

81.517

454

0690

32-23

礦石中定鉛的方法

索切瓦諾夫著
波涅蒙斯卡婭

地質出版社

礦石中定鉛的方法

索切瓦諾夫著
波涅蒙斯卡婭



地質出版社

本書原名“Методы определения свинца в рудах”或名“鉛的快速測定法和其在礦石分析上的應用”(Методы ускоренного определения свинца и их применение к анализу руд)，係索切瓦諾夫(В. Г. Сочеванов)和波涅蒙斯卡婭(М. А. Понемунская)著，蘇聯國家地質出版局1952年出版，由本部化驗管理室翻譯，經譯出版室審校出版，地質出版社再版。

化學分析方法類 第二號

礦石中定鉛的方法

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

СВИНЦА В РУДАХ

原著者：索切瓦諾夫、波涅蒙斯卡婭

В. Г. СОЧЕВАНОВ, М. А. ПОНЕМУНСКАЯ

中央人民政府地質部編譯出版室編譯

(北京安定門外六鋪炕)

北京市印刷一廠印刷

一九五三年八月北京第一版第一次印刷(1—2000)

一九五四年一月北京第一版第二次印刷(2001—5000)

一九五四年三月北京第一版第三次印刷(5001—7000)

目 錄

緒言	1
礦石中測定鉛的各種方法及其特點	7
1. 常用或醋酸鉻酸鉛法	8
2. 在含重晶石的礦石中 用鹽酸鉻酸鉛法定鉛	14
3. 快速檸檬酸鉛法	16
4. 半微量檸檬酸鉻酸鉛法	20
5. 快速硝酸鉻酸鉛法	23
6. 快速鉬鉻酸鉛法	28
7. 快速草酸法	36
8. 簡單極譜定鉛法	41
結論	46
參考文獻	47

緒 言

鉛在礦石中存在的主要形式是硫化物，僅僅有很少的情況是硫酸鉛或碳酸鉛。

通常鉛在鉛礦石中之含量多是自百分之一到幾十，在有多種用途的多金屬礦或其他礦中鉛的含量甚至可以少於1%。

爲了礦床特別是礦床邊界區域的估價，岩石分析常常有很大的意義，這種岩石中鉛的含量可以低於0.1%。

如此，爲了滿足地質學家的需要，生產的化驗室應掌握分析鉛礦的方法，其含量可爲萬分之幾到百分之幾十。

按照全蘇礦產儲量委員會(BK3)的標準，在礦石中定鉛的相對誤差，不應超出表中所給的限度。

礦石中定鉛之平均允許誤差

表 1

含 鉛 量 (%)		相對的許可誤差限度%
高於	15	2—4
	6—15	3—6
	0.5—6	6—13
低於	0.5	12

在很多的定鉛方法中，沒有一個可認爲是對不同成分的礦石分析，既能普遍應用，而且還能得到相同的成果。

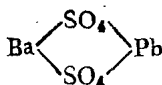
礦石中鉛量分析的困難，是因爲自然產生的鉛，常和鐵與硫之化合物共同存在（黃鐵礦和硫酸鹽），往往還有一些

非金屬礦物，如石英、黃鐵礦、重晶石、方解石、白雲石、黏土和一些其他的物貨。因此，爲了定鉛就必需儘可能地把它和其他共同存在之元素分開。

用濃硫酸處理預先分解了的礦石，鉛即成硫酸鉛狀態，與礦石內其他多數元素分離。從含有其他不溶物的硫酸鉛沉澱中，可用醋酸銨或醋酸鈉提取其中之鉛，或轉成碳酸鉛後用醋酸或鹽酸提取。

定鉛是用容量法在某些情況下鉛之醋酸溶液直接以鉬酸銨滴定；在另一些情形下，可先將鉛沉澱成鉬酸鉛或草酸鉛，鉬酸鉛用碘量法及硫代硫酸鈉測定，後者用高錳酸鉀測定。

從硫酸溶液中分離鉛與其他元素的方法，在含鋇礦石中不能應用；在用濃硫酸處理這類礦時，所有鋇與鉛之化合物都成硫酸鹽，溶於熱硫酸中。當用水稀釋樣品的硫酸溶液時，硫酸鋇與硫酸鉛同時析出。在這種情形下，硫酸鋇與相當量的鉛生成共沉澱(coprecipitation)，其中的鉛既不能完全爲醋酸銨或醋酸鈉的溶液所提取，又不能完全爲鹽酸或鹽酸硝酸的混合溶液所提取，雖然都知道鹽酸或鹽酸硝酸混合溶液是新沉澱的硫酸鉛和鉛礬中的硫酸鉛的普通溶劑。不溶性硫酸鉛的形成，可用硫酸鋇與硫酸鉛共同沉澱時生成一種極穩定的複鹽來解釋，馬依吉里給予以下的結構。



按照魯里耶及達拉托林的意見，鉛的共沉澱是吸附作用的結果，在這種作用下，鉛游子穩固地被吸附在硫酸鋇結晶的表面上。

按照我們的觀察，硫酸鋇沉澱對鉛的最大吸附條件與酸性硫酸鋇的形成是一致的。這個觀察可做為能以化學計量的鋇鉛複鹽之形成的間接證明。

硫酸法不能應用於含鋇鉛礦的分析（不將它們用碳酸鈉熔融轉成碳酸鹽），這樣便迫使另外尋找分析方法。所有這些方法就在於以鹽酸或王水溶解礦石，將鉛轉為氯化鉛的形態而完全提取出來，王水分解礦石更能完全，並且在硫化物礦的情況下，更會將分離出來的單體硫完全氧化。其他元素與鉛同時進入溶液中，如不將其分離會影響下一步驟的定鉛。以硫化氫分離鉛的方法被認為是古典方法，這個方法在弱酸溶液中使鉛沉澱成硫化鉛，或用電解法將鉛轉成為二氧化鉛沉澱，在白金陽極上面。此二法都很費事，並需要長時間的準備工作，因此大量分析礦石時並不應用。其他的一些方法都是根據其溶液中之具體情況使生成難溶解之鉛鹽而分離之，通常是鉍酸鉛，或其他化合物。

有很多元素存在時只有極譜法能在鹽酸溶液中直接定

鉛。

表 2 給了一些關於現行方法的概念，其中根據文獻材料對礦石中定鉛各種方法的特性作了比較。

表 2 所列的方法中，以快速鉻酸鉛法的改良法最通用，應用這種方法時在分析手續中，鉛被沉澱為鉻酸鉛，然後採用碘量法，滴定與鉛結合的鉻酸離子來完成測定。

由於鉛的當量大，這些方法的靈敏度就不高。例如滴定时所用 1 毫升 0.05N. 硫代硫酸鈉的溶液約相當於 0.0035 克鉛。而使用普通滴定管時，滴定的誤差可為 0.1 毫升（相當 0.35 毫克鉛），那就可以知道測定時有 $\pm 12\%$ 相對誤差的最低含鉛量約為 3.5 毫克。在 1—2 克樣品時，相當於鉛的含量約 0.35—0.17%。

普通法或鉻酸法之特點，就在於它可以適用於含鉛量較低的樣品。作此法時我們能够儘可能預防由於溶液中硫酸鉛及以後的鉻酸鉛沉澱的不完全 所致的損失。

其餘的鉻酸鉛法，準確性較差。在相對誤差為 $\pm 12\%$ 時，取樣 1 克用這些方法測定，其含鉛限量由於各種原因則要增加到 5—6 毫克或 0.5—0.6% [註 1]。

註 1. 採用精確度到 0.02 毫升的滴定管而進行格外細緻工作時，方法的差誤可減低兩三倍。

礞石定鉛的各種方法特點對照表

表3

分析方 法	分 析		流 程		手 續		有相對誤差12% [註2] 被測定的最小含 鉛量	限制方法應用於 溶解物及其含量 限度
	樣品分解(酸處理)		輔 助	手 續	定 鉛	方 法		
普通鉛酸鉛法 (醋酸鉛法)	鹽酸、硝酸	硫酸	過濾用醋酸鹽提 取，沉澱後鑒酸 鉛	分出硫酸鉛，用 醋酸鉍提取。沉 澱成鉛酸鉛	全	在氯化鉍鹽酸混 合液中以碘量法 測定	3—4毫克或1.3 —0.3% (樣品1—2克)	鉛化合物1%
改良的氯化鉛鉛 酸鉛法(魯里耶、 達拉托林)	鹽酸、硝酸 氯化鈉				全	上	4—5毫克或 0.3—0.4% (樣品1—2克)	溶解性鉛化合物 1—2%
(1)快速鉛酸鉛 法(魯里耶、金 斯布爾格) (2)半微量法 (波波夫)	全	上	在加有檸檬酸的 醋酸溶液中分離 鉛酸鉛		全	上	(1).5—6毫克或 0.5—0.6% (樣品1克) (2).1—2毫克或 0.5—0.1%樣品 (0.1—0.2克)	溶解性鉛鹽。 鉛： (1)10% (2)20—25%
快速法(因分別 鑒格、查依乞科 娃、福拉依別爾 格)	鹽酸： 硝酸，蒸發		在1.5%硝酸溶 液分離鉛酸鉛		全	上	5—6毫克 或0.5—0.6% (樣品1克)	溶解性硫酸鹽及 硫化物(黃鐵礦) 氯化生成之硫

續表 2

分析 方 法	分 析 流 程 手 續		有相對誤差15% 〔註2〕 被測定的最小含 鉛量	限制方法應用的 混雜物及其含量 限度
	樣品分解(酸處理)	輔 助 手 續		
快速鉍鎢酸鹽法 (萊切瓦諾夫、 波里蒙斯卡姬)	鹽酸，氯化鉍。 分離不溶性殘 渣，用硝酸煮發	用硝酸處理殘 渣，用水稀釋沉 澱鉍酸鉛	5—6毫克 或0.5—0.6% (樣品1克)	酸。5%的鐵在有 大量殘渣存在時
鉍移鹽法 (亞歷山大)	鹽酸，硝酸，硫 酸	過濾，用醋酸鉍 或鉍提取	10毫克或1%	鉍化合物，鉍酸 和銣5—6%
草酸法(萊切瓦 諾夫、波里蒙斯 卡姬)	鹽酸、硝酸加硫 酸鉀	過濾，將硫酸鹽 用草酸鉍處理變 成草酸鹽	5—6毫克或 0.5—0.6% (樣品1克)	氯化鉍 8—10%
快速極譜法 (鹽酸溶液)	用鹽酸加氣 化鉍煮沸	部份溶液用 鐵粉處理	0.02毫克/毫升 從0.1—0.2% 到5—6% (樣品1—2克體 積100毫升)	錫陽影響結果高

註2. 有重晶石存在，含鉛低限增大，因為1到0.1毫克鉛仍留於不溶殘渣中，若稱樣品為1克時，相當於0.1—0.01%鉛。

礦石中定鉛的各種方法及其特點

在普通的工作指導上，以及在提供化學分析方法的教科書和定期刊物上，通常都是先說明方法的簡要原理，然後才敘述詳細的分析手續，照例這些方法不需要用充分豐富的數字材料來說明，而這種材料就可使讀者判別方法的優點和缺點的。關於這些方法和其他方法的性質，每一個分析者都只能在自己實驗的基礎上得出結論。在這方面定鉛的方法也不例外，這些已知的定鉛方法中，從方法的普遍性，準確性及技術經濟指數上來說那一種究竟好一些，由於缺乏實際材料，現在還不能肯定。因此爲了對礦石中定鉛的各種方法作一對照估價起見，進行一系列的實驗研究是有必要的。我們選擇含多量重晶石及二氧化矽的礦石做樣品，這些成分大家知道對分析是會增加困難的。在選擇的十六個樣品中，硫酸銀的含量自 1.2%—98%，二氧化矽自 0.3%—75%，鉛量自 0.1%—14%。

這些樣品的化學成分，及測鉛的平均結果列於表 3 中。

每個樣品中鉛的含量曾用不同的方法測過十三次，這些分析結果與詳細報告以及各種應用方法的每個特點都列在下

面。

含重晶石礦石中的化學成分(%)

表 3

樣品號	SiO ₂	BaSO ₄	Fe ₂ O ₃	Pb(15次平均結果)
1	74.48	1.20	2.54	0.09
2	75.40	2.16	2.54	0.21
3	1.12	98.00	0.63	0.21
4	53.08	41.44	2.54	0.55
5	43.60	11.68	10.64	0.44
6	78.52	2.40	2.44	0.65
7	11.88	86.80	1.05	1.35
8	21.40	41.64	37.86	1.36
9	10.12	84.32	0.52	2.03
10	42.68	24.64	3.16	2.31
11	1.63	95.52	0.52	2.34
12	31.28	59.20	1.70	2.55
13	47.03	45.92	1.70	5.92
14	0.52	87.92	0.52	7.82
15	3.00	88.00	0.53	8.08
16	48.23	33.64	5.64	13.94

1. 常用或醋酸鉻酸鉛法

普通鉻酸鉛法測定礦石中的鉛是最普遍和最可靠的，平常都是用它定不含鉍的礦物原料。在所有容量法之中，這個方法最為準確，因此把它常常列為標準方法。

這個方法的缺點是不能應用於含鉍的樣品中，常常進行一系列礦石分析時却不知道分析物中的礦物成分，所以分析時若偶然碰見含鉍礦樣那就會得到錯誤的結果。

必 要 試 劑

(1)鹽酸(比重1.19)。

(2)硝酸(比重1.40)。

(3)硫酸(比重1.84)。

(4)35%的醋酸銨或醋酸鈉溶液(350克醋酸銨或醋酸鈉溶液於650毫升水中加25毫升冰醋酸)。

(5)冷的重鉻酸鉀飽和水溶液(約12%)。

(6)氯化鈉鹽酸混合溶液(320克氯化鈉溶於1250毫升水中加入100毫升比重為1.19的濃鹽酸中)。

(7)25%的碘化鉀水溶液。

(8)1%的澱粉水溶液。

(9)0.05 N 的硫代硫酸鈉滴定溶液(12.5克純鹽溶於煮沸過之冷水中，加0.1克碳酸鈉稀釋成一公升)。1毫升準確的0.05 N. 硫代硫酸鈉溶液相當於0.0034536克鉛。

分 析 手 續

樣品分解及分離硫酸鹽，依含鉛量稱取0.5至3.0克研細樣品於200—250毫升之燒杯中，用水濕潤並加入10—20毫升濃鹽酸(比重1.19)，用表皿蓋好置於沙盤上加熱，煮沸5—10分鐘，取下稍冷後慢慢地加上3—10毫升濃硝酸(比重1.40)，劇烈反應停止後，徐徐加熱，煮沸5—10分鐘，此

後將表皿取下（應放冷）加 5—10 毫升濃硫酸（比重 1.84）蒸發至發出濃的三氧化硫白煙，並繼續發煙 10 分鐘，將溶液稍冷卻，用 5—8 毫升水沖洗燒杯壁，並加以攪動，再蒸發至發出三氧化硫白煙，並繼續 10 分鐘。

將溶液冷卻後加水 100—150 毫升，攪勻加熱，使可溶性鹽溶解，最後煮沸為止，溶液冷卻後靜止 4—6 小時使完全澄清（最好靜止過夜）[註 5]。

將從溶液中沉下之硫酸鉛及不溶性殘渣過濾（用 7—9 厘米的細密濾紙）用 1% 硫酸洗滌濾紙上的沉澱及燒杯，最後用冷水洗一、二次。

沉澱鉍酸鉛：將沉澱及濾紙一同放回原來分解樣品的燒杯內，加入 25—30 毫升 35% 的醋酸鉍（試劑 4），熱至近沸，攪拌 10—15 分鐘，將不溶性殘渣濾出，用 1—2% 熱的醋酸鉍溶液在濾紙上洗 4—5 次，再將濾紙及殘渣放回原來進行第一次處理的燒杯中，再加入 20—25 毫升 35% 的醋酸鉍溶液，加熱煮沸，將濾紙攪碎，再煮沸 5 分鐘。將不溶解殘渣濾出用 1—2% 醋酸鉍溶液洗 8—10 次，將兩次醋酸鉍濾液合併（在

註 5. 當礦石內鉛量很少或者必需快速沉澱硫酸鉛時，樣品不要用水稀釋，而是用 $50 \frac{1}{4}$ 的酒精。

200—250毫升燒杯中)，加入10毫升飽和的重鉻酸鉀溶液，煮沸10分鐘，目的是爲了使生成的黃色鉻酸鉛可變成相同成分的橙色結晶狀態之鉻酸鉛，因黃色鉻酸鉛會透過濾紙，過濾不好，且不易將沉澱劑洗淨，以致引起分析結果的顯著增高，所以這一手續是必要的。此後將溶液冷卻，使溶液澄清，時間不可少於一小時，將橙色鉻酸鉛沉澱過濾，用2%醋酸鉍溶液（用醋酸酸化）洗至洗液完全沒有顏色，並與硝酸銀不生紅色沉澱爲止，同時細心地將進行沉澱的燒杯洗淨。

碘量法滴定鉻酸鉛：將沉澱鉻酸鉛之燒杯置於放有鉻酸鉛的漏斗下面，藉洗瓶吹入熱氯化鈉鹽酸混合液（試劑6），攪混並溶解濾紙上的沉澱。氯化鈉及鹽酸之混合溶液通常不少於50毫升，濾紙上剩留之少許殘渣不應再顯黃色，如有黃色再用少量氯化鈉鹽酸混合液處理一次，用氯化鈉鹽酸混合液將鉻酸鉛完全分解後（在紙上可能沉澱出白色氯化鉛），濾紙用熱水洗三四次。

所得到的溶液冷卻後，用水稀釋成150—400毫升，加5—10毫升25%碘化鉀溶液，立即用0.05 N 硫代硫酸鈉溶液滴定新生成之碘到淡黃色，此後加0.5毫升10%澱粉溶液，繼續滴定至藍色變成淡綠色爲止，淡綠色是三價鉻離子的顏

色。

按照以下公式，以 0.05 N 硫代硫酸鈉之消耗量來計算分析樣品中鉛之含量：

$$M = \frac{A \times K \times 0.0034536 \times 100}{H} = \frac{A \times T \times 100}{H}$$

這裡 0.0034536 克鉛 —— 0.05N 硫代硫酸鈉溶液之單位鉛量

M ——鉛含量之百分值；

K ——0.05N 硫代硫酸鈉溶液的修正係數；

A ——硫代硫酸鈉所用毫升數；

H ——用克表示的樣品重量；

T ——硫代硫酸鈉之單位鉛量。

從表 4 之記錄，一看就知道鉻酸鉛法不能應用於分析含銀的礦石。在這種情形下由表 3 及表 4 可知分析結果實際上不依 SiO_2 及 BaSO_4 量的多少而變更，主要的是鉛含量的關係：鉛量不超過 1% 結果就高，鉛量大於 1% 則結果低。高結果可解釋為硫酸銀（特別是新沉澱的），部份溶于醋酸鉍或醋酸鈉溶液中與鉛相似，以後即沉澱成鉻酸銀。低結果前面已經說過，則是由於鉛與硫酸銀生成共沉澱，其所含鉛質便不能為醋酸鹽提取。

用醋酸鉍法測定含重晶石礦石中鉛量的結果 表4

樣品號碼	含鉛量的百分值	鉛 的 測 定			
		普 通 方 法		用 HCl 兩次提取	
		%	誤差	%	誤差
1	0.09	0.49	+0.40	0.29	+0.20
2	0.21	0.58	+0.37	0.29	+0.08
3	0.21	0.32	+0.11	0.56	+0.35
4	0.35	0.58	+0.23	0.95	+0.60
5	0.44	0.47	+0.03	0.68	+0.24
6	0.65	0.79	+0.14	0.75	+0.10
7	1.35	0.43	-0.92	1.75	+0.40
8	1.36	0.61	-0.75	2.05	+0.69
9	2.05	0.68	-1.35	2.52	+0.49
10	2.31	1.78	-1.53	2.42	+0.11
11	2.34	0.74	-1.60	2.79	+0.45
12	2.55	1.66	-0.89	2.79	+0.22
13	5.92	3.91	-2.01	6.04	+0.12
14	7.82	5.93	-3.89	7.92	+0.10
15	8.08	3.91	-4.67	8.21	+0.15
16	13.94	12.72	-1.22	15.28	+1.34

爲了避免鉍的不良影響，將樣品用鹽酸提取兩次，這樣變更方法則得到特別高的結果。含重晶石和二氧化矽的不溶性殘渣可丟掉，兩次鹽酸提取液合併，蒸乾，用硫酸處理，以下分析手續用通常方法進行。從表4上可看出這種情形下結果顯得高，很明顯，由於部分硫酸鉍，溶解在鹽酸中，還有，除硫酸鉍外樣品中尚含有一部分可溶性的鉍鹽，因此溶液中鉍離子很多，濃縮後，則生成硫酸鉍而沉澱，溶於醋酸