

丁二酮肟沉淀分离-EDTA 滴定法测定 含镍锌物料中锌

江 荆¹, 魏雅娟^{*1}, 邬景荣¹, 龚 琦², 伍斯静¹, 钟贵远¹

(1. 中国检验认证集团广西有限公司, 广西南宁 530222; 2. 广西大学, 广西南宁 530222)

摘 要:用 EDTA 滴定法测定锌, 当溶液中镍质量浓度高于 $0.25 \mu\text{g/mL}$ 时, 对二甲酚橙(XO)指示剂有封闭作用, 从而影响终点判断。而向溶液中加入 2 倍于镍量的丁二酮肟沉淀分离镍, 从而消除镍元素对滴定终点的干扰, 在分离镍后的溶液中加入 5 g 碘化钾掩蔽镉, 用 EDTA 标准溶液直接滴定锌含量, 滴定终点现象正常。按照实验方法对模拟样品试液中锌进行测定, 回收率在 99.02%~100.24% 之间。实验方法用于测定两个含镍锌物料样品中锌, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 小于 1%, 与氢氧化钠沉淀分离-EDTA 滴定法测定锌的结果相一致。

关键词:镍; 锌; 丁二酮肟; 锌精矿; 含锌物料

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2016)11-0062-05

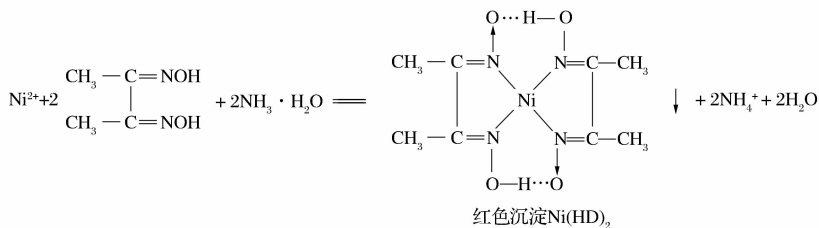
含锌物料作为锌源的一类含锌混合物, 来源较为复杂, 多来自于冶炼过程产生的烟尘、废渣等, 其中锌的质量分数为 40%~60%, 是锌冶炼行业的重要原料, 物料中锌含量的准确测定对冶炼生产工艺、过程有着重要的意义。目前, 一般测定锌的方法主要有 GB/T 8151.1-2012《锌精矿化学分析方法第 1 部分: 锌量的测定 沉淀分离 Na_2EDTA 滴定法和萃取分离 Na_2EDTA 滴定法》、YS/T 320-2014《锌精矿》、YS/T 461.1-2013《混合铅锌精矿化学分析方法 第 1 部分: 铅量与锌量的测定 沉淀分离 Na_2EDTA 法》和原子吸收光谱法^[1-2]。标准方法中滴定法分别考虑了铁、锰和铅对滴定锌的干扰, 并采取了相应的措施消除干扰, 而文献[3-9]在上述标准方法的基础上, 在分离效果、镉干扰掩蔽、锰元素干扰消除方面做了研究和改进; 原子吸收光谱法虽然在实验周期方面有所缩短, 但在测定样品中高含量锌时, 还是 EDTA 滴定法的测定结果其精密度和准确度更高。

含锌物料成分复杂, 不同于正常的含锌矿物, 因此使用 EDTA 滴定法测锌时遇到了不少问题。如, 测含有镍的含锌物料中锌时, 因指示剂被镍封闭, 而无法正确指示终点导致结果准确性极差。现有资料中, 在镍干扰方面的研究非常少, 仅锌精矿中锌的测定方法^[10]中提到了镍元素的干扰, 并以自行合成的 $\beta\text{-DTCPA}$ (氨羧丙酸铵)掩蔽锌精矿中铜、镉、镍、钴和铅, 结果显示该试剂对铅和镉的掩蔽效果很好, 但仅研究了镍量相对于锌量较小的人工合成试样, 对所测实际样品中是否含镍、对镍的掩蔽效果如何, 未见系统的报道, 可见该方法中 $\beta\text{-DTCPA}$ 主要用于消除铅和镉的影响, 而在镍元素干扰方面的问题仍然没有得到很好的解决。研究表明, 当溶液中镍质量浓度大于 $0.25 \mu\text{g/mL}$ 时, 对指示剂有封闭作用, 影响终点判断。本法在分离其他杂质元素的基础上, 用丁二酮肟对镍的进一步沉淀分离, 从而消除镍对指示剂的封闭干扰, 在分离镍的条件下也同时消除了铁和锰等的干扰。反应方程式为:

收稿日期: 2015-12-16

作者简介: 江 荆(1982-), 男, 工程师, 从事矿产检验及分析方法研究; E-mail: jgjxcc@163.com

* 通讯联系人: 魏雅娟(1981-), 女, 工程师, 从事矿产检验及分析方法研究; E-mail: 61255614@qq.com



1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

Optima5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PeKin-Elmer 公司)。ICP-AES 工作条件:发射功率为 1 300 W;雾化气流量为 0.8 L/min;辅助气流量为 0.2 L/min;冷却气流量为 15 L/min;溶液提升量为 1.50 L/min;轴向观测。分析线为 Ni(II)231.604 nm。

1.2 主要试剂

锌(II)标准储备溶液:5.0 mg/mL,称取 1.250 0 g(精确至 0.000 2 g)高纯锌粒于 50 mL 小烧杯中,加 15.0 mL 盐酸溶解,冷却后转移到 250 mL 容量瓶,定容,摇匀;铁(III)标准储备溶液:10 mg/mL,称取 1.0 g(精确至 0.000 2 g)高纯铁于 50 mL 小烧杯中,加入 15.0 mL 硝酸溶解,冷却后转移到 100 mL 容量瓶,定容,摇匀;镍(II)标准储备溶液:200 mg/L,称取 0.281 8 g 三氧化二镍(光谱纯)用硝酸(1+1)溶解,冷却后用 5%(V/V)硝酸定容至 250 mL 容量瓶中,摇匀;Ni(II)标准工作溶液:50 mg/L,由镍(II)标准储备溶液经 5%(V/V)硝酸逐级稀释而成;洗涤液:称取 2.0 g 氯化铵溶于 100 mL 热水(约 70 °C)中,加 3~4 滴氨水,混匀;过硫酸铵:200 g/L;乙酸-乙酸钠缓冲溶液:150 g 乙酸钠溶于水中,加入 18.0 mL 乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀;氯化钾溶液:200 g/L;硫代硫酸钠溶液:100 g/L;硫酸:1+9;盐酸:1+1;氨水:1+1;硫酸铁储备溶液:100 g/L,称取 100 g 硫酸铁溶解于 1 000 mL 硫酸(1+9)中;EDTA 标准滴定溶液:0.050 mol/L,称取 18.6 g EDTA,加 200 mL 水,于 100 °C 电热板上溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

EDTA 标准滴定溶液标定:准确称取 3 份 0.100 0 g 金属锌(纯度为 99.99%)置于 400 mL 烧杯中,加入 10.0 mL 盐酸(1+1),盖上表皿,低温溶解,取下放冷,加入 20.0 mL 水、1.0 mL 铁标准储备溶液、0.1 g 抗坏血酸、1 滴甲基橙指示剂,用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调至溶液恰变红色,加入

20.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、5.0 mL 氯化钾溶液、10.0 mL 硫代硫酸钠溶液,混匀,滴加 2 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色为终点,随同标定作空白试验。按式(1)计算单位体积 EDTA 标准滴定溶液相当于锌的质量 F :

$$F = \frac{m_1}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

式中: F 为单位体积 EDTA 标准滴定溶液相当于锌的质量, g/mL; m_1 为样品的质量, g; V_1 为标定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; V_0 为空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL。

取 3 次标定结果的平均值为 F , 3 次标定结果的极差值应不大于 0.000 005 g/mL, 否则重新标定。

实验所用水均为去离子水;试剂均为分析纯;含镍锌物料样品由中国检验认证集团广西有限公司提供,编号为 001202415 和 001300019。

1.3 实验方法

1.3.1 样品溶解

称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)含镍锌物料样品 3 份(其中 1 份用于镍的测定),于 250 mL 烧杯中,少量水润湿。加入 20~25 mL 盐酸,盖上表面皿,70 °C 加热溶解 5~10 min。加入 8.0 mL 硝酸,继续加热溶解 0.5 h。加入 5.0 mL 硫酸(1+1)沉淀铅,150 °C 加热至冒浓白烟后,再加入 1~2 mL 高氯酸除有机物,蒸干至无烟冒出。取下放冷。加入 20.0 mL 硫酸(1+9),盖上表皿,加热溶解盐类,稍冷,用水吹洗表皿及烧杯壁。

1.3.2 镍的测定

取其中 1 份,用水稀释至 1 000 mL,混匀,备用。干过滤,取滤液,用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定滤液中镍。

1.3.3 分离及滴定

样品溶解后,加水至 60 mL 左右,加入 3~5 g 氯化铵,再加入 5.0 mL 200 g/L 过硫酸铵溶液氧化二价锰,用氨水调节至沉淀(MnO₂ 和 Fe(OH)₃)完

全,再加入 2 倍于镍物质质量的丁二酮肟以沉淀镍, 120 °C 加热微沸 1~2 min, 趁热用快速定性滤纸过滤, 用热的洗涤液洗涤烧杯和沉淀各 2~3 次, 滤液收集于另一烧杯中。为降低丁二酮肟镍沉淀中所包夹锌(II), 需对收集到的沉淀溶解后再次沉淀, 即在漏斗上将滤纸上的沉淀用热盐酸(1+1)洗涤至溶样烧杯中, 用氨水调节 pH 值至 8~9, 再加入上述等量的丁二酮肟再次沉淀镍。120 °C 加热微沸 1~2 min, 取下冷却至室温, 经原滤纸过滤, 将滤液定量收集于上述的同一滤液烧杯中。将滤液煮沸并浓缩至体积约 100 mL, 取下放冷。加入 0.1 g 抗坏血酸, 进一步掩蔽可能未除尽的铁, 1 滴甲基橙指示剂, 用氨水(1+1)调节至刚好黄色, 再用盐酸(1+1)调至溶液恰变红色, 加入 5.0 g 固体碘化钾掩蔽镉^[5], 再加入 20.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、5.0 mL 氯化钠溶液, 10.0 mL 硫代硫酸钠溶液, 混匀。滴加 2 滴二甲酚橙指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色为终点。

1.3.4 结果计算

锌含量的计算方法见式(2):

$$\omega_{Zn}/\% = \frac{F \times (V_3 - V_2)}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中: F 为单位体积 EDTA 标准滴定溶液相当于锌的质量, g/mL; V_3 为滴定锌时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; V_2 为空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; m 为样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 镍量对指示剂的影响

镍的存在对二甲酚橙指示剂有明显的封闭作用。为考察镍对二甲酚橙指示剂的影响情况, 进行如下实验: 在 10 mL 不同质量浓度的镍标准溶液(pH 值为 5~6)中, 加入 2 滴二甲酚橙指示剂, 观察溶液颜色变化, 结果见表 1。结果表明, 因镍离子质量浓度很低, 加指示剂之前, 几乎观察不到溶液中水合镍离子的绿色, 接近无色; 加指示剂后, 当镍离子的质量浓度不大于 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 溶液为二甲酚橙的亮黄色, 这表明指示剂未被镍离子封闭; 而当镍离子的质量浓度不小于 0.30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 溶液为镍与二甲酚橙形成配合物的颜色(紫红色)。因此, 需要用丁二酮肟沉淀法沉淀分离镍离子, 以消除镍离子对指示剂的封闭, 目标是将溶液中镍离子的质量浓度降低至 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下。

表 1 镍离子质量浓度对指示剂的影响

Table 1 Effect of nickel ion mass concentration on indicator

$\rho(\text{Ni}^{2+})/(\mu\text{g}/\text{mL})$	加指示剂前 溶液颜色 The color of the solution before add indicator	加指示剂后 溶液颜色 The color of the solution after add indicator	结论 Conclusion
0.50	近无色	紫红	封闭
0.40	近无色	紫红	封闭
0.30	近无色	紫红	封闭
0.25	近无色	亮黄色	不封闭
0.20	近无色	亮黄色	不封闭
0.10	近无色	亮黄色	不封闭

2.2 镍量的测定

使用本法测定含镍锌物料中锌时, 首先需要确定样品中镍含量, 进而确定沉淀剂丁二酮肟的用量, 为此采用 ICP-AES 测定试液中镍量。按 1.3.1 溶解含镍锌物料样品后, 将溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。移取 4.00 mL 上述溶液到 50.00 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。使用 ICP-AES 测定溶液中镍, 见表 2。

表 2 样品中镍的测定结果 ($n=5$)

Table 2 Determination results of nickel in samples

样品编号 Sample No.	$\rho(\text{Ni})/(\mu\text{g}/\text{mL})$	$\omega(\text{Ni})/(\mu\text{g}/\text{g})$	相对标准偏差 RSD/%
001202415	2.31	1.16×10^3	0.76
001300019	2.51	1.26×10^3	1.3

2.3 丁二酮肟的用量

丁二酮肟用量太少, 无法保证镍完全沉淀, 用量太多不仅浪费试剂, 且因氨性丁二酮肟容易变黄, 影响滴定终点。为考察丁二酮肟对镍的沉淀分离效果, 并选择最佳用量, 进行如下条件实验: 根据样品中镍的测定结果, 配制 100 mL pH 值为 9~10 的氨性含镍量为 250 μg 的模拟液, 分别加入不同量丁二酮肟(见表 3)沉淀镍。将沉淀的镍分离后, 用 ICP-AES 测定溶液中残留镍量, 见表 3。

表 3 丁二酮肟沉淀分离后溶液中镍的残留量

Table 3 Residual amount of nickel in solution after precipitation of butyl two ketone

$n(\text{丁二酮肟}) : n(\text{Ni})$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$\rho(\text{Ni})/(\mu\text{g}/\text{mL})$	0.71	0.30	0.23	0.18	0.11

结果表明, 当丁二酮肟与溶液中镍的物质的量比为 1.5 时, 溶液中残留镍的质量浓度降低至 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下。本方法选择丁二酮肟与溶液中镍的物质的量比为 2, 为了使镍沉淀得更彻底, 其比值可

以比 2 再增加 5%~10%。

2.4 模拟样品液中锌的测定

为了验证本方法的可行性,配制了一系列含镍、锌和铁的模拟溶液,体积均为 100 mL,按照实验方法对模拟溶液中镍进行分离后,用 EDTA 滴定法测定分离后的锌,结果见表 4。

表 4 模拟溶液中锌的测定结果 (n=11)

Table 4 Determination results of zinc in simulated solution

模拟液组成 Composition of simulated solution			锌的测定值 Found of zinc/mg	回收率/% Recovery
m(Ni)/ μg	m(Fe)/ mg	m(Zn)/ mg		
400	20.00	50.00	50.12	100.24
1 000	20.00	50.00	49.78	99.56
2 000	20.00	50.00	49.51	99.02
400	20.00	100.0	99.58	99.58
1 000	20.00	100.0	100.02	100.02
2 000	20.00	100.0	99.17	99.17

3 样品分析

按照实验方法测定两个含镍锌物料样品中锌,并将测定结果与使用氢氧化钠沉淀分离-EDTA 滴定法测定锌^[6]的结果进行比对,结果见表 5。

表 5 锌物料中锌量的测定

Table 5 Determination of zinc in zinc-bearing material

样品 Sample	方法 Method	测定值 Found of zinc w/%	RSD (n=11)/%
001202415	本法	58.52	0.13
	氢氧化钠沉淀 分离-EDTA 滴定法	58.35	2.3
001300019	本法	47.56	0.21
	氢氧化钠沉淀 分离-EDTA 滴定法	47.51	3.2

4 结语

在含镍锌物料实际检测过程中,如不分离掩蔽镍的干扰,滴定终点现象异常,难以控制。上述结果表明,本法适用于含镍的锌物料样品,且具有更高的精密度。在以往的含锌原料研究中,因镍含量非常低,对滴定法终点现象变化的影响不明显,故而往往容易忽略镍的影响,随着原料来源的不断变化,样品呈现出复杂和多样性,干扰元素的针对性分离,对滴定法的改进有重要意义。

参考文献:

[1] 李功顺. 火焰原子吸收法测定锌焙砂和锌精矿中高含量

锌[J]. 分析试验室,2008,27(增刊):89-90.

LI Gong-shun. Determination of high content of zinc in zinc and zinc concentrates by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2008,27(Suppl.):89-90.

[2] 张元清,董勤. 火焰原子吸收分光光度法测定锌精矿中的锌[J]. 云南化工,2004,31(5):37-38.

ZHANG Yuan-qing, DONG Qin. Determination of zinc from zinc core sample by flame atomic absorption[J]. Yunnan Chemical Technolog,2004,31(5):37-38.

[3] 武兵,肖宁娜,张丽萍. 锌精矿中锌的直接络合滴定[J]. 分析化学,1977,5(4):290-292.

WU Bing, XIAO Ning-na, ZHANG Li-ping. Direct complexation titration of zinc in zinc concentrate[J]. Analytical Chemistry,1977,5(4):290-292.

[4] 袁秋艳. 铅精矿锌的快速分析[J]. 冶金分析,1987,7(1):56-58.

YUAN Qiu-yan. Rapid analysis of zinc in lead concentrate[J]. Metallurgical Analysis,1987,7(1):56-58.

[5] 杨社红. 锌精矿中锌的快速测定[J]. 云南冶金,2009,38(5):52-54.

YANG She-hong. A rapid analysis method for the determination of zinc in zinc concentrates[J]. Yunnan Metallurgy,2009,38(5):52-54.

[6] 谭力红. 氢氧化钠沉淀分离 EDTA 滴定法测定锌[J]. 冶金分析,2004,24(2):78-79.

TAN Li-hong. Determination of zinc by EDTA titrimetry after precipitation with sodium hydrate[J]. Metallurgical Analysis,2004,24(2):78-79.

[7] 滕占才,王波,毕洪梅,等. EDTA 配位滴定法测定锌的含量[J]. 佳木斯大学学报:自然科学版,2006,24(3):446-447.

TENG Zhan-cai, WANG Bo, BI Hong-mei, et al. The measurement of zinc's content by simultaneous complex formation titration of zinc and sparse soll[J]. Journall of Jiamusi University: Natural Science Edition,2006,24(3):446-447.

[8] 余红,宋江伟,欧阳兴华,等. EDTA 滴定法测定锌矿石中锌方法的改进[J]. 云南地质,2010,29(1):94-97.

YU Hong, SONG Jiang-wei, OUYANG Yi-hua, et al. Improvement of EDTA titration method for the determination of zinc in zinc ores [J]. Yunnan Geology,2010,29(1):94-97.

[9] 孟亚东,孙洛新. EDTA 滴定法测定锌的改进[J]. 冶金分析,2004,24(4):75-76.

MENG Ya-dong, SUN Luo-xin. Improvement of EDTA titration method for the determination of zinc[J]. Metallurgical Analysis,2004,24(4):75-76.

[10] 应文河,李德泉. 锌精矿中锌的测定[J]. 冶金分析,1993,13(4):25-27.

YING Wen-he, LI De-quan. Rapid of zinc determination

Determination of zinc in zinc-bearing material containing nickel by EDTA titration after precipitation separation using dimethylglyoxime

JIANG Jing¹, WEI Ya-juan^{*1}, WU Jing-rong¹, GONG Qi²
WU Si-jing¹, ZHONG Gui-yuan¹

(1. China Certification & Inspection Group Guangxi Co., Ltd., Nanning 530222, China;

2. Guangxi University, Nanning 530222, China)

Abstract: The content of zinc was determined by EDTA titration. When the mass concentration of nickel in solution was higher than 0.25 $\mu\text{g/mL}$, it showed closing effect on the xylenol orange (XO) indicator, which influenced on the judgment of endpoint. The dimethylglyoxime with double amount of nickel was added into solution for the precipitation separation of nickel. Thus the interference of titration end point by nickel could be eliminated. After separation of nickel, 5 g of potassium iodide into solution was added to mask cadmium. The content of zinc was directly titrated by EDTA standard solution. The titration endpoint was normal. The content of zinc in simulated sample solution was determined according to the experimental method. The recoveries were between 99.02% and 100.24%. The proposed method was applied to the determination of zinc in two materials containing nickel and zinc. The relative standard deviations (RSD, $n=11$) were less than 1%. The found results were consistent with those obtained by EDTA titration after precipitation separation using sodium hydroxide.

Key words: nickel; zinc; dimethylglyoxime; zinc concentrate; zinc-bearing material

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2017 年征订启事

国内统一刊号: CN11-2030/TF

国际标准刊号: ISSN1000-7571

国际 CODEN: YEFEET

邮发代号: 82-157

国外代号: 1579M

京海工商广字第 8276 号

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司和中国金属学会主办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自 1981 年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,并为荷兰 SCOPUS 数据库、美国《剑桥科学文摘》、英国《皇家化学学会系列文摘》、中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等国内外知名数据库所收录。

多年来《冶金分析》的影响因子等重要学术评价指标在冶金工程技术类及分析测试技术类期刊中一直居于前列。据 2015 年版《中国科技期刊引证报告》(核心版),本刊 2014 年度影响因子为 1.033,在“冶金工程技术”类期刊中名列第 1;在 1998 种中国科技核心期刊中,本刊综合评价总排名第 218。

《冶金分析》为月刊,大 16 开,单期页码为 80 页,定价 15.00 元,全年 12 期,180.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

电 话: 010-62182398

地 址: 北京海淀区学院南路 76 号 邮编: 100081

网 址: <http://journal.yejinfenxi.cn>; <http://www.chinamet.cn>

E-mail: yjfx@analysis.org.cn; yjfx@chinajournal.net.cn