

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.014

沉淀分离-EDTA 滴定法测定铜闪速 冶炼烟尘中的锌量

刘君侠 陈冉冉 万双 李先和

(阳谷祥光铜业有限公司, 山东 聊城 252327)

摘要 称取 0.5 g 试样,用盐酸、硝酸、硫酸分解,铅以硫酸铅沉淀的形式分离。以过硫酸铵为氧化剂,氨性溶液中沉淀分离铁、锰等共存元素,加氟化物掩蔽铝、硫脲掩蔽铜,调节溶液 pH=5.0~6.0,加入碘化钾消除镉的干扰,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。将沉淀物重新溶解,用原子吸收光谱法测定其中的锌量。在 0.2%~10.0% 范围内结果重现性良好,重复测定 7 次,相对标准偏差(RSD)在 0.32%~0.76%,样品加标回收率为 99.4%~100%。方法的准确度和精密度可以满足分析需求。

关键词 铜冶炼闪速炉烟尘;碘化钾掩蔽;EDTA 滴定;AAS 校正

中图分类号:O655.2 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2021)02-0066-04

Determination of Zinc Content in Copper Flash Smelting Dust by Precipitation Separation EDTA Titration

LIU Junxia, CHEN Ranran, WAN Shuang, LI Xianhe

(Shandong Xiangguang Copper Co., Ltd., Liaocheng, Shandong 252327, China)

Abstract Weigh 0.5 g of sample, the sample was decomposed with hydrochloric acid, nitric acid and sulfuric acid. Separation of lead in the form of lead sulfate precipitation. Ammonium persulfate as oxidant, separation of coexisting elements such as iron, manganese and lead by precipitation, then adding fluoride to shield aluminum and thiourea to shield copper. In acetic acid-sodium acetate buffer solution with pH 5.0—6.0, potassium iodide was added to eliminate the interference of cadmium, xylenol orange was used as indicator and titrated with EDTA standard titration solution. The filter residue was acidified and the zinc content was determined by atomic absorption spectrometry. The results showed good repeatability in the range of 0.2%—10.0%. When $n=7$, RSD was 0.32%—0.76%. The recovery of standard addition was in the range of 99.4%—100%. The accuracy and precision of the method could meet the needs of analysis.

Keywords dust of flash furnace in copper smelting; potassium iodide masking; EDTA titration; AAS correction

前言

铜冶炼烟尘中元素组成复杂,主要有铜、硫、铁、

铅、锌、锡、铋、镉、砷等,测定烟尘中各元素的含量对有价金属的回收利用及环境保护有着重要意义。其中,对于铜冶炼烟尘样品中锌的测定方法有电感耦

收稿日期:2020-07-27 修回日期:2020-08-28

作者简介:刘君侠,女,工程师,主要从事化学分析研究。E-mail:18866359067@163.com

引用格式: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 Junxia, CHEN Ranran, WAN Shuang, 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.

合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[1]、EDTA 滴定法^[2]。ICP-AES 法适用于含量小于 5% 样品的测定,EDTA 滴定法测定含量范围较广。但是在 EDTA 滴定法中,铜、铝、铁、铅、锰、镉等元素可能会对锌的测定产生干扰。为了消除测定锌时各干扰元素的影响,可以采用沉淀分离和直接掩蔽两种方式。沉淀分离的方式使得锌与杂质元素分离较彻底,但沉淀杂质可能吸附少量锌;直接加掩蔽剂操作较为简便,但对于组成复杂的样品来说掩蔽效果难控制。某些 EDTA 滴定法测定锌精矿和锌矿石的方法中采用沉淀分离铁、铅、锰,然后掩蔽剂掩蔽其他干扰离子的方式测锌^[3];丁爱梅等研究了直接掩蔽法消除铜、铁、铅、镁、铝、锰等干扰的影响^[4]。由于镉与锌位于同一副族,两者原子序数相近,化学性质相似,在溶液 pH=5~6 时,镉和锌可与 EDTA 同时络合。铜冶炼烟尘中镉的含量在 0.2%~5%,采用 EDTA 滴定法测锌时,镉的影响不可忽略。

通过考察样品分解方式、干扰元素影响的消除、指示剂的选择、滴定酸度等溶样条件,用碘化钾掩蔽镉,EDTA 标准溶液滴定锌,同时采用原子吸收光谱法测定滤渣中的锌量以减少检测过程中锌含量的损失。该方法结果重现性良好,基本满足生产需要。

1 实验部分

1.1 主要试剂

抗坏血酸、氟化氢铵、硫酸、高氯酸、无水乙醇均为分析纯,王水(现用现配),氯化钾(200 g/L),硫酸铁(100 g/L),过硫酸铵(100 g/L),碘化钾(500 g/L),乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5~6),二甲酚橙(2 g/L)。

洗涤液:将 25 g 氯化铵溶于水,加入 50 mL 氨水,用水稀释至 500 mL 混匀。

EDTA 标准滴定溶液(约为 0.010 mol/L,按照 GB/T 601—2016 标定),锌标准溶液(1 mg/mL, 10% HNO₃ 介质)。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器

AA-S2 型原子吸收光谱仪[美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司],附有锌空心阴极灯。

1.3 实验方法

1.3.1 试样处理

称取 0.5 g 试样,加入少量的水湿润,加入 10 mL 盐酸,加热溶解 5~10 min,加入 15 mL 硝硫混酸(7+3),继续加热溶解冒硫酸烟至呈湿盐状,取下放冷。若试样含硅较高,可在样品中加入 0.5 g 氟化氢铵;对含碳较高的样品,可加入 1~2 mL 高氯酸除碳。

随同做空白实验。

1.3.2 锌的分离

加 20 mL 硫酸(1+9),盖上表面皿,加热溶解盐类,稍冷,冲洗表面皿及杯壁稍冷,过滤到 250 mL 烧杯中,以蒸馏水冲洗原烧杯及沉淀物各 3~4 次,滤渣保留在滤纸上。在滤液中加入 3~5 g 氯化铵,用氨水中和至沉淀出现并过量 20 mL,加入 10 mL 过硫酸铵溶液,加热煮沸约 1 min,取下稍冷,加 10 mL 氟化钾溶液、5 mL 氨水、10 mL 无水乙醇,搅拌均匀后趁热过滤到 200 mL 容量瓶中,以洗涤液冲洗烧杯及表皿 3 次,冲洗沉淀物 6~7 次,冷却后以水定容,滤渣保留。如烧杯底部有氢氧化铁沉淀时,用少量的盐酸溶解后加入氨水中和,再过滤到容量瓶中。

1.3.3 滴定

移取 50.00 mL 溶液于 500 mL 锥形烧杯中,加入 1 g 抗坏血酸,溶解后加入碘化钾溶液,加入 3~4 滴二甲酚橙指示剂,用硝酸(1+1)中和至溶液由微红色变为黄色,再用氨水(1+1)中和至溶液由黄色变为微红色,加入 10 mL 饱和硫脲溶液和 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由微红色至亮黄色,即为终点。

1.3.4 滤渣中锌的测定

1.3.4.1 滤渣溶解

将分离后的沉淀物和滤纸返回原烧杯中,加入 15 mL 硝酸、5 mL 高氯酸、3 mL 硫酸,加热分解沉淀,并冒尽硫酸烟,取下冷却后,加入 20 mL 王水,加热溶解并蒸至 15 mL 取下稍冷,以水冲洗表皿及杯壁,加热煮沸溶解盐类,取下冷却后转移到 100 mL 容量瓶中。以水定容,摇匀后干过滤,滤液用原子吸收光谱仪测定。EDTA 滴定所得锌量与原子吸收光谱法测得锌量之和即为样品中锌的含量。

1.3.4.2 工作曲线绘制

配制 0、2.5、5.0、10.0、20.0、50.0 mg/L 的锌标准溶液系列,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 213.9 nm 处,以锌的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解

使用 15 mL 盐酸、20 mL 硝硫混酸可使大部分样品溶解完全。对含硅较高的样品,不容易溶解完全,沉淀中包裹较多的锌,可在样品中加入 0.5 g 氟化氢铵,有助于样品溶解;对含碳较高的样品,分离锌时溶液颜色较深,影响滴定终点的观察,可在蒸至

冒浓白烟时取下,放冷,加入1~2 mL高氯酸,继续加热至近干。选取某硅、碳含量较高的样品,称取四组平行样做对照实验,分别按照以下条件进行样品溶解:条件a,仅加入15 mL盐酸、20 mL硝硫混酸溶解样品;条件b,加入15 mL盐酸、20 mL硝硫混酸、0.5 g氟化氢铵溶解样品;条件c,加入15 mL盐酸、20 mL硝硫混酸、冒浓烟后加1~2 mL高氯酸;条件d,加入15 mL盐酸、20 mL硝硫混酸、0.5 g氟化氢铵、1~2 mL高氯酸,其余按正常步骤操作。计算EDTA滴定所得锌的含量,及AAS测得沉淀中锌的含量。实验现象及数据如表1所示,实验表明,样品含硅、碳较高时加入0.5 g氟化氢铵、1~2 mL高氯酸可使待测元素锌充分溶解并且有利于终点判断。

表1 样品溶解条件实验

Table 1 Sample dissolution condition test

溶解条件	实验现象	EDTA 滴定值/%	沉淀 检测值/%
a	样品溶解不完全,滤液蓝灰色,滴定终点颜色变化不敏锐	5.38	0.32
b	样品溶解较完全,滤液蓝灰色,滴定终点颜色变化不敏锐	5.55	0.20
c	样品溶解不完全,滤液澄清,滴定终点颜色变化较敏锐	5.42	0.30
d	样品溶解较完全,滤液澄清,滴定终点颜色变化较敏锐	5.60	0.12

2.2 共存离子干扰实验

2.2.1 铁、铅、铝离子的干扰及分离实验

铅以硫酸铅沉淀的形式分离,铁、锰、铋、铝、锡等离子在氨性溶液中生成氢氧化物沉淀,而锌、铜、镉、钴、镍则与氨形成配合物离子仍留在溶液中,利用此性质采用氨水沉淀分离法分离铁、锰、铝及大部分铅。此时氢氧化铁起共沉淀剂的作用,当试样含铁量较低时,需在加氨水沉淀之前补加适量的FeCl₃溶液,使铁含量保持20~30 mg为宜。

2.2.2 锰的干扰及分离实验

在铵盐-氨水存在下,Mn²⁺沉淀不完全,需加氧化剂将Mn²⁺氧化成水合二氧化锰而沉淀完全,与锌分离。采用过硫酸铵作为氧化剂,通过检验滤液中锰离子的含量验证过硫酸铵加入量对锰离子的分离效果影响。结果如表2所示,实验证明,过硫酸铵溶液加入体积在10 mL以上时对锰的分离效果

较好。

表2 过硫酸铵用量实验

Table 2 Experiments on the dosage of ammonium persulfate

过硫酸铵溶液体积/mL	2	5	10	20
滤液中锰的浓度/(mg·L ⁻¹)	10	5	<1	<1

2.2.3 镉的干扰及掩蔽剂用量实验

铜闪速冶炼烟尘样品中锌的质量分数最高在10%左右,镉的质量分数最高为5%,铜的质量分数最高可达40%。按照称样量0.5 g,分取比50:200计算,此时待滴定溶液中各共存元素的最大量分别为:锌12.5 mg,镉6.25 mg,铜50 mg。

参照样品中锌、镉最高含量配制一系列含锌15 mg、镉7 mg的溶液,按本方法操作,加入不同体积的碘化钾溶液(500 g/L),测得锌的结果如表3所示。实验结果表明,碘化钾(500 g/L)加入体积在30 mL以上基本可以消除镉的干扰。

表3 碘化钾用量实验

Table 3 Experiments on the dosage of potassium iodide

碘化钾加入体积/mL	10	20	30	40	50
锌的测定值/mg	16.30	15.54	14.98	15.10	15.07
测量相对误差/%	8.67	3.6	-0.13	0.67	0.47

2.2.4 铜的干扰及掩蔽剂用量实验

配制一系列含锌15 mg、铜50 mg的溶液,按本方法操作,加入不同体积饱和硫脲溶液,测得锌的结果如表4所示。实验结果表明,饱和硫脲加入体积在10 mL以上结果误差较小。

表4 硫脲用量实验

Table 4 Thiourea dosage experiment

硫脲加入体积/mL	2	5	10	15
锌的测定值/mg	15.60	15.15	15.05	14.95
测量相对误差/%	4.0	1.0	0.33	-0.33

2.3 抗坏血酸用量实验

铁、锰离子沉淀后,溶液中仍然残存有少量的铁、铝离子和大量的铜、镉、镍离子。铁、铝离子选择用过量的氟化物掩蔽;加入抗坏血酸还原Cu²⁺,碘化钾掩蔽镉,硫脲掩蔽铜、镍等离子。其中,加入抗坏血酸是为了避免高价态金属离子氧化碘化钾,应当保证其用量足够还原氧化性金属离子,抗坏血酸的用量实验如表5所示。根据实验,本方法选择抗坏血酸加入量为1 g。

表 5 抗坏血酸用量实验

Table 5 Ascorbic acid dosage experiment

抗坏血酸用量/g	实验现象
0.5	加入抗坏血酸后,溶液蓝色变浅;加入碘化钾后生成黄色沉淀,加硫脲后沉淀消失,溶液无色,滴定时易返色,终点突跃不明显
1.0	加入抗坏血酸后,溶液由蓝色变黄绿色或黄色;加入碘化钾后生成白色沉淀,加硫脲后沉淀消失,溶液无色,滴定终点容易判断
2.0	加入抗坏血酸后,溶液由蓝色变黄褐色;加入碘化钾后生成白色沉淀,加硫脲后沉淀消失,溶液呈灰色,滴定终点不容易判断

2.4 滴定酸度及指示剂的选择

滴定锌常用的指示剂有二甲酚橙(pH=5~6)、铬黑 T(pH=10)、1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚(PAN, pH=5.5)。文献^[5]指出,PAN 的用量直接影响滴定终点;铬黑 T 为指示剂时,溶液中的钙、镁离子会对结

果造成影响。本方法以二甲酚橙为指示剂,根据指示剂自身特性,调节 pH 值为 5~6,滴定终点突跃明显。

2.5 精密度实验

选取 4 个样品,按照实验方法进行分析,分别进行 7 次独立测定。结果显示重现性良好,如表 6 所示。

表 6 精密度实验

Table 6 Precision experiments

样品编号	检测结果							平均值	参考值	RSD /%
	2.21	2.23	2.24	2.19	2.23	2.22	2.22			
1#	2.21	2.23	2.24	2.19	2.23	2.22	2.22	2.22	2.20	0.74
2#	5.05	5.07	5.08	5.02	5.04	5.02	5.03	5.04	5.00	0.47
3#	7.06	7.07	7.01	6.94	7.03	6.94	6.98	7.00	6.90	0.76
4#	10.86	10.75	10.83	10.82	10.80	10.79	10.82	10.81	10.88	0.32

2.6 加标回收实验

按表 7 中所列数据,分别向样品中准确加入一定量的锌,按照实验方法操作,加标回收率在 99.4%~100%,结果准确。

表 7 加标回收实验

Table 7 Standard-added recovery experiments

样品编号	本底值/mg	加入量/mg	测定值/mg	回收率/%
1#	35	50	84.7	99.4
	35	70	105.3	100
2#	50	50	100.2	100
	50	100	149.8	99.8
3#	75	75	150.3	100
	75	150	224.9	99.9

3 结论

用沉淀法分离烟尘样品中的铁、锰、铅,氟化钾掩蔽铝,碘化钾掩蔽镉,硫脲掩蔽铜,以二甲酚橙为指示剂,EDTA 滴定样品中的锌,并由原子吸收光谱法测得滤渣中的锌进行补正,经多次实验,重复性良好,结果满意。

参考文献

- [1] 毛小晶. ICP-AES 测定铜冶炼烟尘中铜、铅、锌和镍量[J]. 有色冶金设计与研究, 2017, 38(6): 77-79.
MAO Xiaojing. Measurement of Cu, Pb, Zn, and Ni in

- copper smelting dust with ICP-AES [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2017, 38(6): 77-79.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 再生锌原料化学分析方法第 1 部分: 锌量的测定 Na₂EDTA 滴定法: YS/T 1171.1—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Methods for chemical analysis of regenerated zinc materials Part 1: Determination of zinc content-Na₂EDTA titrimetric method: YS/T 1171.1—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [3] 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 Lixin, TANG Shufang. Determination of zinc content in regenerated zinc material by EDTA [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 47-53.
- [4] 丁爱梅, 向德磊, 任志满. EDTA 滴定法测定冰铜中的锌量[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(增刊 1): 68-71.
DING Aimei, XIANG Dellei, REN Zhiman. Determination of zinc content in matte by EDTA titration [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(S1): 68-71.
- [5] 刘和连, 许方, 黄海平. EDTA 络合滴定法测定黄铜中铜和锌[J]. 冶金分析, 2015, 35(5): 70-73.
LIU Helian, XU Fang, HUANG Haiping. Determination of copper and zinc in brass by EDTA complexometric titration [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(5): 70-73.