

EDTA 滴定法测定再生锌原料中的锌含量

范丽新^{1,2} 汤淑芳^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628; 2 金属矿产资源评价
与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘 要 采用氟化铵-盐酸-硝酸-硫酸分解样品, 氨水沉淀分离铁、锰、铅等共存元素, 滤液中加入掩蔽剂掩蔽少量干扰元素, 在 pH=5~6 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定。测得结果为锌、镉含量, 扣除镉量, 即为锌量。方法用于测定再生锌原料中锌, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 0.15%~1.0%。按照实验方法对再生锌原料样品进行加标回收实验, 回收率为 99.1%~102%。能满足日常对再生锌原料中锌含量的检测要求。

关键词 EDTA 滴定法; 再生锌原料; 锌

中图分类号: O655.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2019)01-0047-07

Determination of Zinc Content in Regenerated Zinc Material by EDTA Titration Method

FAN Lixin^{1,2}, TANG Shufang^{1,2}

(1. MTC Testing Technical CO., LTD., Beijing 102628, China; 2. Beijing Key Laboratory
for Evaluation and Testing of Metallic Mineral Resources, Beijing 102628, China)

Abstract The new determination method of zinc in regenerated raw material is established. Sample is decomposed by ammonium fluoride-hydrochloric acid-nitric acid-sulfuric acid, and the coexisting elements such as iron, manganese and lead are separated by ammonia water precipitation. A small amount of interfering elements are masked by adding a masking agent to the filtrate, and the zinc in the filtrate is titrated with EDTA standard titration solution in an acetic acid-sodium acetate buffer solution of pH = 5—6, using xylenol orange as an indicator. The measured results combine with the amount of zinc and cadmium, and the amount of zinc is obtained by deduction the amount of cadmium. The relative standard deviations (RSD, $n=11$) of determination result are between 0.15% and 1.0%. The recoveries in samples of regenerated zinc material are between 99.1% and 102%. This method can meet the requirements of daily analysis of zinc content in regenerated zinc material.

Keywords EDTA titration method; regenerated zinc material; zinc.

收稿日期: 2018-08-11 修回日期: 2018-12-12

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介: 范丽新, 女, 高级工程师, 主要从事金属、矿石中无机元素的分析研究; E-mail: fanlx306@163.com

本文引用格式: 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 Titration Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 47-53.

前言

目前世界上已探明的锌矿储量非常有限,因此再生锌原料就显得尤为重要,应当引起我们的重视。再生锌原料主要包括:热镀锌渣、锌灰,压铸锌合金生产过程中生产的含锌废料,报废的锌合金废料,烟道灰,瓦斯泥/灰,铜、铅、锌冶炼产生的含锌烟尘,进口的含锌物料等,是金属锌的重要来源。因此制定相应的再生锌原料化学分析方法,对促进保护环境和资源的综合利用具有重要的意义。

高含量锌的测定方法一般为 EDTA 滴定法^[1-6],再生锌原料中含有较高含量的铁、锰、铅等共存元素,本文建立了使用氟化铵-盐酸-硝酸-硫酸溶样,过滤消除高含量铅的干扰,氨水沉淀分离铁、锰、铅等共存元素,滤液中加入掩蔽剂掩蔽少量干扰元素,从而准确地测定再生锌原料中锌含量,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

锌标准溶液(5 mg/mL):称取 5.000 0 g 金属锌($w_{Zn} \geq 99.99\%$)溶于 100 mL 盐酸(1+1)中,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水定容,摇匀。

铅标准溶液(5 mg/mL):称取 5.000 0 g 金属铅溶于 100 mL 硝酸(1+1)中,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水定容,摇匀。

洗涤液:2 g 氯化铵溶于 100 mL 水中,加 3~4 滴氨水,混匀。

硫酸铁溶液:称取 100 g 九水合硫酸铁溶解于 1 000 mL 硫酸(1+9)中,此溶液 1 mL 含三价铁约 20 mg。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.5):称取 200 g 三水合乙酸钠,溶于水中,加入 18 mL 乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

氟化铵溶液(200 g/L)、甲基橙指示剂(0.5 g/L)、二甲酚橙指示剂(5 g/L,限 2 周内使用)、过硫酸铵溶液(200 g/L,当日配制)、氟化钾溶液(200 g/L)、硫代硫酸钠溶液(100 g/L)。

乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)标准滴定溶液 $[\text{c}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \approx 0.05 \text{ mol/L}]$:称取 18.6 g 乙二胺四乙酸二钠,加水微热溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀放置 3 d 后标定。

Na_2EDTA 标准滴定溶液的标定:称取 4 份

0.10 g(精确到 0.000 1 g)金属锌置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(1+1),盖上表皿,低温溶解,取下冷却,加入 1 mL 硫酸铁溶液(200 g/L),加入 3~5 g 氯化铵、5 mL 过硫酸铵(200 g/L),用氨水中性和至沉淀完全并过量 10 mL,加热微沸 1~2 min,趁热用中速定性滤纸过滤,用 500 mL 烧杯承接滤液,用热的洗涤液洗涤烧杯和沉淀各 2~3 次,滤液保留。将沉淀用热的洗涤液洗至原沉淀的烧杯中,加入 1~2 mL 盐酸(1+1)溶解沉淀,加入 5 mL 过硫酸铵(200 g/L),用氨水中和至沉淀完全并过量 10 mL,加热微沸 1~2 min,取下,经原滤纸过滤于保留滤液的烧杯中,用热的洗涤液洗涤烧杯和沉淀各 3~4 次。将滤液煮沸并浓缩体积约 100 mL,彻底破坏过剩的过硫酸铵,取下冷却。加入 0.1 g 抗坏血酸、1 滴甲基橙指示剂(0.5 g/L),用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调至溶液恰变红色,加入 25 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、5 mL 氟化钾溶液(200 g/L)、5 mL 硫代硫酸钠溶液(200 g/L)混匀。滴加 2 滴二甲酚橙指示剂(5 g/L),用 Na_2EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。随同标定作空白实验。

按式(1)计算 Na_2EDTA 标准滴定溶液对锌的滴定系数 F :

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

式中: F 为 Na_2EDTA 标准滴定溶液对锌的滴定系数, g/mL; m_1 为称取金属锌质量, g; V_1 为标定时消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; V_0 为标定时滴定空白试剂溶液所消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积, mL。平行标定 4 份,结果保留 4 位有效数字,其极差值不超过 0.000 010 g/mL 时,取其平均值。否则重新标定。

1.2 实验方法

按表 1 称取试样(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 三角烧杯中,用少量水润湿,加入 1~3 mL 氯化铵(200 g/L),再加入 10 mL 盐酸,盖上表面皿,置于电热板上低温加热 5~10 min,再加入 5 mL 硝酸、5 mL 硫酸(1+1)[注:如试料含碳较高,可加入 2~5 mL 高氯酸,对特别难消解的样品,还可以在冒浓白烟时滴加硝酸-硫酸混合酸(1+1)]。

当铅量小于 12 mg 时,继续加热至呈湿盐状,取下稍冷。加入 20 mL 硫酸(1+9),加热溶解盐类,稍冷,用水吹洗表面皿及杯壁,并稀释体积至 60 mL 左右。当铅量大于 12 mg 时,补加 3 mL 硫酸

(碳高样品待碳消解完全后,取下稍冷再补加硫酸),加热至冒浓白烟,蒸至硫酸白烟出现回流,取下冷却。用水吹洗表面皿及杯壁,并稀释体积至 50 mL 左右,加热微沸 10 min,冷却至室温,放置 1 h。用慢速定量滤纸过滤,滤液用 250 mL 烧杯承接,用硫酸(2+98)洗涤烧杯及沉淀各 4~5 次,水洗烧杯及沉淀各 1 次,保留滤液。

表 1 试料质量

Table 1 Sample weighing of test material	
锌的质量百分数/%	试料质量/g
10.00~30.00	0.30
>30.00~70.00	0.20
>70.00~90.00	0.17

加入 3~5 g 氯化铵、5 mL 过硫酸铵(200 g/L),用氨水中和至沉淀完全并过量 10 mL,加热微沸 1~2 min,趁热用中速定性滤纸过滤,用 500 mL 烧杯承接滤液,用热的洗涤液洗涤烧杯和沉淀各 2~3 次,滤液保留(注:如溶液中含铁较低,加入氯化铵前适当补加硫酸铁溶液使溶液中含铁量约 20 mg)。

将沉淀用热的洗涤液洗至原沉淀的烧杯中,加入 1~2 mL 盐酸(1+1)溶解沉淀,加入 5 mL 过硫酸铵(200 g/L),用氨水中和至沉淀完全并过量 10 mL,加热微沸 1~2 min,取下,经原滤纸过滤于保留滤液的烧杯中,用热的洗涤液洗涤烧杯和沉淀各 3~4 次(注:锰高样品,氢氧化物沉淀不易被盐酸溶解,可滴加一滴过氧化氢溶液)。

将滤液煮沸并浓缩体积约 100 mL,彻底破坏过剩的过硫酸铵,取下冷却。加入 0.1 g 抗坏血酸、1 滴甲基橙指示剂(0.5 g/L),用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调至溶液恰变红色,加入 25 mL 乙酸-乙酸钠

缓冲溶液、5 mL 氟化钾溶液(200 g/L)、5 mL 硫代硫酸钠溶液(200 g/L)混匀。滴加 2 滴二甲酚橙指示剂(5 g/L),用 Na₂EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。

锌含量计算公式为:

$$w_{Zn} = \frac{F \cdot (V_3 - V_2)}{m_2} \times 100\% - w_{Cd} \times 0.5816 \quad (2)$$

式中: F 为 Na₂EDTA 标准滴定溶液对锌的滴定系数,g/mL; V_3 为试液消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液的体积,mL; V_2 为空白试液消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液的体积,mL; m_2 为试料的质量,g;0.5816 为镉量换算为锌量的系数; w_{Cd} 由原子吸收光谱法测得的镉的质量分数(称取样品 0.1 g 于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸,盖上表面皿,低温加热 5~10 min,加入 5 mL 硝酸,继续加热溶解并蒸至近干,取下稍冷。加入 10 mL(1+1)盐酸,加热溶解盐类,取下冷却。用水吹洗表面皿及杯壁,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 228.8 nm 处,以水调零,分别测量试液和随同试料空白溶液的吸光度,减去空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的镉的质量浓度)。计算结果精确至小数点后两位。

2 结果与讨论

2.1 溶样方式的选择

再生锌原料种类较多,有些样品含硅高,有些样品含碳高,为样品消解完全,对溶样方式进行了研究(表 2)。

表 2 溶样方式的选择

Table 2 Sample dissolution methods								
溶样方式	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
盐酸+硝酸+硫酸	溶解不完全	溶解不完全	溶解不完全	溶解不完全	溶解不完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全
盐酸+硝酸+高氯酸+硫酸	溶解不完全	溶解不完全	溶解完全	溶解不完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全
盐酸+氟化铵+硝酸+高氯酸+硫酸	溶解完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全	溶解完全

1#、2#、4# 硅的含量分别为 5.92%、5.62%、1.49%。由表 2 可知,含硅量高的样品需要加氟化铵,否则会溶解不完全,使结果偏低,氟化铵的加入对锌的测定无影响。1#、2#、3#、4#、5# 碳的含量分别为 8.14%、2.58%、11.36%、3.76%、4.02%。实验表明,含碳量高的样品需要加高氯酸,否则溶解不完全。实验选定的溶样方式为盐酸+氟化铵+硝酸+高氯酸+硫酸。

2.2 样品所含杂质元素

对再生锌原料中主要成分的影响进行了干扰实验及消除干扰实验,表 3 为再生锌原料主要成分表。

2.2.1 铁的影响

铁高干扰 Na₂EDTA 滴定锌,采用氢氧化物共沉淀消除其干扰,实际样品中的铁含量高低不一,本实验研究了氢氧化铁沉淀对锌的吸附情况。称取 0.10 g 金属锌(精确至 0.000 1 g),分别加入不同量

的铁,按照分析步骤进行滴定,并计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液对锌的滴定系数,结果见表 4。

表 3 再生锌原料主要成分表

Table 3 Main components of regenerated zinc material			
元素	含量/%	元素	含量/%
Zn	10~90	Mg	0.1~3
Pb	0.1~30	Mn	0.1~8
Fe	0.1~35	Cd	0.03~3
As	0.001~2.0	Si	0.5~10
Sb	0.001~0.5	S	0.1~12
Cu	0.03~0.6	F	0.05~1.5
Al	0.1~4	Cl	0.2~10
Ca	0.1~10		

表 4 铁的加入量对滴定系数的影响

Table 4 Effect of iron addition on titration coefficient								
铁的加入量/mg	0	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	
滴定系数/ (mg·mL ⁻¹)	3.275	3.286	3.287	3.290	3.283	3.285	3.290	

实验证明,氢氧化铁沉淀对锌有一定的吸附作用,选择同步标定消除微量吸附的影响。表 4 结果表明,用洗涤液洗涤氢氧化铁沉淀后,其对锌的吸附量比较恒定,10~60 mg 的铁量对锌滴定系数基本无影响,但铁的含量过低,会使氨水中和至沉淀完全观察不够明显。实验选择标定时加入 20 mg 铁,与样品进行同步标定。对铁含量较低的样品,则在样品消解后补加铁至 20 mg。

有些样品锌含量较低,铁的含量相对较高,实验进行了较高含量的铁对较低含量锌的测定影响,实验结果见表 5。

表 5 较高含量铁对较低含量锌测定的影响

Table 5 Effect of high iron content on determination of lower zinc content					
铁的加入量/mg	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00
锌的加入量/mg	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
锌的测定量/mg	30.02	29.95	30.05	30.02	30.05

由表 5 可见,较高含量的铁经过氢氧化铁沉淀分离对较低含量锌的测定无影响。

2.2.2 铅的影响

铅在 pH 值 5~6 时与 EDTA 络合稳定,与二甲酚橙也生成稳定络合物,干扰锌的测定。

移取 20.00 mL 锌标准溶液,加入不同量铅,按不分离铅实验步骤进行测定,结果见表 6。

结果表明,当试样中含铅量小于 12 mg(称样量为 0.20 g 时,相当于 6%的铅含量)时,经氢氧化铁沉淀过滤基本上能分离掉铅,当铅≥12 mg 时,分离效果不佳。拟采用硫酸铅沉淀分离消除高含量铅的干扰。并研究了分离硫酸铅沉淀对锌测定的影响。

移取 20.00 mL 锌标准溶液,加入不同量的铅标准溶液,以下按实验方法进行,结果见表 7。

表 6 铅对锌测定的影响

Table 6 Effect of lead on the determination of zinc		
锌量/mg	铅量/mg	测得锌量/mg
100.00	6.00	100.02
100.00	8.00	99.90
100.00	10.00	99.90
100.00	12.00	100.07
100.00	14.00	100.34
100.00	16.00	100.37

表 7 分离铅对锌测定的影响

Table 7 Effect of separation of lead on the determination of zinc		
锌量/mg	铅量/mg	测得锌量/mg
100.00	6.00	99.98
100.00	8.00	99.90
100.00	10.00	100.00
100.00	12.00	100.03
100.00	14.00	99.90
100.00	16.00	100.03
100.00	20.00	99.95
100.00	40.00	99.90

实验表明:当铅≥12 mg 时,采用硫酸铅沉淀分离可消除铅的干扰。且铅含量低于 12 mg 时,硫酸铅沉淀分离也基本不影响锌的测定。

对样品 4[#](含铅量约 24%)和 6[#](含铅量约 13%)按不分离硫酸铅沉淀的实验步骤进行操作,分别测定氢氧化铁分离一次滤液及二次滤液中铅量。分别将第一次过滤滤液和第二次过滤滤液煮掉过硫酸铵后,加入 10 mL 盐酸,定容于 200 mL 容量瓶中,用 ICP-AES 法测定滤液中的铅量。表 8 结果表明,样品中含铅量较高时,氢氧化铁沉淀过滤只能分离掉部分铅(不定量),剩余部分的铅会通过第一次过滤及第二次过滤进入到滤液中,对锌的测定产生影响。

2.2.3 锰的影响

锰高干扰 Na₂EDTA 滴定锌,采用加入过硫酸铵氧化-氢氧化物共沉淀消除其干扰。称取 0.10 g 金属锌(精确至 0.000 1 g),分别加入不同量的锰,过滤时加入 5 mL 过硫酸铵,按照分析步骤进行滴定,并计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液对锌的滴定系数,结果见表 9。

实验证明,5 mL 过硫酸铵基本上能完全氧化 20 mg 以内的锰,锰含量超过 20 mg 终点变化不敏锐。

称取 0.10 g 金属锌(精确至 0.000 1 g),分别

加入 30 mg 和 50 mg 锰,过滤时加入不同量的过硫酸铵,按照分析步骤进行滴定,并计算 EDTA 标准

滴定溶液对锌的滴定系数,结果见表 10。

表 8 一次滤液及二次滤液中的铅量

Table 8 Lead content in primary and secondary filtrates

样品编号	4#				6#			
第一次过滤滤液中铅量/mg	1.42	2.34	1.31	0.37	0.55	1.16	1.03	0.83
第二次过滤滤液中铅量/mg	1.16	0.83	1.48	0.64	0.06	0.08	0.32	0.70

表 9 锰的加入量对滴定系数的影响

Table 9 Effect of manganese addition on titration coefficient

锰的加入量/mg	0	10	20	30	40	50
滴定系数/ (mg·mL ⁻¹)	3.357	3.354	3.358	3.362	3.371	3.371
终点变化	敏锐	敏锐	敏锐	不敏锐	不敏锐	不敏锐

表 10 过硫酸铵用量对锰沉淀的影响

Table 10 Effect of ammonium persulfate dosage on manganese precipitation

锰的加入量/mg	30					
过硫酸铵加入量/mL	0	5	10	15	20	
滴定系数/(mg·mL ⁻¹)	-	3.362	3.358	3.359	3.358	
终点变化	无终点	不敏锐	敏锐	敏锐	敏锐	
锰的加入量/mg	50					
过硫酸铵加入量/mL	0	5	10	15	20	
滴定系数/(mg·mL ⁻¹)	-	3.371	3.372	3.373	3.382	
终点变化	无终点	不敏锐	敏锐	敏锐	敏锐	

实验证明,加大过硫酸铵的用量能消除更多锰的干扰,10 mL 过硫酸铵基本上能完全氧化 50 mg 以内的锰,但是锰含量为 50 mg 时,氢氧化物沉淀对锌的吸附作用较大,使锌的测定结果偏低。

收集的一百多个再生锌原料试样中未发现锰含量超过 20 mg(称样量为 0.20 g 时,相当于 10%的锰含量),实验选择加入过硫酸铵(200 g/L)的体积为 5 mL。

2.2.4 其它共存单元素对锌测定的影响

再生锌原料中其它共存元素还有硅、硫、碳、铝、铁、锰、镁、钙、铜、砷等,硅在溶样过程中以 SiF₄ 的形式挥发除去,硫和碳在溶样过程中挥发除去。氢氧化物沉淀分离时,可消除绝大部分铁、部分铝和钙、镁的干扰,过硫酸铵氧化-氢氧化物共沉淀可消除锰的干扰,滴定时,少量铜采用硫代硫酸钠掩蔽,残留铝、铁可采用氟化钾掩蔽。分别取 100.00 mg

及 30.00 mg 锌,按表 11 分别加入不同种类不同量的单元素,按实验步骤测定锌量,结果见表 11。

结果表明,4 mg 砷、10 mg 铝、6 mg 镁、20 mg 钙对 100 mg 和 30 mg 锌的测定基本无影响。当镁超过 6 mg(称样量为 0.20 g 时,相当于 3%的镁含量)时,锌的测定结果偏低。收集到的样品中无含量高于 3%的镁。

表 11 共存单元素对锌测定的影响

Table 11 The influence of coexisting elements on the determination of zinc

共存元素	加入量/mg	锌测定量/mg	
As	0	100.00	30.00
	2.00	100.00	29.93
	4.00	99.90	29.95
Al	0	100.00	30.00
	5.00	99.90	30.08
	7.50	99.97	30.00
	10.00	99.90	30.08
Mg	0	100.00	30.00
	3.00	99.90	29.93
	6.00	99.90	29.93
	8.00	99.59	29.68
	10.00	99.37	29.56
Ca	0	100.00	30.00
	5.00	100.00	30.08
	10.00	100.03	30.08
	15.00	99.93	29.93
	20.00	100.02	29.93

2.2.5 混合干扰元素对锌测定的影响

本实验也进行了混合共存元素对 100.00 mg 和 30.00 mg 锌的测定影响,实验结果见表 12。

表 12 结果表明,所列共存元素在选定分析步骤下对锌的测定基本没有影响。

表 12 混合干扰实验

Table 12 Mixed interference test

共存元素混合加入量 /mg	Pb (6)	Fe (70)	Ca (20)	Mn (20)	Al (10)	Pb (20)	Fe (70)	Ca (20)	Mn (20)	Al (10)
		Mg (4)	Cu (2)	As (4)	Sb (1)		Mg (4)	Cu (2)	As (4)	Sb (1)
硫酸铅沉淀	不分离					分离				
Zn 测定值/mg	99.87					29.93				
	99.90					29.93				

2.3 滴定条件的选择

2.3.1 氨水用量对锌测定的影响

移取 20.00 mL 锌标准溶液,按照实验步骤进行测定,氢氧化铁沉淀完全后过量不同体积的氨水,结果见表 13。

表 13 氨水过量体积对锌测定的影响

Table 13 The influence of excess volume of ammonia water on the determination of zinc				
氨水过量体积/mL	5	10	15	20
锌测定值/mg	99.90	99.96	100.14	100.14

实验表明,氨水过量 5~20 mL 对锌的测定均无明显影响,实验选定氨水过量体积为 10 mL。

2.3.2 抗坏血酸用量对锌测定的影响

移取 20.00 mL 锌标准溶液,按照实验步骤进行测定,滴定前加入不同量的抗坏血酸,结果见表 14。

表 14 抗坏血酸加入量对锌测定的影响

Table 14 Effect of ascorbic acid addition on zinc determination					
抗坏血酸用量/g	0	0.1	0.2	0.3	0.4
锌的测定值/mg (终点返红)	100.20	100.10	100.16	99.82	100.08

实验表明,抗坏血酸的加入量 0.1~0.4 g 对锌的测定基本无影响,实验选用加入 0.1 g 抗坏血酸。

2.3.3 氟化钾用量对锌测定的影响

移取 20.00 mL 锌标准溶液,加入 10 mg 铝,按照实验步骤进行测定,滴定前加入不同体积的氟化钾,结果见表 15。

表 15 氟化钾用量对锌测定的影响

Table 15 Effect of potassium fluoride dosage on determination of zinc					
氟化钾加入量/mL	0	2	5	10	15
锌的测定量/mg (终点变化不明显)	100.78	99.82	99.98	100.13	99.98

实验表明,氟化钾的用量 2~15 mL 对锌的测定影响不大,实验选用加 5 mL 氟化钾。

2.3.4 硫代硫酸钠的用量对锌测定的影响

移取 20.00 mL 锌标准溶液,加入 2 mg 的铜,按照实验步骤进行测定,滴定前加入不同体积的硫代硫酸钠,结果见表 16。

由于再生锌原料中铜的含量为 0.03%~0.6%,5 mL 硫代硫酸钠溶液足以掩蔽再生锌中的铜。实验选用加 5 mL 硫代硫酸钠。

2.4 一次过滤和二次过滤残渣中的锌量

按拟定的测定步骤对样品进行测定(4[#]、6[#]按实验方法分离铅测定)。将一次过滤和二次过滤残留渣用 10 mL 盐酸溶于 100 mL 容量瓶中,用水洗净滤纸,稀释至刻度,用 ICP-AES 法测定残留锌量,二次过滤残留锌量低于 0.2 mg,与标定二次过滤残留锌量一致,对测定结果影响不大。一次过滤残留锌量在 0.7~1.9 mg,误差范围比较大,实验选择二次过滤,结果见表 17。

表 16 硫代硫酸钠用量对锌测定的影响

Table 16 The influence of sodium thiosulfate dosage on the determination of zinc					
硫代硫酸钠加入量/mL	0	2	5	10	15
锌的测定量/mg (终点返红)	100.46	100.03	100.00	100.13	100.11

表 17 过滤残留渣中的锌量

Table 17 Zinc content in filtered residue					
样品编号	标定	1 [#]	4 [#]	6 [#]	7 [#]
二次过滤残留渣中锌量/mg	0.13	0.12	0.14	0.10	0.13
一次过滤残留渣中锌量/mg	0.83	1.41	1.23	1.83	1.75

2.5 二次滤液中的铅量

按拟定的分析步骤对样品进行测定(标定中加 20 mg 铅,标定 4[#]、6[#]按实验方法分离铅测定)。将二次过滤溶液煮至 100 mL 后,加入 10 mL 盐酸,定容于 200 mL 容量瓶中,用 ICP-AES 法测定滤液中的铅量,经多次实验,残留铅量低于 0.01%,对测定结果不造成影响。对于含铅量较高的样品(铅量大于 12 mg),实验选择先分离铅,实验结果见表 18。

表 18 二次滤液中的铅量(分离铅)

Table 18 Lead content in secondary filtrate (separation of lead)					
样品编号	标定	1 [#]	4 [#]	6 [#]	7 [#]
测定铅量/mg	0.002	0.005	0.002	0.002	0.003

2.6 精密度实验

分别对不同锌量的再生锌样品进行了 11 次独立实验,相对标准偏差(RSD)在 0.15%~1.0%,表明方法的重现性良好,结果见表 19。

2.7 加标回收实验

在样品 1[#]、2[#]和 3[#]中分别加入不同量的锌标准溶液进行加标回收实验,加标回收率在 99.1%~102%,表明结果准确、可靠,结果见表 20。

表 19 精密度实验
Table 19 Precision tests

编号	锌的质量分数											平均值	s	RSD
1#	10.41	10.51	10.40	10.49	10.25	10.47	10.27	10.35	10.23	10.27	10.43	10.37	0.106 9	1.0
2#	23.03	23.24	23.21	23.20	23.01	22.99	23.19	23.16	22.97	23.17	22.98	23.10	0.109 7	0.47
3#	30.45	30.55	30.45	30.67	30.57	30.75	30.82	30.43	30.42	30.73	30.66	30.59	0.142 7	0.47
4#	44.38	44.62	44.27	44.63	44.67	44.40	44.21	44.47	44.48	44.59	44.22	44.45	0.159 8	0.36
5#	52.44	52.17	52.50	52.46	52.38	52.39	52.34	52.31	52.22	52.43	52.22	52.35	0.104 2	0.20
6#	62.76	62.89	63.05	62.70	62.93	62.88	62.67	63.00	62.87	62.74	63.09	62.87	0.134 7	0.21
7#	72.97	72.73	72.63	72.83	72.92	72.71	73.00	72.82	72.81	72.86	72.74	72.82	0.107 8	0.15
8#	82.85	82.62	82.56	82.64	82.48	82.84	82.65	82.54	82.75	82.44	82.65	82.64	0.119 9	0.15

表 20 回收率实验
Table 20 The analytical results for the recovery test

样品编号	样品含 锌量/mg	加入锌 量/mg	测得锌 量/mg	回收率/ %
1#	30.56	25.00	55.80	101
1#	31.08	25.00	56.22	101
2#	70.34	50.00	120.25	99.8
2#	69.78	50.00	120.56	102
3#	61.07	50.00	110.62	99.1
3#	60.27	50.00	110.54	101

3 结论

通过实验表明,采用 EDTA 滴定法测定再生锌原料中的锌含量,能够消除铅、铁、锰等元素的干扰,同时优化了滴定条件。方法简便易行,分析结果准确可靠,能满足日常对再生锌原料中锌含量的检测要求。

参考文献

[1]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(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2017,7(2):46-49.
[2]魏亚娟,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(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2017,7(2):63-68.
[3]李颜君. EDTA 滴定法测定锌精矿中锌含量方法的改进[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2014,34(7):47-50.
[4]刘和连,许方,黄海平,等. EDTA 络合滴定法测定黄铜中铜和锌[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2015,35(5):70-73.
[5]杜翠柳. EDTA 容量法测定锌精矿中锌含量方法的优化[J]. 湖南有色金属(*Hunan Nonferrous Metals*),2016,32(6):74-80.
[6]江荆,魏亚娟,邬景荣,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(*Metallurgical Analysis*),2016,36(11):62-66.