

Na<sub>2</sub>EDTA 滴定法测定铅滤饼中铅

吕茜茜

(铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心)

**摘要:**研究建立了铅滤饼中铅量的分析方法。试样采用氟化氢铵、盐酸、硝酸和硫酸溶解,氢溴酸除去砷、锡干扰,利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,巯基乙酸作为掩蔽剂,二甲酚橙作为指示剂,用 Na<sub>2</sub>EDTA 标准滴定溶液滴定试液中铅,采用火焰原子吸收光谱法测定滤液中铅进行补正,二者相加即为试样中铅量。实验结果表明:在最佳实验条件下,方法测定结果的相对标准偏差为 0.147 %~0.269 %,加标回收率为 99.30 %~101.00 %,能够很好满足铅滤饼中铅量的测定需要。

**关键词:**Na<sub>2</sub>EDTA 滴定法;铅滤饼;铅;干扰元素;火焰原子吸收光谱法;补正

中图分类号:TD926.3

文章编号:1001-1277(2025)03-0102-03

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20250318

## 引言

火法炼铜过程产生的烟尘,经浆化后浆液通过分离得到含铅铋白渣浆液,白渣浆液经过硫酸浸出过滤后得到的渣称为铅滤饼<sup>[1]</sup>。随着中国精炼铜行业的不断发展,精炼铜产量逐年增加,现已超过 1 000 万 t,随之每年将产生一定量的铅滤饼,其为黑色固体,主要成分为铅、铋、铜、砷、锡等,现作为铅资源回收利用<sup>[2-11]</sup>。目前,针对铅滤饼中铅量分析的国家标准或者行业标准还没有,相关检测机构均是借鉴铅精矿中铅测定的国家标准<sup>[12]</sup>。而铅滤饼的组成成分与铅精矿有很大差别,造成检测的准确性无法保证,贸易摩擦频繁。因此,研发一种铅滤饼中铅量测定的化学分析方法很有必要。

## 1 实验部分

## 1.1 主要试剂

盐酸、硝酸、硫酸、氨水、高氯酸、氢溴酸、无水乙醇,均为分析纯试剂。氟化氢铵饱和溶液,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),二甲酚橙溶液(1 g/L),实验用水为去离子水。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.5~6.0):150 g 无水乙酸钠与 20 mL 冰乙酸混合,加水稀释至 1 L,混匀。

2 mg/mL 铅标准溶液:称取 1.000 0 g 金属铅(纯度大于 99.99 %),置于 200 mL 烧杯中,加入 25 mL 硝酸(1+3),盖上表面皿,待低温溶解完全,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。该标准溶液中铅

质量浓度为 2 mg/mL。

200 μg/mL 铅标准溶液:将 2 mg/mL 铅标准溶液稀释 10 倍。

乙二胺四乙酸二钠(Na<sub>2</sub>EDTA)标准滴定溶液(0.010 mol/L):称取 3.73 g 乙二胺四乙酸二钠,置于 400 mL 烧杯中,加水微热溶解,冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。放置 2 d 后标定。移取 20 mL 2 mg/mL 铅标准溶液于 400 mL 锥形瓶中,低温蒸至 5 mL 后取下稍冷,加入 50 mL 水,用氨水(1+1)中和至微红色,加入 30 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、4 滴二甲酚橙指示剂,混匀,用 Na<sub>2</sub>EDTA 标准滴定溶液滴定至试液由紫红色变为亮黄色为终点。随同做空白实验,平行标定 4 份。测定结果极差应不大于  $4 \times 10^{-5}$  mol/L,取其平均值。

## 1.2 仪器

火焰原子吸收光谱仪,附铅空心阴极灯,其最佳工作条件见表 1。

表 1 火焰原子吸收光谱仪工作条件

Table 1 Instrument working conditions of fire atomic absorption spectrometry

| 波长/nm | 灯电流/mA | 燃烧器高度/mm | 乙炔流量/(L·min <sup>-1</sup> ) | 空气流量/(L·min <sup>-1</sup> ) |
|-------|--------|----------|-----------------------------|-----------------------------|
| 283.3 | 2      | 5        | 1.5                         | 6                           |

## 1.3 实验方法

准确称取 0.2 g 试样(精确至 0.000 1 g)置于 300 mL 锥形瓶中,用少量水润湿,加入 2 mL 氟化氢铵饱和溶液、10 mL 盐酸,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

收稿日期:2024-09-01;修回日期:2024-10-30

作者简介:吕茜茜(1984—),女,高级工程师,从事仪器分析和有色重金属、稀贵金属、稀土等矿产品、中间产品的检测与研究;E-mail: 282677188@qq.com

微沸溶解 3~5 min,取下;稍冷后加入 5 mL 硫酸,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,于电热板上低温蒸至近干,取下;冷却后沿杯壁加入 50 mL 硫酸(5+95),煮沸,取下;冷却后加入 10 mL 无水乙醇,流动水冷却后静置 1 h。采用倾泻法于慢速定量滤纸过滤,用硫酸洗涤液(2+98)洗涤烧杯和沉淀数次,直至用硫氰酸钾溶液检查滤液无红色出现为止。将沉淀和滤纸一起转入原烧杯中,加入 30~50 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.5~6.0),于电热板上保持微沸数分钟,待沉淀全部溶解,取下,冷却。用水稀释溶液至 200 mL 左右,加入少许抗坏血酸、3~4 滴二甲酚橙溶液,边搅拌边加入 3 mL 巯基乙酸溶液,立即用 Na<sub>2</sub>EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变成亮黄色即为终点。

将洗涤液和滤液收集于烧杯中,加热浓缩至小体积,加入 5 mL 硝酸,冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。以水调零,于火焰原子吸收光谱仪测量洗涤液和滤液的吸光度。

1.4 校准曲线绘制

准确移取 0.1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 200 μg/mL 铅标准溶液置于 1 组 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。于火焰原子吸收光谱仪波长 283.3 nm 处,使用空气-乙炔火焰进行测定。以铅质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

试样中铅质量分数计算公式为:

$$w = \frac{c(V_1 - V_2) \times 207.2 + 10^{-3} m_1}{1000 m_0} \times 100 \% \quad (1)$$

式中:w 为试样中铅质量分数(%);c 为 Na<sub>2</sub>EDTA 标准滴定溶液浓度(mol/L);V<sub>1</sub> 为试样消耗标准溶液的体积(mL);V<sub>2</sub> 为空白消耗标准溶液的体积(mL);207.2 为铅的摩尔质量(g/mol);m<sub>1</sub> 为滤液中铅量(μg);m<sub>0</sub> 为试样质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 共存元素的干扰

2.1.1 砷、锡元素的干扰

由于铅滤饼成分复杂,含砷和二氧化硅大于 5%;含锡大于 0.5% 时,会对铅的测定产生干扰<sup>[13-15]</sup>。此外,样品溶解过程中,锡易水解,影响铅的测定。通常采用硫酸冒烟后,加入氢溴酸加热挥发溴化锡、溴化砷的方法消除锡、砷的干扰。综合考虑,氢溴酸加入量选择 5 mL。

2.1.2 铋元素的干扰

铅滤饼中含铋大于 10%,而铋易水解,与铅生成硫酸铅铋沉淀,不能完全与硫酸铅分离,对铅量的测定造成正干扰<sup>[16-18]</sup>。移取 5.00 mL 10 mg/mL 铅标准溶液于 300 mL 锥形瓶中,分别加入一定量的铋,并将

滴定前加入和不加入 3 mL 巯基乙酸溶液进行了对比实验,测定结果见表 2。从表 2 可以看出:不加入巯基乙酸溶液时,测定结果偏高;加入 3 mL 巯基乙酸溶液后,可有效掩蔽溶液中铋对铅测定的干扰。综合考虑,确定加入 3 mL 巯基乙酸溶液去除铋的干扰。

表 2 铋干扰实验结果

Table 2 Test results of bismuth interference

| Bi 加入量/mg | Pb 测定结果/mg |          |
|-----------|------------|----------|
|           | 不加入巯基乙酸溶液  | 加入巯基乙酸溶液 |
| 1         | 50.03      | 49.99    |
| 4         | 50.19      | 49.98    |
| 8         | 50.44      | 49.96    |
| 10        | 50.99      | 50.01    |

2.1.3 其他元素的干扰

铅滤饼中其他元素质量分数为:Fe 5%~15%、Zn 2%~8%、Ca 0.5%~5%、Cd 0.5%~5%、Sb 小于 0.50%、In 小于 0.50%。移取 5.00 mL 10 mg/mL 铅标准溶液于 300 mL 锥形瓶中,分别加入上述元素的最大量,按分析步骤进行测定。结果显示,沉淀分离后,上述元素对测定结果无影响。

2.2 沉淀时间的选择

为了考察硫酸铅沉淀时间对铅的影响<sup>[19]</sup>,移取 5.00 mL 10 mg/mL 铅标准溶液于 300 mL 锥形瓶中,按分析步骤进行测定,沉淀后分别放置不同的时间,测定结果见表 3。从表 3 可以看出:沉淀 0.5 h 后,基本沉淀完全,达到稳定。综合考虑,沉淀时间选择 1 h。

表 3 沉淀时间实验结果

Table 3 Test results of settling time

| 沉淀时间/h | 沉淀中 Pb 量/mg | 滤液中 Pb 量/mg | Pb 总量/mg |
|--------|-------------|-------------|----------|
| 0.5    | 49.36       | 0.63        | 49.99    |
| 1      | 49.38       | 0.59        | 49.97    |
| 1.5    | 49.40       | 0.65        | 50.05    |
| 2      | 49.34       | 0.57        | 49.91    |

2.3 铅量的补正

硫酸铅沉淀溶解后,Na<sub>2</sub>EDTA 滴定溶液中的铅,滤液中可能会有一定的铅<sup>[20]</sup>。为了考察滤液中铅量,分别移取 2.00 mL、6.00 mL 10 mg/mL 铅标准溶液于 300 mL 锥形瓶中,按分析步骤进行测定,滤液中铅量测定结果见表 4。从表 4 可以看出:滤液中铅量为 0.45~0.57 mg 时,损失率为 0.88%~2.39%。因此,实验采用火焰原子吸收光谱法补正滤液中铅量。

2.4 方法的精密度实验

按照分析步骤,对不同铅含量的 2 个铅滤饼样品进行 7 次测定,结果见表 5。从表 5 可以看出:本方法测定结果的相对标准偏差为 0.147%~0.269%,精密度满足要求。

表4 滤液补正实验结果

Table 4 Test results of filtrate correction

| Pb量/mg | 沉淀中Pb量/mg | 滤液中Pb量/mg | Pb总量/mg | 损失率/% |
|--------|-----------|-----------|---------|-------|
| 20.00  | 19.52     | 0.46      | 19.98   | 2.30  |
|        | 19.57     | 0.45      | 20.02   | 2.25  |
|        | 19.59     | 0.48      | 20.07   | 2.39  |
| 60.00  | 59.45     | 0.53      | 59.98   | 0.88  |
|        | 59.44     | 0.54      | 59.98   | 0.90  |
|        | 59.47     | 0.57      | 60.04   | 0.95  |

注:损失率为滤液中Pb量/Pb总量。

表5 方法的精密度实验结果

Table 5 Test results of precision of the method

| 样品编号           | 测定结果/% |       |       |       |       |       |       |  | RSD/% |
|----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|-------|
| 1 <sup>#</sup> | 19.62  | 19.59 | 19.67 | 19.69 | 19.56 | 19.58 | 19.68 |  | 0.269 |
| 2 <sup>#</sup> | 32.24  | 32.25 | 32.29 | 32.22 | 32.28 | 32.34 | 32.28 |  | 0.147 |

2.5 加标回收率实验

实验选用2个不同含量的铅滤饼样品,分别准确加入不同量铅标准溶液,按分析步骤进行加标回收率实验,结果见表6。从表6可以看出:该方法的加标回收率为99.30 %~101.00 %,准确度良好。

表6 加标回收率实验结果

Table 6 Test results of spike recovery

| 样品中铅量/mg | 标准物质加入量/mg | 总铅量/mg | 加标回收率/% |
|----------|------------|--------|---------|
| 39.29    | 10.00      | 49.25  | 99.60   |
| 39.29    | 10.00      | 49.22  | 99.30   |
| 39.29    | 20.00      | 59.36  | 100.35  |
| 39.29    | 20.00      | 59.42  | 100.65  |
| 64.58    | 20.00      | 84.78  | 101.00  |
| 64.58    | 20.00      | 84.62  | 100.20  |

3 结 语

采用氢溴酸除砷、锡,硫酸沉淀铅,将铅与其他杂质分离,用乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解硫酸铅沉淀,用

Na<sub>2</sub>EDTA标准滴定溶液滴定铅,火焰原子吸收光谱法补正滤液中铅。该方法简便快速,准确度和精密度高,能够满足铅滤饼中铅量的检测需求。

[参 考 文 献]

[1] 唐巾尧,王云燕,徐慧,等.铜冶炼多源固废资源环境属性的解析[J].中南大学学报(自然科学版),2022,53(10):3 811-3 826.

[2] 李先和,马成骋,马平一.铜冶炼物料中铅、砷、汞的分布走向及回收处理技术研究[J].中国有色冶金,2019,48(4):17-20.

[3] 刘士祥,陈一恒,董广刚,等.铜冶炼含汞酸泥湿法处理工业研究[J].中国有色冶金,2020,49(3):23-27.

[4] 邱文顺,陈钢,蔡兵,等.铅滤饼硫酸化焙烧试生产[J].中国有色冶金,2017,46(6):7-9.

[5] 徐磊,阮胜寿.矿铜冶炼过程中汞的走向及回收工艺探讨[J].铜业工程,2017(1):71-74,80.

[6] 巢冲.酸泥浸铅渣中铋回收工艺研究[J].铜业工程,2021(3):54-57.

[7] 简志超,王日,韩亚丽.分银渣脱铅工艺研究[J].铜业工程,2019(3):43-45.

[8] 周天瑜,张鑫,聂兴信,等.某铅锌浮选厂颗粒物浓度分布及其影响研究[J].黄金,2024,45(9):87-91.

[9] 丁丹阳,李天恩,赵荣艳,等.金精矿综合回收铅锌工艺试验研究[J].黄金,2023,44(11):48-52.

[10] 鲁新州,林东建,曲思思,等.某铅锌银多金属矿浮选试验研究[J].黄金,2023,44(8):58-62.

[11] 任飞,李志锋,胡志刚,等.内蒙古某含银铜铅锌多金属硫化矿石选矿试验研究[J].黄金,2021,42(8):61-66.

[12] 中国国家标准化管理委员会.铅精矿化学分析方法 第1部分:铅量的测定 酸溶解-EDTA滴定法:GB/T 8152.1—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

[13] 郝璐,范丽新.EDTA滴定法测定分银渣中的铅含量[J].中国无机分析化学,2019,9(3):33-36.

[14] 穆岩,赵亚明,柳华丽.EDTA滴定法测定含铋白烟灰中铅[J].黄金,2021,33(12):86-88.

[15] 李婷,陈殿耿.Na<sub>2</sub>EDTA滴定法测定粗锡中铋[J].广州化工,2024,52(2):187-189,230.

[16] 陈兰.EDTA滴定法测定铜冶炼烟灰中的铅[J].当代化工研究,2023(7):34-36.

[17] 黎香荣,罗明贵,黄园,等.自动光度滴定法测定铅精矿中铅含量[J].化工设计通讯,2020,46(1):73-74.

[18] 王彩华,谢辉,徐思婷.Na<sub>2</sub>EDTA滴定法测定铜冶炼分银渣中铅含量[J].材料研究与应用,2020,14(4):322-329.

[19] 张园.Na<sub>2</sub>EDTA滴定法测定粗二硫化砷中铅含量[J].中国无机分析化学,2021,11(4):72-75.

[20] 张越,芦新根,洪博,等.EDTA滴定法测定矿石中铅含量的方法改进[J].中国无机分析化学,2020,10(6):23-27.

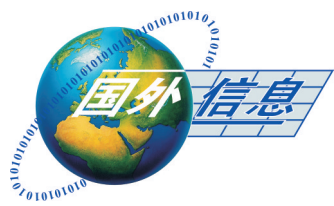
Determination of lead in lead filter cake by Na<sub>2</sub>EDTA titration

Lü Qianqian

(Testing and Research Center, Tongling Nonferrous Metals Group Holdings Co., Ltd.)

**Abstract:** A method for analyzing lead content in lead filter cake was developed. The sample was dissolved using ammonium hydrogen fluoride, hydrochloric acid, nitric acid, and sulfuric acid. Arsenic, and tin interferences were removed with hydrobromic acid, while lead was separated from other interfering elements via sulfate precipitation. The precipitate was dissolved in an acetate-acetic acid buffer solution. Thioglycolic acid was employed to mask bismuth, and xylenol orange served as the indicator. Lead in the solution was titrated with a standardized Na<sub>2</sub>EDTA solution. Residual lead in the filtrate was corrected using fire atomic absorption spectrometry, and the total lead content was obtained by summing both results. Experimental data show that under optimal conditions, the method achieves a relative standard deviation of 0.147 %–0.269 % and a recovery rate of 99.30 %–101.00 %, effectively meeting the requirements for lead determination in lead filter cakes.

**Keywords:** Na<sub>2</sub>EDTA titration; lead filter cake; lead; interfering elements; fire atomic absorption spectrometry; correction



2024 年第四季度及全年黄金需求趋势

2024 年第四季度黄金需求总量(包含场外交易投资)同比增长 1 %,创下季度新高;全年总需求也随之达到创纪录的 4 974.5 t。全球央行继续以惊人的速度囤积黄金:购金量已连续 3 年超过 1 000 t,其中第四季度购金量更是大增至 333 t。全年投资总需求增长 25 %至 1 180 t,创四年来新高。黄金 ETF 对整体投资需求的年同比增幅产生巨大助力:2024 年是自 2020 年以来首次黄金 ETF 持仓量基本保持不变的一年,这与前三年的大规模流出形成鲜明对比。全年金条和金币需求与 2023 年持平,为 1 186 t。但是,该板块需求的构成发生了变化:金条投资持续增长,而金币需求下降。

2024 年全年科技用金也为全球黄金需求总量的增加提供了支持:主要受人工智能应用持续增长的影响,

2024 年科技用金同比上涨 21 t。

2024 年第四季度及全年,金饰需求欠佳,呈现出与其他板块的火热截然不同的景象:全年金饰消费量创有数据统计以来的新低,仅为 1 877 t。尽管如此,总体金饰消费额依然增长了 9 %,达 1 440 亿美元,这表明消费者虽因高金价降低了购买的总量,但其在金饰上的消费预算并未减少。

2024 年第四季度平均金价升至 2 663 美元/盎司,创下历史新高;年平均金价为 2 386 美元/盎司,同比上升 23 %。

以价值计算,全球黄金需求已达前所未有的高位。创纪录的高金价和需求推动第四季度的黄金需求总额达 1 110 亿美元。2024 年的年度需求总额也高达 3 820 亿美元。

黄金供应总量同比增长 1 %,达 4 974 t,创下有数据统计以来的新高。矿产金和回收金的增长共同推动了黄金供应总量的增加。

第四季度的疲软令全年场外投资(OTC)水平出现轻微下滑。高净值投资者的黄金需求依然稳健,但场外投资的其他领域也出现了一定的获利退出行为。

2023 年与 2024 年第四季度及全年全球黄金供应和需求趋势对比见表 1。

表 1 2023 年与 2024 年第四季度及全年全球黄金供应和需求趋势对比  
Table 1 Global gold supply and demand trend (Q4 and full year) 2023 versus 2024

| 指标           | 2023 年全年 | 2024 年全年 | 年同比变化/% | 2023 年第四季度 | 2024 年第四季度 | 季度同比变化/% |
|--------------|----------|----------|---------|------------|------------|----------|
| 黄金供应量        |          |          |         |            |            |          |
| 金矿产量         | 3 644.1  | 3 661.2  | 0       | 955.4      | 953.6      | 0        |
| 生产商净套保量      | 67.4     | -56.8    |         | 19.9       | -15.0      |          |
| 回收金          | 1 234.4  | 1 370.0  | 11      | 311.2      | 358.8      | 15       |
| 总供应量         | 4 945.9  | 4 974.5  | 1       | 1 286.5    | 1 297.4    | 1        |
| 黄金需求量        |          |          |         |            |            |          |
| 金饰制造         | 2 191.0  | 2 003.5  | -9      | 583.6      | 516.5      | -12      |
| 金饰消费         | 2 110.6  | 1 877.1  | -11     | 620.9      | 547.1      | -12      |
| 金饰库存         | 80.4     | 126.4    | 57      | -37.3      | -30.6      |          |
| 科技用金         | 305.2    | 326.1    | 7       | 82.2       | 83.7       | 2        |
| 电子用金         | 248.7    | 270.6    | 9       | 67.6       | 69.6       | 3        |
| 其他工业用金       | 47.1     | 46.5     | -1      | 12.3       | 11.9       | -4       |
| 牙科用金         | 9.4      | 8.9      | -5      | 2.3        | 2.2        | -6       |
| 投资需求         | 945.5    | 1 179.5  | 25      | 259.8      | 344.0      | 32       |
| 金条与金币总需求     | 1 189.8  | 1 186.3  | 0       | 315.2      | 325.4      | 3        |
| 金条           | 781.7    | 860.0    | 10      | 223.1      | 236.2      | 6        |
| 官方金币         | 293.5    | 201.0    | -31     | 60.3       | 53.4       | -11      |
| 奖章/仿制金币      | 114.6    | 125.2    | 9       | 31.9       | 35.8       | 12       |
| 黄金 ETF 及类似产品 | -244.2   | -6.8     |         | -55.4      | 18.6       |          |
| 各经济体央行和其他机构  | 1 050.8  | 1 044.6  | -1      | 216.8      | 332.9      | 54       |
| 场外交易和其他需求    | 453.4    | 420.7    | -7      | 144.1      | 20.3       | -86      |
| 总需求量         | 4 945.9  | 4 974.5  | 1       | 1 286.5    | 1 297.4    | 1        |