

陆迁树, 叶元顺, 王银剑, 等. EDTA 配位滴定法在野外检测多金属矿石中锌量的应用[J]. 岩矿测试, 2024, 43(5): 812–820. DOI: 10.15898/j.ykcs.202405220116.

LU Qianshu, YE Yuanshun, WANG Yinjian, et al. Application of EDTA Coordination Titration Method in Field Detection of Zinc in Polymetallic Ores[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(5): 812–820. DOI: 10.15898/j.ykcs.202405220116.

EDTA 配位滴定法在野外检测多金属矿石中锌量的应用

陆迁树^{1,2}, 叶元顺^{1,2*}, 王银剑^{1,2}, 刘振超^{1,2}, 陈金伟^{1,2}

(1. 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南 昆明 650111;

2. 元素形态与新污染物检验检测技术创新中心, 云南 昆明 650111)

摘要: 多金属矿石中锌量检测的准确性和速度直接影响到野外锌量勘查的准确性和效率。目前, 将多金属矿石样品运输到实验室检测的方式存在采加化周期偏长、检测高含量锌稳定性和准确性不足的问题。本文对比了不同方式去除多金属矿石样品中有机质和硫、不同氧化剂、样品溶液是否离心、不同除氨方式对多金属矿石样品中锌量检测速度、稳定性和准确性的影响, 建立了一种能在野外现场快速检测多金属矿石样品中锌量的 EDTA 配位滴定法。采用该方法对低、中、高锌含量的 4 个多金属国家标准物质分别进行 6 次平行分析, 锌量的相对偏差为 0.00%~2.11%, 相对误差为 0.00%~2.41%。结果表明, 采用高温灼烧多金属矿石样品去除有机质和硫, 将多金属矿石样品溶液离心后过滤可显著提升样品前处理速度; 采用较为温和的氧化剂、滴加盐酸除氨, 可提升检测方法的稳定性和准确度。

关键词: 野外检测; 配位滴定; 多金属矿石; 锌

要点:

- (1) 通过对样品进行高温灼烧分解、氧化, 实现快速除有机质和硫, 通过高速离心样品悬浊液并过滤其上层清液, 实现样品溶液和沉淀的快速分离, 缩短了方法前处理时间。
- (2) 采用高温灼烧分解、氧化有机质和硫, 降低了样品中锌的吸附干扰, 提升了方法的准确性。
- (3) 选用过硫酸铵作为氧化剂氧化并沉淀二价锰离子和滴加盐酸除氨, 避免样品暴沸飞溅损失, 提升了方法的稳定性。

中图分类号: P618.43; O655.2

文献标识码: B

锌是世界现代工业发展必不可少的矿产资源, 目前全球锌矿产资源整体处于供不应求状态, 随着各国勘查和开发力度加大, 预计至 2031 年全球锌矿产资源供应量达到峰值, 供需相对均衡^[1]。中国虽然锌资源丰富, 但锌供应量远不能满足国内的消费需要, 锌进口量多年位居世界第一^[2]。中国锌矿产资源主要分布在云南、内蒙古和甘肃等地区, 矿石样品开采和运输到实验室时间长、导致分析检测效率偏低。开发一种野外检测多金属矿石中锌的分析方法, 对提升中国锌资源的勘查开发力度、供应能力、

供应安全具有重要的意义。

矿石中锌常见的检测方法有电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)^[3-9]、X 射线荧光光谱法 (XRF)^[10]、原子吸收光谱法 (AAS)^[11]、EDTA 配位滴定法^[12]等。ICP-OES、XRF 和 AAS 法具有灵敏度高、精密度和重现性好、测试效率高的优点, 但仪器都存在体积庞大偏重、辅助设备多、对环境温湿度要求高、对地线有严格要求等问题, 另一方面野外快速检测多金属矿石中锌量集中在 1%~60%, 而 GB/T 14506.32—2019 采用 ICP-OES 法测定硅酸盐

收稿日期: 2024-05-22; 修回日期: 2024-07-19; 接受日期: 2024-07-25

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“战略性矿产勘查岩矿测试技术支撑 (昆明中心)” (DD20243335)

第一作者: 陆迁树, 高级工程师, 主要从事岩矿样品分析测试。E-mail: 973039828@qq.com。

通信作者: 叶元顺, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩矿样品分析测试。E-mail: 405165127@qq.com。

岩石中锌量的测定范围为 0.001%~0.1%, SN/T 3604—2013 采用 XRF 法测定锌量的测定范围为 20.41%~52.70%, GB/T 14353.3—2010 采用 AAS 法测定铜矿石、铅矿石和锌矿石中锌量的测定范围为 0.01%~5%。因此,三种仪器法存在锌的测定范围与野外检测需求范围不匹配的问题,很难服务于野外快速检测。EDTA 配位滴定法应用于野外检测可克服上述仪器方法的不足,一是使用的酸式滴定管体积小、结构简单,不需要辅助设备和地线,当野外检测地点发生变动时,简单拆装即可置于车辆运输到下一个指定地点开展检测工作,温湿度微小变化对检测过程和结果影响可忽略不计;二是若使用 ICP-OES 等大型仪器,为保证检测结果稳定可靠,检测过程中温度变化幅度不能超过 2℃,湿度过大则可能会造成仪器内部精密部件腐蚀和短路;三是配位滴定法滴定时由于有缓冲溶液存在,滴定锌量 60% 左右的多金属矿石样品时,样品溶液的 pH 变化很小,其滴定结果仍然稳定准确。

野外现场检测的意义在于检测结果准确性高、检测速度快。因此,需要解决以下问题:一是样品中的有机质和硫会吸附锌造成滴定结果偏低,提高彻底去除有机质和硫的速度是关键;二是尽量降低溶解样品时各种会造成样品意外损失的影响因素和操作难度,提升前处理过程稳定性;三是缩短整个前处理时间。基于此,本文建立了一种新的 EDTA 配位滴定法,探究了样品预先灼烧除有机质和硫、分离沉淀工艺、氧化剂、除氨方式、前处理器具材质对检测方法准确性、速度、稳定性和操作便捷性的影响,应用于野外多金属矿石中锌量的检测。

1 实验部分

1.1 材料和主要试剂

王水:用盐酸(优级纯)和硝酸(优级纯)按体积比为 3:1 新鲜配制;王水溶液(10%);盐酸溶液(50%);氨水溶液(50%);氟化钾溶液(200g/L);1g/L 对硝基酚溶液;5g/L 二甲酚橙溶液。除非另有说明,以上溶液所用试剂均为分析纯,用超纯水配制。

过硫酸铵、无水乙醇均为优级纯;硫氰酸钾、硫代硫酸钠均为分析纯。

超纯水:电阻率为 18.25MΩ·cm。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.5):称取 400g 三水合乙酸钠溶于超纯水中,加入 18mL 冰乙酸,用超纯水稀释至 1950mL 左右并摇匀,用 pH 计(PHS-3C 型)测定溶液实时 pH,然后边搅拌边逐滴加入冰

乙酸将溶液调至 pH=5.5,然后倒入 2000mL 玻璃磨口瓶中备用。

锌标准溶液(1.00mg/mL):购自国家有色金属及电子材料分析测试中心(国家标准样品:GSB 04-1761—2004 锌 Zn 单元素标准溶液)。

EDTA 标准滴定溶液(0.01mol/L):称取 7.4448g 乙二胺四乙酸二钠(优级纯)于 1000mL 烧杯中,加入适量超纯水并加热溶解,冷却,移入 2000mL 聚丙烯容量瓶中,定容并摇匀。

标定:分取 3 份 25.0mL 1mg/mL 锌标准溶液于 300mL 聚四氟乙烯烧杯中,用水稀释至 50mL,加入 3 滴二甲酚橙溶液,滴入氨水溶液(50%)至溶液显紫红色,加入 20mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,用 EDTA 标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色转变为亮黄色即为终点。同时做空白实验。EDTA 标准滴定溶液相对于锌的滴定度(mg/mL)按下式计算:

$$T = \frac{\rho V_1}{V_2 - V_0} \quad (1)$$

式中: T —EDTA 标准滴定溶液相对于锌的滴定度(mg/mL); ρ —锌标准溶液的浓度(mg/mL); V_1 —分取锌标准溶液的体积(mL); V_2 —滴定锌标准溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积(mL); V_0 —滴定空白实验溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积(mL)。

1.2 实验样品

用于精密度和准确度实验的标准物质为:多金属贫矿石标准物质 GBW07162(锌含量标准值 0.83%±0.04%),多金属矿石成分分析标准物质 GBW07163(锌含量标准值 4.26%±0.15%),富铅锌矿石分析标准物质 GBW07165(锌含量标准值 13.9%±0.20%),锌精矿成分分析标准物质 GBW07168a(锌含量标准值 50.59%±0.85%),均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

1.3 样品处理和滴定分析方法

称取 0.5000g 样品于 30mL 陶瓷坩埚中,在 800℃ 马弗炉中保持 30min,取下冷却,用少量超纯水将样品冲洗到 300mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 15mL 盐酸,于电热板上加热至沸腾,再加入 5mL 硝酸,再加热至沸腾,取下冷却,加入 0.2g 氯化钡和 3g 过硫酸铵,至常温下无新气泡产生后,于电热板上蒸干,加入约 80mL(10%)热王水溶液,取下冷却后加入氨水中和至大量沉淀析出,加入 10mL 氟化钾溶液(200g/L)、5mL 氨水和 10mL 无水乙醇,冷却后定容至 250mL 聚丙烯容量瓶中,摇匀。样品溶液于离心

机中以 5000r/min 离心 5min 后干过滤,分取 50mL 样品溶液于 300mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 1g 硫氰酸钾和 0.5g 硫代硫酸钠,搅匀,加入 2 滴 1g/L 对硝基酚溶液,滴加 50% 盐酸中和至无色,加入 15mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH=5.5),滴加 3 滴 5g/L 二甲酚橙溶液,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至颜色从紫红色变为亮黄色即为终点,同时滴定空白溶液。

锌含量用 $w(\text{Zn})$ 表示,按下式计算:

$$w(\text{Zn}) = \frac{(V_1 - V_0) \times T \times V}{10 \times m \times V_2} \quad (2)$$

式中: V_1 为滴定样品溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积 (mL); V_0 为滴定空白溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积 (mL), T 为 EDTA 标准滴定溶液对锌的滴定度 (mg/mL), V 为样品溶液的总体积 (mL); m 为称取样品的质量 (g); V_2 为分取样品溶液的体积 (mL)。

实验样品按照《地质矿产实验室测试质量管理规范第 3 部分: 岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3—2006) 进行质量控制,其中,精密度控制指标为岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限 (Y_C),准确度控制指标为标准物质的分析结果相对误差允许限 (Y_B)。

2 结果与讨论

2.1 提升检测方法准确性和速度的措施

2.1.1 有机质和硫去除方式的选择

多金属矿石样品中往往含有一定量的有机质和

硫,如果不提前去除这些杂质,前处理时可能会出现一些难以溶解的、极易自动扩散到液面以上杯壁的黑色样品粉末和一些漂浮在液面上的毫米级包裹性硫球^[13],最终造成样品溶解不完全而影响后续过滤速度^[14]。前人曾尝试^[15-16]通过灼烧和加入高氯酸两种方式去除有机质和硫,为探索不同除有机质和硫方式的效果,本文分别用高氯酸和高温灼烧两种方式除掉 GBW07168a 中的有机质和硫,其余实验步骤按照 1.3 节实验方法进行。高氯酸和高温灼烧除样品中有机质和硫的详细过程,表观变化和效率分别见图 1 中 (1) 和 (2)。

结合图 1 中 (1) 溶液变化和加入盐酸,硝酸时就可以闻到臭鸡蛋气味,说明硫已去除,但是样品中有机质在加入高氯酸煮沸 2h 后并蒸干仍大量存在,需继续加入大量高氯酸并煮沸 2.5h 蒸干后才彻底去除。图 1 中 (2) 显示,高温灼烧 30min 后,样品颜色从灰黑色变为土黄色,样品中已无有机质和硫存在。

平行实验样品滴定结果准确性列于表 1,实验样品经过高氯酸和高温灼烧除有机质和硫后,各自 6 份平行实验样品滴定结果均在标准值不确定度范围之内,均满足 DZ/T 0130.3—2006 中的精密度和准确度控制指标,证明了高温灼烧和高氯酸最终都能彻底去除有机质和硫,但是在野外需尽快完成样品检测和备用电源电量有限情况下,高温灼烧除有机质和硫效率更高。

2.1.2 分离沉淀工艺的优化

选择国家标准物质 GBW07168a 进行两组实验,第一组按照实验方法进行实验时,在过滤前省略掉

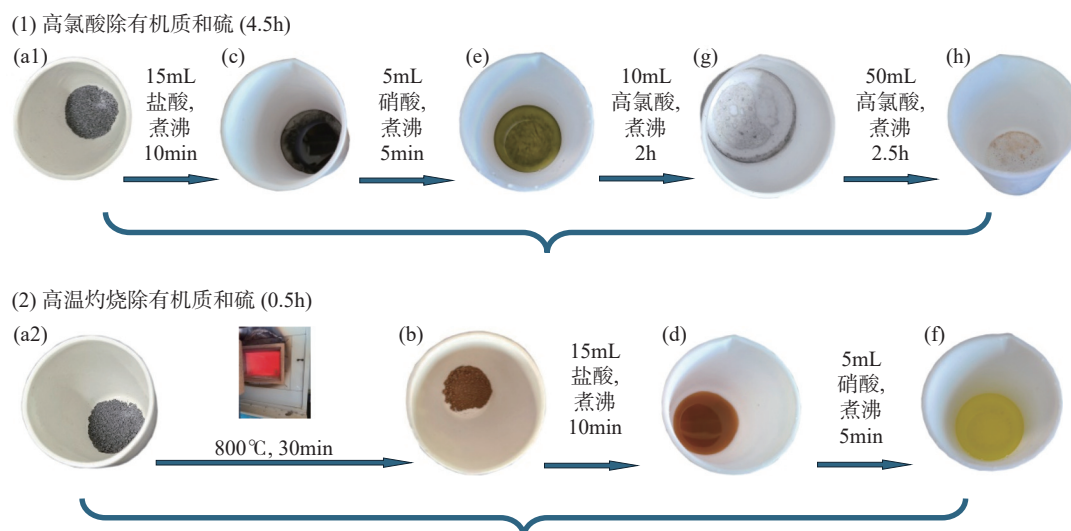


图1 高氯酸和高温灼烧除有机质和硫效率对比

Fig. 1 Comparison of organic matter and sulfur removal efficiency by perchloric acid and high temperature burning.

表 1 高氯酸和高温灼烧除有机质和硫结果对比实验

Table 1 Comparison experiment of organic matter and sulfur removal results by perchloric acid and high temperature burning.

标准物质 编号	除有机质和硫 方式	锌含量 (%)				相对 偏差 (%)	相对偏差 允许限 Yc(%)	符合性 判断	相对 误差 (%)	相对误差 允许限 Yb(%)	符合性 判断
		6 次测定值	平均值	标准值							
GBW07168a	高氯酸					0.19	1.10	符合	0.16	0.77	符合
						0.03	1.10	符合	0.32	0.77	符合
		50.51 50.43				0.15	1.10	符合	0.20	0.77	符合
		50.49 50.36	50.41	50.59±0.85		0.11	1.10	符合	0.45	0.77	符合
		50.34 50.34				0.15	1.10	符合	0.49	0.77	符合
						0.15	1.10	符合	0.49	0.77	符合
GBW07168a	高温灼烧					0.09	1.10	符合	0.26	0.77	符合
						0.11	1.10	符合	0.45	0.77	符合
		50.46 50.36				0.05	1.10	符合	0.40	0.77	符合
		50.39 50.33	50.42	50.59±0.85		0.17	1.10	符合	0.51	0.77	符合
		50.47 50.48				0.11	1.10	符合	0.24	0.77	符合
						0.13	1.10	符合	0.22	0.77	符合

离心步骤,第二组完全按照 1.3 节实验方法进行试验。实验发现,第一组样品溶液过滤完全时间约 40min,第二组样品溶液 7min 左右即过滤完全。因此,在野外检测前处理时,用离心机离心样品溶液能显著提升过滤效率。

2.2 提升检测方法稳定性和野外操作便捷性的措施

2.2.1 氧化剂的选择

左鸿毅等^[14]认为, Mn^{2+} 在 pH 5.5 ~ 6 会与 Na_2EDTA 形成稳定的络合物,从而影响锌的测定。刘君侠等^[17]认为,在铵盐-氨水存在下, Mn^{2+} 沉淀不完全,需加氧化剂将 Mn^{2+} 氧化成水合二氧化锰而沉淀完全,与锌分离。一些学者^[18-23]选择过硫酸铵氧化二价锰,用氨水调节至沉淀 MnO_2 ; 杨理勤等^[24]使用氯酸钾分离锰; 都业俭等^[25]、谢敏等^[26]使用 30% 过氧化氢氧化二价锰离子。

为考察不同氧化剂氧化二价锰离子的效果及在野外检测的适用性,本文选择国家标准物质 GBW07168a 进行试验,分别用 15mL 30% 过氧化氢、3g 氯酸钾、3g 过硫酸铵和 3g 过硫酸钾作为氧化剂按实验方法进行对比试验。常温下反应剧烈程度: 30% 过氧化氢 > 氯酸钾 > 过硫酸铵 ≈ 过硫酸钾。30% 过氧化氢和氯酸钾反应过于剧烈,常温下反应趋于平缓后,稍微加热就会不断出现暴沸现象,样品飞溅不断发生; 过硫酸铵在样品溶液中反应相对温和,加入后稍微摇晃即有毫米级黑色片状物质产生; 过硫酸钾则溶解速度较慢,虽然马上有毫米级黑色片状物质产生,但加热 5min 还有盐块存在。因此,在野外检测中,适合使用过硫酸铵作为氧化剂氧化二价锰离子。

2.2.2 除氨工艺的优化

前人研究^[27-28]认为, EDTA 滴定法测定锌的滴定终点在 pH 5.5 ~ 6.2 时明显、稳定、重复性好。GB/T 14353.3—2010 中 EDTA 容量法测定锌在滴定前通过加热去除多余的氨,然后再用盐酸溶液 (50%) 将样品溶液从碱性微调至 pH 5.5 附近,但加热过程中容易出现样品溶液暴沸溅出和沉淀损失,导致结果稳定性变差。为避免此现象,本文用 GBW07168a 按照 1.3 节实验方法进行平行 6 份试验,测定结果见表 2。6 份 GBW07168a 标准物质测定结果都在标准值不确定度范围内,滴定结果准确可靠,可见,通过滴加盐酸溶液 (50%) 将样品溶液调节在 pH 5.5 附近可避免样品溶液爆沸和飞溅的发生,提升了滴定结果的稳定性。因此,推荐在野外检测中,用滴加盐酸溶液 (50%) 调节 pH 方式代替加热方式来除氨。

2.2.3 野外快速检测器具材质的选择

为考察不同材质实验器具在野外快速检测时的便捷性和耐用性,选择 A、B 两组材质实验器具。A 组: 将满足野外实验需要的玻璃实验器具若干置于一塑料收纳箱内; B 组: 和 A 组等数量的塑料实验器具置于另一塑料收纳箱内。A、B 两组收纳箱置于汽车后备箱,模拟野外行驶一周后发现, A 组玻璃烧杯、酸勺、漏斗均有磕碰或者碎裂现象, B 组所有器具完好。

王蕾等^[29]和魏雅娟等^[30]认为加入氟化钾可以掩蔽 Al^{3+} 。为考察氟化钾对玻璃器具和聚四氟乙烯器具的影响,取玻璃烧杯和聚四氟乙烯烧杯各 1 个,加入适量氟化钾溶液,然后分别盖上表面皿和聚四氟乙烯盖子,每天煮沸 1 次,一周后发现,玻璃

表 2 改进除氨工艺后标准物质 GBW07168a 测定结果

Table 2 Determination results of standard substance GBW07168a after improving the ammonia removal process.

GBW07168a 锌含量 (%)				相对偏差	相对偏差允许限	符合性	相对误差	相对误差允许限	符合性
6 次测定值	平均值	标准值		(%)	$Y_c(\%)$	判断	(%)	$Y_B(\%)$	判断
50.34 50.25 50.28 50.42 50.45 50.39	50.36	50.59±0.85		0.03	1.10	符合	0.49	0.77	符合
				0.21	1.10	符合	0.67	0.77	符合
				0.15	1.10	符合	0.61	0.77	符合
				0.13	1.10	符合	0.34	0.77	符合
				0.19	1.10	符合	0.28	0.77	符合
				0.07	1.10	符合	0.40	0.77	符合

烧杯液面以下呈半透明毛玻璃状,聚四氟乙烯烧杯完好,可见氟化钾对玻璃有一定腐蚀作用。因此,野外检测应尽量使用聚四氟乙烯或聚丙烯实验器具。

2.3 方法检出限和测定下限

参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A 中滴定法检出限计算公式,推导出锌的方法检出限 (MDL, %) 计算公式如下:

$$MDL = k \times \lambda \times \frac{\rho V_0 M_1 V}{M_0 V_1 m} \times 100 \quad (3)$$

式中:λ—被测组分与滴定液的摩尔比;ρ—滴定液的质量浓度 (g/mL); V_0 —滴定管所产生的最小液滴体积 (mL); M_0 —滴定液的摩尔质量 (g/mol); V_1 —被测组分的取样体积 (mL); V —实验样品溶液的总体积

(mL); M_1 —被测组分的摩尔质量 (g/mol); m —称取样品的质量 (g); k —当为一次滴定时, $k=1$ 。

50mL 酸式滴定管最小滴定体积为 0.04mL,将其与 1.3 节实验方法其他参数代入上述公式,可得方法检出限 0.026%,测定下限取 4 倍检出限为 0.105%,可见,方法检出限和测定下限能满足多金属矿石中 1% 以上 Zn 含量的检测要求。

2.4 方法精密度和准确度

选取多金属贫矿石标准物质 GBW07162、多金属矿石成分分析标准物质 GBW07163、富铅锌矿石成分分析标准物质 GBW07165、锌精矿成分分析标准物质 GBW07168a,每种标准物质按照 1.3 节实验方法进行平行 6 份试验,测定结果见表 3。4 种标准

表 3 分析方法精密度和准确度实验统计结果

Table 3 Statistical results of precision and accuracy tests of analytical methods.

标准物质 编号	标准物质 类型	锌含量 (%)			相对偏差 (%)	相对偏差 允许限 $Y_c(\%)$	符合性 判断	相对误差 (%)	相对误差 允许限 $Y_B(\%)$	符合性 判断
		6 次测定值	平均值	标准值						
GBW07162	多金属贫矿石	0.84 0.83	0.84	0.83±0.04	0	7.03	符合	1.20	4.99	符合
		0.84 0.85			1.19	7.03	符合	0	4.99	符合
		0.83 0.85			0	7.03	符合	1.20	4.99	符合
					1.19	7.03	符合	2.41	4.99	符合
					1.19	7.03	符合	0	4.99	符合
					1.19	7.03	符合	2.41	4.99	符合
GBW07163	多金属矿石	4.24 4.28	4.25	4.26±0.15	0.24	4.31	符合	0.47	3.05	符合
		4.25 4.22			0.71	4.31	符合	0.47	3.05	符合
		4.22 4.29			0	4.31	符合	0.23	3.05	符合
					0.71	4.31	符合	0.94	3.05	符合
					0.71	4.31	符合	0.94	3.05	符合
					0.94	4.31	符合	0.70	3.05	符合
GBW07165	富铅锌矿石	13.75 13.68	13.84	13.9±0.20	0.64	2.65	符合	1.08	1.87	符合
		13.65 13.77			1.14	2.65	符合	1.58	1.87	符合
		14.13 14.05			1.36	2.65	符合	1.80	1.87	符合
					0.49	2.65	符合	0.94	1.87	符合
					2.11	2.65	符合	1.65	1.87	符合
					1.53	2.65	符合	1.08	1.87	符合
GBW07168a	锌精矿	50.41 50.39	50.54	50.59±0.85	0.25	1.10	符合	0.36	0.77	符合
		50.48 50.68			0.29	1.10	符合	0.40	0.77	符合
		50.54 50.71			0.11	1.10	符合	0.22	0.77	符合
					0.29	1.10	符合	0.18	0.77	符合
					0.01	1.10	符合	0.10	0.77	符合
					0.35	1.10	符合	0.24	0.77	符合

物质锌测定结果的相对偏差(0~2.11%)和相对误差(0~2.41%)均在DZ/T 0130.3—2006相对偏差允许限和相对误差允许限的范围内,说明优化后的方法能满足地质矿产实验室分析需求,其中有三种标准物质锌含量的测定结果均在标准值不确定度的范围内,因此推荐将GBW07162、GBW07163和GBW07168a作为该方法日常质量控制使用。

3 结论

针对野外锌资源勘查缺乏现场检测技术支撑问题,提出EDTA配位滴定法进行野外多金属矿石中锌的测定思路,采用高温灼烧样品除有机质和硫,

离心机对样品进行固液分离,缩短了样品前处理时间,选择更为温和的氧化剂和除氨工艺,提升了野外检测的方法稳定性,优化后的方法有效地提升了实验效率,操作更加便捷,在野外可实现当天处理样品,当天出检测结果。

优化后的EDTA配位滴定法对实验操作人员滴定基础要求较高,如果某些前处理环节把握不当,或对滴定颜色不敏感,可能会使测定结果造成较大偏差。为进一步提升方法便捷性和准确性,需要尝试对测定全氮的凯氏定氮仪进行优化,将仪器自动滴定应用到EDTA配位滴定法,由仪器自动定量加入各种试剂和判断滴定终点,实现野外现场检测自动化。

Application of EDTA Coordination Titration Method in Field Detection of Zinc in Polymetallic Ores

LU Qianshu^{1,2}, YE Yuanshun^{1,2*}, WANG Yinjian^{1,2}, LIU Zhenchao^{1,2}, CHEN Jinwei^{1,2}

(1. Kunming General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Kunming 650111, China;

2. Technology Innovation Center for Analysis and Detection of the Elemental Speciation and Emerging Contaminants, China Geological Survey, Kunming 650111, China)

HIGHLIGHTS

- (1) By high-temperature burning decomposition and oxidation of the sample, rapid removal of organic matter and sulfur can be achieved. By high-speed centrifugation of the sample suspension and filtration of its upper clear liquid, rapid separation of the sample solution and precipitate can be achieved, shortening the pre-treatment time of the method.
- (2) The use of high-temperature calcination decomposition, oxidation of organic matter and sulfur reduces the adsorption interference of zinc in the sample and improves the accuracy of the method.
- (3) Using ammonium persulfate as an oxidant to oxidize and precipitate divalent manganese ions, and adding hydrochloric acid dropwise to remove ammonia, avoids sample boiling and splashing losses, and improves the stability of the method.

ABSTRACT: The accuracy and speed of zinc detection in polymetallic ores directly affect the accuracy and efficiency of field zinc exploration. At present, the transportation of polymetallic ore samples to the laboratory for testing has problems such as long addition cycles, insufficient stability and accuracy in detecting high levels of zinc. The effects of different methods of removing organic matter and sulfur from polymetallic ore samples, different oxidants, whether the sample solution was centrifuged, and different ammonia removal methods on the detection speed, stability, and accuracy of zinc in polymetallic ore samples were compared. A EDTA coordination titration method that can quickly detect zinc in polymetallic ore samples in the field was developed. Using this method, six parallel analyses were conducted on four polymetallic national standard materials with low, medium, and high zinc content. The relative deviation and relative error of zinc content were 0.00% to 2.11% and 0.00% to 2.41%,

respectively. The research results indicate that using high-temperature calcination to remove organic matter and sulfur from polymetallic ore samples, and centrifuging and filtering the polymetallic ore sample solution can greatly improve the sample pretreatment speed. The use of milder oxidants and dropwise addition of hydrochloric acid for ammonia removal can improve the stability and accuracy of the detection method.

KEY WORDS: field testing; coordination titration; polymetallic ore; zinc

参考文献

- [1] Mohr S, Giurco D, Retamal M, et al. Global projection of lead-zinc supply from known resources[J]. *Resources*, 2018, 7(1): 17.
- [2] 孙传尧, 宋振国, 朱阳戈, 等. 中国铜铝铅锌矿产资源开发利用现状及安全供应战略研究[J]. *中国工程科学*, 2019, 21(1): 133-139.
- Sun C Y, Song Z G, Zhu Y G, et al. Exploitation and utilization status and safe supply strategy of copper, aluminum, lead, and zinc resources in China[J]. *Strategic Study of CAE*, 2019, 21(1): 133-139.
- [3] 肖细炼, 夏金龙, 李小丹, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中的锡铅锌[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 125-135.
- Xiao X L, Xia J L, Li X D, et al. Determination of tin, lead and zinc in a tin-lead-zinc deposit in Xianghualing mining area, Hunan Province by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with alkali fusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 125-135.
- [4] 杨林, 邹国庆, 周武权, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法测定钨锡矿石中钨锡钼铜铅锌硫砷[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(11): 1191-1196.
- Yang L, Zou G Q, Zhou W Q, et al. Determination of W, Sn, Mo, Cu, Pb, Zn, S and As in tungsten-tin ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) with alkali fusion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(11): 1191-1196.
- [5] 王冠, 董俊, 徐国栋, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法结合扫描电镜-能谱测定锡矿石中锡钨钼铜铁锰[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 114-124.
- Wang G, Dong J, Xu G D, et al. Determination of tin, tungsten, zinc, copper, iron, and manganese in tin ore by lithium metaborate fusion-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry combined with scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 114-124.
- [6] Barcelos D A, Pontes F V M, da Silva Fernanda A N G, et al. Gold mining tailing: Environmental availability of metals and human health risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122721.
- [7] 王文芳, 汪永顺. 混合酸溶-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法同时测定多金属矿石中铜铅锌钼[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(3): 256-262.
- Wang W F, Wang Y S. Simultaneous determination of copper, lead, zinc and molybdenum in polymetallic ores by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with mixed acid dissolution[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(3): 256-262.
- [8] 丁玉龙. 超声酸提取-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法测定复配矿物质中铁锌[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(3): 139-144.
- Ding Y L. Determination of Fe and Zn in compound minerals by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) with ultrasonic acid extraction [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(3): 139-144.
- [9] 张世龙, 吴周丁, 刘小玲, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中铁、铜、铅、锌、砷、锑、钼和镉的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2015, 51(7): 930-933.
- Zhang S L, Wu Z D, Liu X L, et al. ICP-AES determination of Fe, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Mo and Cd in multi-metal ores[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(7): 930-933.
- [10] 褚宁, 蒋晓光, 吴享文, 等. 三元硝酸盐预氧化熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定锌精矿中锌、铜、铅、铁、铝、钙和镁[J]. *中国无机分析化学*, 2021,

- 11(3): 47–55.
- Chu N, Jiang X G, Wu X W, et al. Determination of zinc, copper, lead, iron, aluminum, calcium and magnesium in zinc sulfide concentrate by X-ray fluorescence spectrometry with ternary nitrate preoxidation and fusion sample preparation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(3): 47–55.
- [11] 侯亚茹, 陆继龙, 范玉超, 等. 原子吸收光谱法测定岩石中铜、铅和锌的不确定度评定及方法改进[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(7): 2101–2106.
- Hou Y R, Lu J L, Fan Y C, et al. Uncertainty evaluation and method improvement of determination of copper, lead, and zinc in rocks by atomic absorption spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(7): 2101–2106.
- [12] 汪更明. 滴定法连续测定铅锌矿中铅锌铜[J]. *冶金分析*, 2014, 34(12): 70–73.
- Wang G M. Continuous determination of lead, zinc and copper in lead-zinc mine by titration[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(12): 70–73.
- [13] 谭秀丽, 左鸿毅, 王文杰. 电感耦合等离子体质谱法同时测定锌精矿中镓、锗、铟的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2024, 60(2): 141–147.
- Tan X L, Zuo H Y, Wang W J. Simultaneous determination of Ga, Ge and In in zinc concentrate by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2024, 60(2): 141–147.
- [14] 左鸿毅, 林若虚. 离子交换分离- Na_2EDTA 滴定法测定含镍钴锌精矿中锌的改进[J]. *冶金分析*, 2022, 42(7): 46–53.
- Zuo H Y, Lin R X. Improvement of ion exchange separation- Na_2EDTA titration for the determination of zinc in nickel-cobalt-zinc concentrate[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(7): 46–53.
- [15] 顾锋, 朱春要, 梁婷婷, 等. EDTA 滴定法测定除尘灰中锌含量[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(2): 46–49.
- Gu F, Zhu C Y, Liang T T, et al. Determination of zinc content in dust by EDTA titration method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(2): 46–49.
- [16] 范丽新, 汤淑芳. EDTA 滴定法测定再生锌原料中的锌含量[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(1): 47–53.
- Fan L X, Tang S F. Determination of zinc content in regenerated zinc material by EDTA titration method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(1): 47–53.
- [17] 刘君侠, 陈冉冉, 万双, 等. 沉淀分离-EDTA 滴定法测定铜闪速冶炼烟尘中的锌量[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(2): 66–69.
- Liu J X, Chen R R, Wan S, et al. Determination of zinc content in copper flash smelting dust by precipitation separation EDTA titration[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(2): 66–69.
- [18] 熊方祥. EDTA 返滴定法测定高钴锌精矿中锌[J]. *冶金分析*, 2023, 43(2): 93–98.
- Xiong F X. Determination of zinc in high-cobalt zinc concentrate by EDTA back-titration method[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(2): 93–98.
- [19] 赵之连, 王丹, 赖剑, 等. 锌精矿中锌量测定方法的改进[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(3): 105–108.
- Zhao Z L, Wang D, Lai J, et al. Method improvement on the determination of zinc content in zinc concentrate[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(3): 105–108.
- [20] 刘锦, 张旭, 沈庆峰, 等. 分光光度法和光度滴定法联合测定湿法炼锌流程中钴渣浸出液中锌钴镍[J]. *冶金分析*, 2019, 39(5): 25–31.
- Liu J, Zhang X, Shen Q F, et al. Determination of zinc, cobalt and nickel in cobalt residue leaching solution in zinc hydrometallurgy by spectrophotometry and photometric titration[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(5): 25–31.
- [21] 杨志伟, 韩峰, 冉光芝, 等. EDTA 滴定法测定氧压浸出溶液中锌[J]. *冶金分析*, 2018, 38(11): 71–74.
- Yang Z W, Han F, Ran G Z, et al. Determination of zinc in oxygen pressure leaching solution by EDTA titration[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(11): 71–74.
- [22] 覃辉平. 含铅镉锌精矿中锌的测定方法改进[J]. *湿法冶金*, 2017, 36(1): 74–77, 82.
- Qin H P. Improvement of detection method for zinc in zinc concentrate containing lead and cadmium[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2017, 36(1): 74–77, 82.
- [23] 江荆, 魏雅娟, 邹景荣, 等. 丁二酮肟沉淀分离-EDTA

- 滴定法测定含镍锌物料中锌[J]. *冶金分析*, 2016, 36(11): 62–66.
- Jiang J, Wei Y J, Wu J R, et al. Determination of zinc in zinc-bearing material containing nickel by EDTA titration after precipitation separation using dimethylglyoxime[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(11): 62–66.
- [24] 杨理勤, 冯亮. EDTA 滴定法连续测定铅精矿中铅和锌[J]. *中国无机分析化学*, 2013, 3(2): 22–24.
- Yang L Q, Feng L. Successive determination of lead and zinc contents in lead concentrates by EDTA titration method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2013, 3(2): 22–24.
- [25] 都业俭, 姜玉娟, 唐新, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定有机胺中铝钙铁镁锰铅锌[J]. *冶金分析*, 2024, 44(2): 87–91.
- Du Y J, Jiang Y J, Tang X, et al. Determination of aluminum, calcium, iron, magnesium, manganese, lead and zinc in organic amines by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2024, 44(2): 87–91.
- [26] 谢敏, 丁琼, 杨鹰. 工业锌粉中金属锌和全锌含量的分别测定——分析化学设计实验[J]. *实验技术与管理*, 2020, 37(4): 44–47.
- Xie M, Ding Q, Yang Y. Determination of metal zinc and total zinc content in industrial zinc powder: Design experiment of analytical chemistry[J]. *Experimental Technology and Management*, 2020, 37(4): 44–47.
- [27] 苏铁军, 夏金强, 李克娥. 配位滴定法测定锌含量的合适酸度条件研究[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(3): 145–150.
- Su T J, Xia J Q, Li K E. Study on suitable acidity conditions for determination of zinc content by coordination titration[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(3): 145–150.
- [28] 罗开良, 魏巍. EDTA 滴定法结合原子吸收光谱法测定镉团中锌铅镉[J]. *冶金分析*, 2023, 43(4): 84–89.
- Luo K L, Wei W. Determination of zinc, lead and cadmium in cadmium cluster by EDTA titration combined with atomic absorption spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(4): 84–89.
- [29] 王蕾, 范丽新. 返滴定法测定含镍锌物料中的锌含量[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(5): 67–72.
- Wang L, Fan L X. Determination of zinc content in nickel & zinc containing materials by return titration method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2020, 10(5): 67–72.
- [30] 魏雅娟, 吴雪英, 钟贵远, 等. EDTA 滴定法测定含锌物料中氧化锌[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(2): 63–68.
- Wei Y J, Wu X Y, Zhong G Y, et al. Determination of zinc oxide content in zinc containing materials by EDTA titration[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(2): 63–68.