

铁矿石化学分析方法
双硫脲光度法测定铅量

Methods for chemical analysis of iron ores
The dithizone photometric method for
the determination of lead content

UDC 622.341.1
: 543.06

GB 6730.42—86

代替 GB 1381—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中铅量的测定。测定范围：0.01%~0.5%。
本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样用盐酸、硝酸、高氯酸分解，过滤；残渣以碳酸钠-硼酸熔融，用柠檬酸铵掩蔽铁、铝等金属离子，以氢氧化铵调至pH 7~9，用双硫脲-三氯甲烷将铅、锌等萃取于有机相，再用稀盐酸反萃取于水相。在柠檬酸铵、盐酸羟胺、氰化钾存在下，调至pH 8.5~11.0，加双硫脲-三氯甲烷萃取显色。在波长510nm处，测量其吸光度，借此测定铅。

2 试剂

本标准所用的水均需二次蒸馏水。

2.1 混合熔剂：2份无水碳酸钠与1份硼酸研细，混匀。

2.2 盐酸 (ρ 1.19g/ml)：优级纯。

2.3 盐酸洗液 (1+250)：pH 1.3~1.6，必要时用pH计校正。

2.4 硝酸 (ρ 1.42g/ml)：优级纯。

2.5 高氯酸 (ρ 1.67g/ml)：优级纯。

2.6 高氯酸 (1+100)：优级纯。

2.7 氢氧化铵 (1+1)：高纯。

氢氧化铵精制方法：将不纯氢氧化铵倒入已洗净的干燥器中，加少许氢氧化钠，将盛有水的塑料烧杯放在瓷板上，盖严干燥器盖，三天后即可使用，塑料烧杯中氢氧化铵的浓度可达6 mol/l。

2.8 氢氧化铵 (1+100)：高纯。

2.9 氨性洗液：每100ml氢氧化铵 (1+300) 中，加0.5ml氰化钾 (2.10)，pH 10.7~10.9，用pH计校正，贮于塑料瓶中。

2.10 氰化钾溶液 (10%)：贮于塑料瓶中。

2.11 柠檬酸铵溶液 (50%)：贮于塑料瓶中。

2.12 双硫脲三氯甲烷溶液 (0.1%)：称取0.1g精制过的双硫脲溶于100ml三氯甲烷中 (可稳定一个月)。

双硫脲的精制方法：取0.5g双硫脲置于500ml分液漏斗中，加100ml三氯甲烷溶解，加入200ml氢氧化铵 (2.8)，振荡1 min，分层后弃去有机相。水相用盐酸酸化，使双硫脲沉淀析出，用定量滤纸过滤，用水洗至无酸性。将沉淀连同滤纸置于干燥器中，干燥后将沉淀贮于棕色瓶中。

2.13 双硫脲三氯甲烷溶液 (0.001%)：用三氯甲烷稀释双硫脲三氯甲烷溶液 (2.12)。用时现配。

2.14 盐酸羟胺溶液 (10%)：称取10g盐酸羟胺溶于约50ml水中，用氢氧化铵 (2.7) 调至pH 7~

9, 移入125ml分液漏斗中进行净化。加入20ml双硫脲三氯甲烷溶液(2.13), 振荡1min, 弃去下层有机相, 反复操作至有机相呈绿色为止。然后水相用10ml三氯甲烷萃取, 弃去有机相, 并反复操作至三氯甲烷呈无色。最后水相用盐酸酸化后, 用水稀释至100ml。

2.15 混合指示剂溶液: 百里酚蓝(麝香草酚蓝)溶液(0.1%)和甲酚红溶液(0.1%), 按3+1混合[均以乙醇(1+1)配制]。

2.16 铁溶液: 称取0.500g纯铁粉(99.9%以上)置于150ml烧杯中, 加30ml盐酸(2.2)、3ml硝酸(2.4), 加热溶解。加10ml高氯酸(2.5), 继续加热至冒白烟3~4min, 稍冷, 加水溶解盐类, 冷至室温后, 移入250ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液1ml含2mg铁。

2.17 三氯甲烷。

2.18 铅标准溶液

2.18.1 称取0.1000g金属铅(99.9%以上), 置于150ml烧杯中, 加10ml硝酸(1+1), 加热溶解, 加10ml高氯酸(2.5), 继续加热至冒白烟3~4min。稍冷, 用热水溶解, 冷至室温后移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液1ml含100.0μg铅。

2.18.2 移取25.00ml铅标准溶液(2.18.1)置于500ml容量瓶中, 加10ml高氯酸(2.5), 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液1ml含5.0μg铅。

3 试样

3.1 一般试样粒度应小于100μm, 如试样中结合水或易氧化物质含量高时, 其粒度应小于160μm。

3.2 预干燥不影响试样组成者应按GB 6730.1—86《铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备》进行。

4 分析步骤

4.1 测定数量

同一试样, 在同一试验室, 应由同一操作者在不同时间内进行2~4次测定。

4.2 试样量

称取0.2500g试样。

4.3 空白试验

随同试样做空白试验, 所用试剂须取自同一试剂瓶。

4.4 校正试验

随同试样分析同类型(指分析步骤相一致)的标准试样。

4.5 测定

4.5.1 试样的分解

4.5.1.1 将试样(4.2), 置于150ml烧杯中, 加15ml盐酸(2.2), 加热分解约15min, 加3ml硝酸(2.4)和8ml高氯酸(2.5), 继续加热冒白烟3~4min, 取下, 稍冷后加热水50~70ml溶解盐类。用慢速定量滤纸过滤(试样经酸处理后, 若残渣不含铅时, 则不必过滤, 直接移入容量瓶中), 滤液收集于250ml容量瓶中, 用热高氯酸(2.6)洗净烧杯, 洗沉淀5~6次, 再用热水洗3次。滤液及洗液作为主液保存。

4.5.1.2 残渣连同滤纸移入铂坩埚中, 灰化, 在600℃左右灼烧约20min。冷却, 加1.5~2g混合熔剂(2.1), 在900~950℃熔融5~10min, 冷却。将铂坩埚置于原烧杯中, 加约40ml热水、3ml高氯酸(2.5), 加热浸取熔融物。用水洗出铂坩埚, 将溶液冷却至室温后与主液合并, 用水稀释至刻度, 混匀。

注: 若浸出液浑浊时, 则对铅产生严重吸附。此时, 作如下处理: 洗出铂坩埚后, 在不断搅拌下将浸出液慢慢注入盛有15ml柠檬酸铵溶液(2.11)、30ml氢氧化铵(2.7)的烧杯中, 然后再将溶液倒回原烧杯, 洗净烧杯, 将溶液搅拌约30min, 将溶液冷却至室温后与主液合并, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.5.2 分离

4.5.2.1 移取5.00~50.00ml溶液(使铅量不超过25μg)于125ml分液漏斗中〔分液漏斗使用前,必须用5ml双硫脲三氯甲烷溶液(2.12)振荡洗涤1次,用水洗净,方能使用〕,补加水至体积约为50ml。

4.5.2.2 加5ml柠檬酸铵溶液(2.11)、10~12滴混合指示剂(2.15),用氢氧化铵(2.7)调至由纯黄色变为淡红色,加20ml双硫脲三氯甲烷溶液(2.12),剧烈振荡1min,静置分层后,将下层有机相慢慢放入另一分液漏斗中,于原分液漏斗中加2ml三氯甲烷(不必振荡),放出有机相,合并有机相,弃去水相。于收集有机相的分液漏斗中,加50ml盐酸洗液(2.3),振荡1min,分层后弃去有机相;水相用三氯甲烷萃取2次,每次用15ml,振荡30s,以萃取残余之双硫脲。

4.5.3 测定

4.5.3.1 于水相中加入1ml盐酸羟胺溶液(2.14)、1ml柠檬酸铵溶液(2.11)、6滴混合指示剂(2.15),用氢氧化铵(2.7)调节溶液由黄色变为淡紫红色,加1.0ml氰化钾溶液(2.10),混匀,加20.0ml双硫脲三氯甲烷溶液(2.13),充分振荡1min。分层后将有机相慢慢放入另一分液漏斗中,加50ml碱性洗液(2.9),振荡30s,静置分层后将有机相用脱脂棉过滤于干燥的1cm比色皿(比色皿用后须用三氯甲烷洗净,保持干燥,勿用水洗)中,以三氯甲烷为参比,于分光光度计波长510nm处,测量其吸光度。

4.5.3.2 减去随同试样空白的吸光度后,从工作曲线上求得相应的铅量。

4.6 工作曲线的绘制

移取0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00ml铅标准溶液(2.18.2),分别置于6个125ml分液漏斗中,加5ml铁溶液(2.16)并补加水至体积为50ml,以下按4.5.2.2和4.5.3.1进行。减去试剂空白的吸光度。以铅量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5 分析结果的计算

5.1 按下式计算铅的百分含量:

$$\text{Pb}(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \times K$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的铅量, μg;

m ——试样量, g;

V ——试液总体积, ml;

V_1 ——分取试液体积, ml;

K ——由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数(如使用预干燥试样,则 $K = 1$), A 是按GB 6730.3—86《铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量》测定得到的吸湿水质量百分数。

5.2 分析值的验收:

当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值之差不大于表1所列的允许差时,则试样分析值有效,否则无效,应重新分析。分析值是否有效首先取决于平行分析的标准试样的分析值是否与标准值一致。

当所得试样的两个有效分析值之差,不大于表1所列允许差时,则可予以平均,计算为最终分析结果。如二者之差大于允许差时,则应按附录A的规定,进行追加分析和数据处理。

5.3 最终结果的计算:

试样有效分析值的算术平均值为最终分析结果。平均值计算至小数第五位,并按数字修约规则的规定修约至小数第三位。

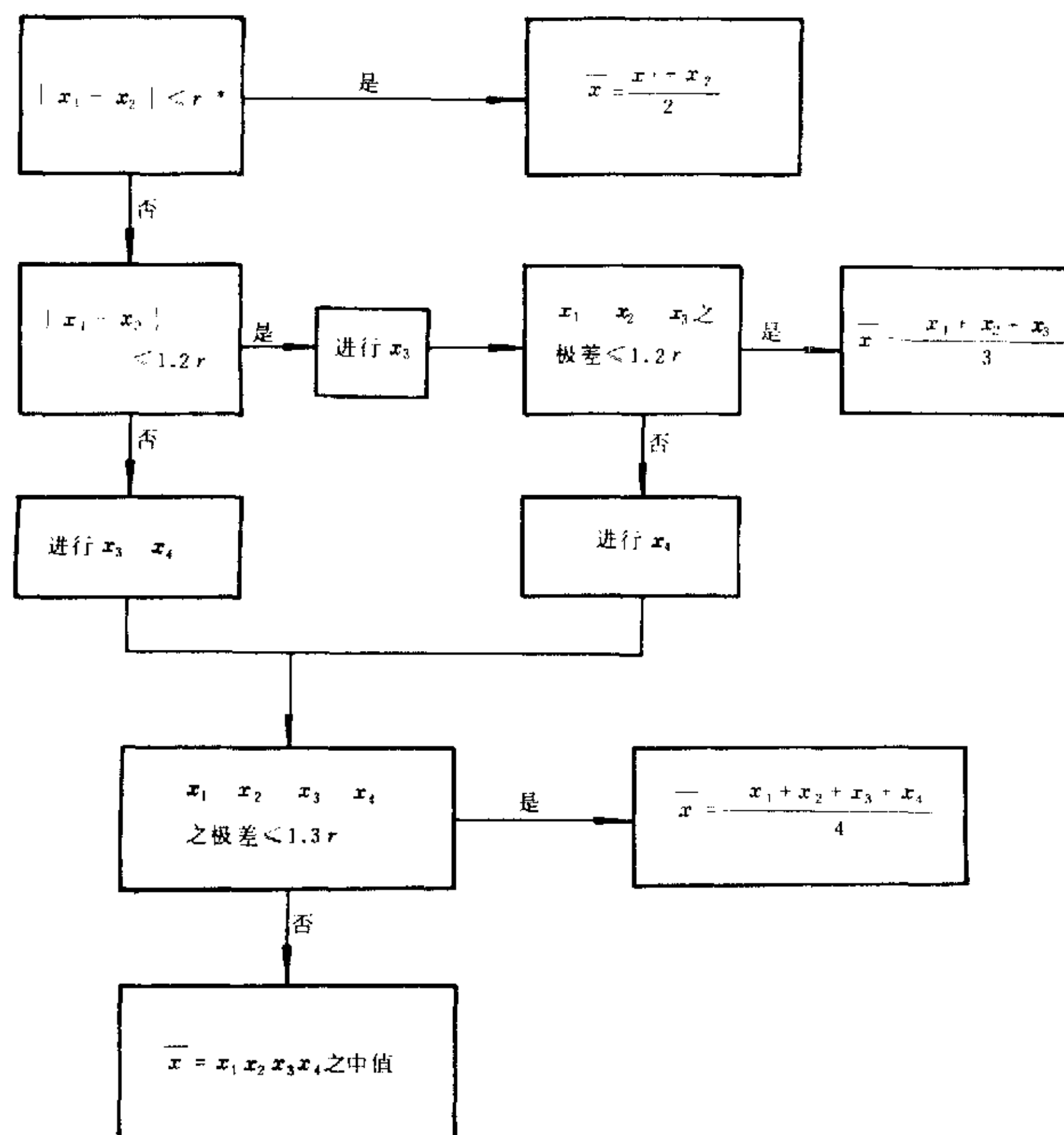
6 允许差

表 1

%

铅 量	标 样 允 许 差	试 样 允 许 差
0.010~0.050	± 0.003	0.004
>0.050~0.100	± 0.006	0.008
>0.100~0.200	± 0.008	0.010
>0.200~0.500	± 0.015	0.020

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁公司负责起草。

本标准由广东省韶关钢铁厂起草。

本标准主要起草人汤仞权。

* r 即表 1 中所列允许差。