准物质铅精矿中的铅进行测定,结果见表 8。

试验结果表明:采用本方法对 GBW(E)070173 国家标准物质铅精矿中的铅进行测定,相对误差小于 1%,该方法准确度较好。

表 7 精密度测定结果

Table 7 Results of precision measurement

样品编号	元素	测定值/%							平均值/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7		
1#	Pb	41.83	41.82	41.63	41.84	41.90	41.91	42.06	41.86	0.30
2#		39.59	39.73	39.56	39.76	39.67	39.80	39.62	39.68	0.23

表 8 准确度测定结果

Table 8 Accuracy measurement results

样品编号	元素	标准值/%	测定值/%			平均值/%	相对误差/%
			1	2	3		
GBW(E)070173	Pb	57.44	57.56	57.40	57.63	57.53	0.16

3 结论

针对采用国家标准方法和行业标准方法分析测定铜冶炼过程中形成的复杂含铅物料中铅的含量所存在的问题,本文采用酸溶-碱熔的方法对复杂含铅样品进行处理,并进行铅检测试验,得出以下结论。

1) 对复杂难处理含铅样品采用盐酸 + 硝酸 + 氟化氢铵进行溶解,约有 1.5% 的铅没有被溶出。

2) 对复杂难处理含铅样品先采用盐酸 + 硝酸 + 氟化氢铵进行酸溶,再对残渣加氢氧化钠进行碱熔,可以使样品溶解完全,能够保证铅检测结果的准确性。

3) 检测过程采用硫酸分离钡,溴化氢除砷、锑、锡,EDTA 配合铋的方法来消除杂质对铅的干扰。

4) 酸溶部分的铅采用 EDTA 滴定法测定,碱熔部分的铅采用原子吸收光谱法测定,两个结果之和即样品中铅含量的最终结果。

5) 对该方法进行精密度试验和准确度试验,结果显示相对标准偏差小于 1%,相对误差小于 1%,此数据表明采用酸溶-碱熔的方法对复杂含铅样品进行处理可行,最终样品检测结果可靠。

该方法操作相对简便,重现性好、准确度高,对

火法炼铜行业综合回收产生的过程产品和副产品中铅的准确测定具有很好的借鉴作用。

[参考文献]

- [1] 全国国土资源标准化技术委员会. 铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 2 部分: 铅量的测定; GB/T 14353. 2—2010 [S]. 2010.
National Technical Committee for Land and Resources Standardization. Methods for chemical analysis of copper ore, lead ore and zinc ore. Part 2: Determination of lead content; GB/T 14353. 2—2010 [S]. 2010.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 混合铅锌精矿化学分析方法 铅量和锌量的测定; YS/T 461. 1—2003 [S]. 2003.
National Technical Committee for the Standardization of Nonferrous Metals. Determination of lead and zinc content in the chemical analysis method of mixed lead-zinc concentrate; YS/T 461. 1—2003 [S]. 2003.
- [3] 全国有色金属标准化技术委员会. 铅精矿化学分析方法 铅量的测定 酸溶解-EDTA 滴定法; GB/T 8152. 1—2006/ISO 13545: 2000 (E) [S]. 2006.
National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Methods for chemical analysis of lead concentrates-Determination of lead content-Acid dissolution-EDTA titration method; GB/T 8152. 1—2006/ISO 13545: 2000 (E) [S]. 2006.
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会. 铅精矿化学分析方法 铅量的测定 酸溶解-EDTA 返滴定法; GB/T 8152. 2—2006/ISO

11441: 1995[S]. 2006.

National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Methods for Chemical Analysis of Lead Concentrate Acid dissolution-EDTA back titration method: GB/T8152. 2—2006/ISO 11441: 1995[S]. 2006.

[5] 闵国华,张庆建,刘美东,等. 含钡铅矿中铅测定的前处理方法探讨[J]. 中国有色冶金,2017,46(3):58-61.

MIN Guohua, ZHANG Qingjian, LIU Meidong, et al. Discussion

on the pretreatment method of lead determination in barium-bearing lead ores [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017,46(3): 58 - 61.

[6] 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):920-923.

LI Zhiwei. EDTA complexometric titration for rapid determination of lead in barium-bearing lead ores [J]. Rock and mineral test, 2013,32(6): 920 - 923.

Measurement of lead in complex lead-containing samples treated by the acid leaching-alkali fusion method

SUN Ting-ting^{1,2}, JIANG Yan-shui^{1,2}, ZHANG Hou-jie^{1,2}, CUI Yu-tao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resources of Henan Province, Sanmenxia 472000, China;
2. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia 472000, China)

Abstract: Complex lead-containing samples from comprehensive recovery in pyrometallurgical copper smelting industry contain elements such as Ba, As, Sb, Sn and Bi. In the analysis of lead content, the elements are severely symbiotic and enwrapped due to interaction. The existing detection methods can not solve the problems of complete dissolution of lead and interference of various impurity elements at the same time. In this paper, the acid leaching-alkali fusion method was adopted to treat complex lead-containing samples. The lead leached by acid was measured by EDTA titration, and the lead dissolved by alkali fusion was measured by atomic absorption spectrometry. For acid-leaching solution, sulfuric acid was adopted for separating Ba, hydrogen bromide for removing As, Sb and Sn, and EDTA for Bi complexation, which eliminated the interference of various impurity elements on lead. The method was applied to the measurement of lead in Reference Material Lead Concentrates GBW(E)070173, and the relative error of the obtained result was less than 1%. The method is relatively easy and convenient in operation, with good reproducibility and high accuracy, which is of great reference for accurate measurement of lead in complex lead-containing samples.

Key words: complex lead ore; lead measurement; impurity element interference; lead dissolution; acid leaching-alkali fusion method; EDTA titration; atomic absorption spectrometry