

矿石中锌的快速络合滴定

鞍山冶金地质勘探公司研究室 王毓岳

络合滴定锌的方法, 由于很多元素的干扰, 目前应用于矿石分析的还不多。常见的以甲醛取代锌-氰化物的方法, 大部分只适于成分较简单的合金测定。平塚亘等提出矿石分析先将硫酸铅分离完, 再用氢氧化铵分离锌与氢氧化物, 这样操作不但效率低并且容易有吸附共沉淀等损失, 特别与锌性质相似的镉离子很难分离。另外有文献介绍过采用色层及离子交换分离, 分离虽很彻底, 但在日常大批生产中应用很不方便。

本文针对矿物成分变化复杂的情况, 提出一个利用浓缩溶液沉淀分离, 结合上硫脲分解均匀沉淀的方案, 达到了锌与大部分元素一次简便分离, 再以二甲酚橙为指示剂, EDTA 络合滴定。方法简单、快速并能避免吸附损失, 准确度较高。方法适用于铅、锌、铜矿及铁矿等多种矿石与矿物中含锌 0.05% 以上的快速测定。

试验部分

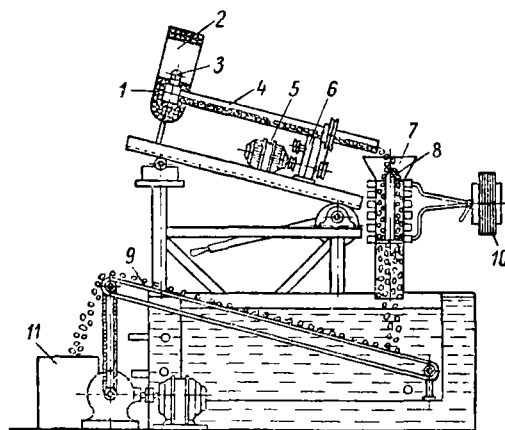
一、试剂

1. EDTA 标准溶液 (0.025M): 称 9.3 克乙二胺四醋酸二钠溶于水并稀释至 1 升。2. 氧化锌标准溶液 (0.025M): 称取在 800°C 左右灼烧过的分析纯氧化锌 (德 E. Merck 试剂) 2.0250 克, 溶于少量的盐酸中用水稀释至 1 升。

EDTA 的标定: 取上述配制的锌标液 20 毫升, 加 pH=5 醋酸-醋酸铵缓冲液 10 毫升, 用水稀释约 150 毫升, 加二甲酚橙指示剂 (0.2%) 4 滴用 EDTA 滴至纯黄色。3. 二甲酚橙指示剂 (0.2%): 称取 0.2 克二甲酚橙溶于水; 加 5 毫升酒精, 用水稀至 100 毫升。4. 间硝基酚指示剂 (2%): 取 2 克间硝基酚溶于 100 毫升热水中。5. 醋酸-醋酸铵缓冲液 (pH=5): 取 250 克醋酸铵溶于水, 加 25 毫升冰醋酸用水稀释至 1 升。6. 硫脲 (10%): 10 克硫脲溶于 100 毫升水中。7. 硫脲-氢氧化铵洗液: 1000 毫升水中加 2 克硫脲煮沸, 加 40 毫升氢氧化铵 (比重 0.90)。8. 其它: 固体为氯化钠、氟化铵、磷酸氢二钠、抗坏血酸。液体为硝酸 (比重 1.42) 盐酸 (比重 1.19) 氢氧化铵 (比重 0.90) 过氧化氢 (30%)。

用高频电流热处理钢粒的试验结果

为了提高切钢粒的工作能力和减少其消耗, 克里沃格矿田地地质托拉斯试验技术小组使用了高频电流感应加热淬火来处理钢粒。这种方法具有很多优点: 温度增加速度快, 缩短处理过程, 并改善了金相显微组织, 由于高频电流的性能保证了表面淬火, 故提高了钢粒的强度。装置见图: 贮存室 2 中装入钢粒 1, 钢粒从贮存室中被搅拌杆 3 送往管 4, 管 4 经过减速器 6 由电动机 5 带动迴转。钢粒由管 4 进入带中心杆 8 (或没有杆) 的感应圈 7 中, 感应圈连接到变频器 10 上。钢粒加热之后, 落到油槽里, 油槽布置在有水流动的水槽中。钢粒在油槽中落到运输带 9 上, 并被带到桶 11 中。钢粒试验是在 XI 级磁铁角岩中进行的, 钻头直径 110 毫米, 转速 277 转/分, 轴心压力 750 公斤。试验结果表明, 用高频电流处理过的钢粒与卡迪耶夫斯基工厂和该托拉斯中央地质勘探队的钢粒比



较, 钻进机械速度相应提高 76% 和 17%, 钢粒消耗减少 58-56%, 同时钻头磨损降低 19%。

〔译自“苏联地质文摘”1965—1期〕

二、指示剂的选择:

鋅的絡合滴定指示剂已有不少, 一般情况选用二甲酚橙效果最好, 無論溶液溫度高低, 皆可得到滿意的結果及明显的終点突跃, 但二甲酚橙与很多元素如鎳、鈦、鎳、銅、汞等生成穩定有色絡合物, 少量这些元素的共存將“阻塞”指示剂的变色, 从而使鋅的結果严重失真。采用 Cu-PAN 指示剂虽可以克服該項缺点, 但試驗中系以硫脲分离部分伴生元素, 而硫脲能与銅离子生成穩定絡合物, 用 Cu-PAN 并不合适。另外其它指示剂如紫尿酸銨, 銘黑 T 多数应用于甲醛取代鋅-銨絡离子的合金分析, 因此試驗中仍采用二甲酚橙作指示剂。

三) 干扰离子的分离与掩蔽:

鋅与 EDTA 生成中等穩定度的絡合物, 在弱酸性溶液中除碱金属与碱土元素外, 大部分金属离子均能影响鋅的絡合滴定, 因此如何消除干扰离子影响的問題成为本法最重要的关键。

鋅的測定首先遇到鉛的干扰。鉛, 鋅常共存, 一般文献皆將鉛以硫酸盐先分离, 但硫酸鉛沉淀速度很慢, 如果不測定鉛的含量, 这样分离徒然增加分析的时间。采用离子交换时间更慢。鉛具两性用氨性分离部分复溶, 大量鉛的共存很难定量分离, 試驗中我們发现硫脲在热氨性溶液中能均匀分解出硫离子而使鉛成硫化鉛沉淀其反应式为: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{N}_2(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$

均匀沉淀可避免吸附与夹杂, 硫脲分解生成的硫离子虽与硫化銨作用一样, 但加入硫化銨由于硫离子浓度过大, 鉛、鋅都沉淀, 而用硫脲其分解产生的硫离子达不到能取代鋅銨絡离子的浓度, 因此鋅不沉淀而硫化鉛則足够沉淀完全。硫化鉛的沉淀在氯化銨介质中分离效果不佳, 用鈉盐能得到良好的結果。另外硫化鉛的沉淀如果单纯用氢氧化銨热液洗滌又会部分复溶, 若在其中加入少量硫脲便可防止。

在氨性介质中銅成兰色銅銨絡离子, 若无氧化性物质如硝酸、过氧化氢等存在时, 銅会被硫脲还原为低价而成硫化亚銅沉淀。二价銅离子由于生成較穩定銨絡合物, 不易为硫脲所沉淀。但滤液中由于还有部分硫脲未被分解, 在弱酸性中能与銅生成稳定的硫脲絡合物, 不干扰鋅的滴定。大量銅的存在会生成白色混浊物, 虽不影响鋅的結果, 但混淆滴定終点的观察, 如果在中和前加入少量抗坏血酸可以得到清晰的滴定溶液, 結果更为滿意。

二价錳离子既不易生成硫化物沉淀, 也不会生成氢氧化物定量分离, 但在碱性介质中有氧化剂存在

时, 錳易被氧化成碱式氢氧化物分离。硫脲会使碱式盐逐渐还原, 用溴水、氯酸钾氧化力較弱, 效果不太好, 过硫酸銨影响鉛的分离, 加少量过氧化氢对錳的沉淀最好, 錳含量高时为避免在煮沸过程中沉淀又逐渐被硫脲还原而分介, 最好在过滤前再补加少量过氧化氢。

鋅与鉄, 鈦, 銘等元素分离一般是用氢氧化銨将干扰元素成氢氧化物分离, 为避免大量氢氧化物的夹杂与吸附損失, 最好的方法是将溶液浓缩至小体积, 加入固体盐类后再加氢氧化銨沉淀, 几年来我們銅, 鋅生产的碘量法一直采用該种分离方法效果良好。分离中加鈉盐比銨盐介质好, 大量的銨盐的存在对鉛分离不利, 另外在銨盐介质中錳不易沉淀完全, 鉄, 錳的氢氧化物胶粘不易过滤, 而用鈉盐介质不但沉淀疏松且顆粒大易于过滤。

按照上述試驗条件, 在氯化鈉介质中加氢氧化銨及硫脲, 除了常見元素沉淀分离外, 其它大部分阳离子也被沉淀分离, 其中鎳, 汞, 鈾, 鈇, 鉍, 銀成硫化物沉淀, 銻, 鈦, 鉍, 鉍, 鉍, 銘, 稀土, 銻, 銻, 銻, 鉄成为氢氧化物沉淀, 硒, 碲, 鉛被硫脲还原成元素状态。鈷, 鎳离子只部分生成硫化物沉淀, 漏过的鈷定量被絡合, 鎳慢慢与二甲酚橙生成穩定有色絡合物, 而使指示剂变色失真, 少量鎳存在加完指示剂馬上滴定, 可克服上述缺点。大量鈷, 鎳存在必須用 α -亚硝基- β -萘酚沉淀分离。鈮部分成氢氧化物沉淀, 鎳成鎳酸盐不沉淀, 鈮, 鎳皆“封閉”二甲酚橙指示剂滴定的变色, 滴定溶液允許共存 100 微克。下表列出若干可能干扰鋅絡合滴定的阳离子分离情况。其試驗条件: 取鋅标准溶液 1.5 毫克, 加不同量干扰离子, 加热蒸发近干, 加 10 克氯化鈉, 攪至砂糖状, 加 20 毫升氢氧化銨 (比重 0.90), 2 毫升过氧化氢 (30%), 10 毫升 10% 硫脲, 微沸 10 分钟, 过滤完用 1:1 盐酸中和, 加 pH=5 醋酸-醋酸銨緩冲液及二甲酚橙指示剂用 0.025m EDTA 滴定)

鋁与鋅具有相同的两性性质, 分离中大部分鋁进入滤液, 鋁的影响通常以氟化物消除[3], 沉淀分离中如有少量鉛复溶或者沉淀不完全, 滴定前加少量磷酸盐將其沉淀不会影响鋅的滴定。

阴离子中 Cl' , SO_4'' , PO_4'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, H_2O_2 , F' , 硫脲等大量盐类存在, 对鋅的結果并无影响, 但盐类浓度太大易使二甲酚橙指示剂終点变色不明显, 滴定前將溶液体积稍加稀释 (約 200~250 毫升以上) 可增加指示剂变色的敏锐性。

分析方法: 称取 0.5~1 克試样, 放 100 毫升烧杯中,

表 1 锌与干扰离子的分离

编号	干 扰 离 子		分离情况	回收率 (%)	备 注
	状 态	数 量			
1	Pb ²⁺	500 mg	黑色↓	1.50	滤液兰色
2	Cu ²⁺	20 mg	黑色↓	1.50	
3	Mn ²⁺	20 mg	褐色↓	1.50	
4	Fe ³⁺	200 mg	褐色↓	1.50	
5	Cd ²⁺	2 mg	黄色↓	1.50	
6	Zr ⁴⁺	10 mg	白色↓	1.50	滤液黄色
7	Cr ⁶⁺	2 mg		1.50	
8	Cr ³⁺	5 mg	绿色↓	1.50	
9	Hg ²⁺	2 mg	黑色↓	1.50	
10	In ²⁺	2 mg	黄色↓	1.50	
11	Ce ⁴⁺	10 mg	白色↓	1.50	加 H ₂ O ₂ 黄色加 硫脲成白色
12	ΣTR	15 mg	白色↓	1.50	
13	MoO ₄ ²⁻	5 mg	稍有白色↓	1.60	
14	Tl ³⁺	5 mg	黑色↓	1.50	
15	Ga ⁴⁺	200 r		2.70	
16	Ga ⁴⁺	100 r		1.50	终点不退 不分离直接滴
17	V ⁵⁺	1 mg	稍有黄色↓	5.25	
18	V ⁵⁺	100 r		1.60	
19	Ni ²⁺	5 mg	稍有黑色↓	3.85	
20	Ni ²⁺	5 mg		1.50	
21	Co ²⁺	5 mg	稍有黑色↓	2.50	α-亚硝基-β-萘 酚分离
22	Co ²⁺	5 mg		1.50	

注：将常见的几种干扰元素混合按上表条件分离回收结果列表如下：

表 2 混合干扰离子分离

编号	干 扰 离 子	加入量 (mg)	回收率 (%)	备 注
1	Pb 300 mg Mn 20 mg Cu 10 mg	3.00	3.00	滤液兰色
2	Pb 200 mg Mn 5 mg Cu 5 mg Fe 50 mg	3.00	2.98	
3	Pb 100 mg Mn 5 mg Cu 50 mg Fe 100 mg Al 50 mg	3.00	3.02	滴定前加 0.5 g NH ₄ F
4	Fe 200 mg Pb 20 mg Al 50 mg Cu 5 mg Ni 5 mg	3.00	3.02	加 α-亚硝基- β-萘酚

加10~15毫升盐酸煮沸几分钟，加5毫升硝酸，继续加热蒸发至溶液体积为1~2毫升，加10克固体氯化钠，搅至砂糖状，加20毫升浓氢氧化铵（比重0.90），2毫升过氧化氢（30%）及10毫升10%的硫脲溶液，盖上表皿煮沸5~10分钟，取下用定性滤纸过滤（滤纸先用洗液洗几次），用热的4%的氢氧化铵加少量

硫脲的洗液洗烧杯2~3次，沉淀5~6次，滤液加几滴间硝基酚指示剂，用1:1盐酸中和至无色，加pH=5醋酸-醋酸铵缓冲液10毫升，用水稀释体积约200~250毫升，加固体氟化铵约0.5~1.0克，搅拌溶解，加0.2%二甲酚橙8~9滴，立即用0.025m（或0.01m）EDTA滴至黄色终点。（1毫升0.025m EDTA=1.635毫克锌）。分析结果对比：

表 3 分析结果对比表

编号	试样号	矿 种	极谱法 %	本法 %	偏差* (相对%)	备 注
1	铅矿管理样(上)		8.50	8.57	1	* 锌含量少于
2	铅矿管理样(中)		7.29	7.17	2	0.50%按绝对
3	铅矿管理样(下)		0.60	0.59	2	误差计算
4	72	铅 矿	10.46	10.37	1	** 烧结矿原
5	164	铁 矿	0.66	0.65	2	结果是用亚铁
6	167	"	0.14	0.16	+0.02	氰化物容量
7	533	岩 石	0.24	0.26	+0.02	法。
8	538	"	0.84	0.90	1	
9	678	铜 矿	0.92	1.02	10	
10	679	"	0.79	0.85	8	
11		烧结矿**	54.92	55.02		

表 4 验证结果

密 码 号	原结果, %	测定结果, %	相对误差, %
2532	0.60	0.59	2
2533	7.29	7.37	1
2534	3.15	3.10	2
2535	5.63	5.67	1
2536	9.95	10.01	1
2537	0.03	0.01	-0.02
2538	0.14	0.15	+0.01
2539	4.17	4.15	1
2540	0.29	0.33	+0.04
2541	5.69	5.64	1

按照拟定的规程测定了若干矿种的锌（表3），方法并经密码验证（表4），从对照结果可以看出本法具有较高的准确度。

结 论

本文提出锌的测定以浓缩至小体积的溶液中，加大量钠盐及氢氧化铵并配合上硫脲分介的均匀沉淀，即可将大量干扰离子以氢氧化物及硫化物状态很简便的一次分离，以二甲酚橙为指示剂，进行络合滴定，方法简易，快速适于多种矿石中锌的测定。分析结果经与极谱法对照及密码验证甚为满意。