

EDTA 滴定法结合酸碱滴定法用于碱液中锌、锡的联合测定以及游离碱的测定

孙彬彬, 童俊, 鹿慧, 蒋家超*

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116)

摘要:目前, EDTA 滴定法测定碱液中锌含量已经应用于碱法炼锌工业, 碱液中锡含量多采用碘量法测定; 而 EDTA 滴定法联合测定碱液中锌和锡的研究应用较少。试验提出了以 EDTA 滴定法联合测定碱液中锌和锡, 同时利用酸碱滴定法测定碱液中游离碱。EDTA 滴定法是以 EDTA 为螯合剂, 络合碱液中锌和锡, 以六次甲基四胺作为缓冲液调节溶液 pH 值至 5~6, 以氟化铵作为锡的释放剂, 将锡解蔽、释放, 以硝酸铅反滴即可求出锡含量, 同时根据硝酸铅的差值即可求出碱液中锌含量。酸碱滴定采用双指示剂法, 用锡含量和消耗盐酸量即可求出游离碱(以氢氧化钠表示)。按照实验方法测定碱液中锌、锡和氢氧化钠, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=5$)不大于 2%; 加标回收率为 94%~99%。

关键词: EDTA 滴定法; 酸碱滴定法; 碱液; 锌锡联合测定; 游离碱

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)05-0054-06

锌是中国重要的战略性矿产资源, 被广泛应用于汽车、建筑、船舶、医药、印刷、纤维等多个领域, 多年来中国一直是世界上最大的锌生产国和消费国。中国的锌资源主要由氧化锌矿、氧化锌灰、氧化烟尘、硅酸锌矿以及镀锌钢板等构成^[1], 然而, 随着中国工业化发展对锌消耗量的迅速增加, 加上硫化锌精矿资源的日趋枯竭, 国内锌矿资源已不能完全满足生产的需求^[2]。因此, 从低品位氧化矿、含锌废物等二次锌资源中回收锌已成为研究和应用的热点。对于低品位氧化矿及碱溶性的含锌废物, 碱法处理具有一定的技术经济优势^[3], 赵由才^[4-5]等提出的碱浸—净化—电解的工艺已逐步实现工业化生产。然而, 在碱液浸出过程中, 有可能造成锡的混入, 对电解回收锌过程造成抑制作用, 研究发现锡质量浓度在 100 mg/L 以下对电解回收锌的抑制作用可以忽略不计^[6]。因此, 快速、准确、方便地测定可能存在大量锡杂质的碱液中锌、锡和游离碱对碱法炼锌工艺具有至关重要的作用。

目前, 碱液中锌的测定主要采用 EDTA 络合滴定法^[7-8], 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定使溶液由酒红变成亮黄色即为终点, 根据

EDTA 消耗量求出锌含量。碱液中锡的测定多采用 EDTA 螯合滴定法^[9]、铝粉-碘量法^[10], 碘量法滴定锡其密封性不能全程保证, 从而导致试验结果误差; 在测锡过程中会消耗大量铝粉、盐酸和碳酸氢钠, 从而造成试剂浪费及检测成本升高; 且整个滴定过程缓慢, 耗费时间。当碱液中同时存在锌和锡且需要同时测定锌和锡时, 单独测定锌和锡的 EDTA 络合滴定法已不适用。为此, 本文提出了采用 EDTA 滴定法联合测定含锌锡碱液中锌和锡, 以 EDTA 为螯合剂, 络合碱液中的锌和锡, 用六次甲基四胺溶液作为缓冲液, 以二甲酚橙为指示剂, 用硝酸铅溶液进行反滴, 用两次硝酸铅溶液的消耗量来计算碱液中锌和锡的浓度。同时根据锌、锡在碱性溶液与盐酸的化学行为以及碱液中锌和锡的质量浓度, 通过盐酸滴定反应以酚酞和甲基橙为指示剂来测定碱液中游离碱(以氢氧化钠表示), 结果满意。

1 实验部分

1.1 试剂

盐酸(1+1); 氨水(1+1); 六亚甲基四胺缓冲溶液: 称取 300 g 六亚甲基四胺, 加水溶解后, 用水稀

收稿日期: 2017-10-17

基金项目: 徐州市社会发展-基础应用研究项目(KC16SG260)

作者简介: 孙彬彬(1993—), 男, 硕士生, 研究方向为固体废物资源化; E-mail: 924782030@qq.com

* 通讯联系人: 蒋家超(1981—), 男, 副教授, 博士, 主要研究工作为固体废物资源化; E-mail: jiangjiachao@cumt.edu.cn

释至 1 L;乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 200 g 结晶乙酸钠,加水溶解后加入 10 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 L,摇匀;甲基橙指示剂:称取 0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 水中,摇匀;二甲酚橙指示剂:称取 0.5 g 二甲酚橙溶于 100 mL 水中,摇匀;溴甲酚绿乙醇溶液:2 g/L,称取 0.2 g 溴甲酚绿溶于 100 mL 95%乙醇中,摇匀;甲基红乙醇溶液:1 g/L,称取 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 95%乙醇中,摇匀;溴甲酚绿-甲基红混合指示液:移取 30 mL 溴甲酚绿乙醇溶液和 20 mL 甲基红乙醇溶液,混匀;氟化铵;氢氧化钠;氧化锌;锡酸钠;碳酸钠;丙三醇:10%;锌标准储备溶液:1.000 g/L,准确称取 0.1000 g 高纯锌粉,加入 20 mL 盐酸常温溶解,冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀;锡标准储备溶液:5.000 g/L,准确称取 0.5000 g 高纯锡粉,加入 20 mL 盐酸加热溶解,冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀。EDTA 标准溶液:0.05 mol/L,称取 18.612 g EDTA,用水加热溶解,冷却,转移至 1000 mL 容量瓶,定容,摇匀;硝酸铅标准溶液:0.01 mol/L,称取 3.3121 g 硝酸铅,用水溶解,转移至 1000 mL 容量瓶,定容,摇匀;盐酸标准溶液:0.5 mol/L,移取 45 mL 盐酸,加水稀释至 1000 mL,混匀。

实验所用试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.2 溶液标定

1.2.1 EDTA 标准溶液的标定-锌标准溶液标定

用移液管准确吸取 10 mL 锌标准储备溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水并摇匀,滴加 2~3 滴甲基橙指示剂,用氨水(1+1)调至黄色,加入 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,滴加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变成黄色为终点,记录 EDTA 溶液滴定体积 V_{EDTA} 。

$$f_{(\text{Zn}/\text{EDTA})} = \frac{1.0000 \times 10}{V_{\text{EDTA}}} \quad (1)$$

式中: $f_{(\text{Zn}/\text{EDTA})}$ 为 1 mL EDTA 相当于锌的质量,g/L;1.0000 为锌标准溶液的质量浓度,g/L;10 为锌标准溶液的体积,mL; V_{EDTA} 为消耗 EDTA 标准溶液的体积,mL。

1.2.2 硝酸铅标准溶液的标定-EDTA 标准溶液标定

用移液管准确吸取 5 mL EDTA 标准溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水并摇匀,加入 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液,滴加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用硝酸铅标准溶液滴定至溶液由黄色变

为紫红色为终点,记录硝酸铅标准溶液滴定体积 V_{Pb1} 。

$$f_{(\text{Zn}/\text{Pb})} = \frac{f_{(\text{Zn}/\text{EDTA})} \times 5}{V_{\text{Pb1}}} \quad (2)$$

式中: $f_{(\text{Zn}/\text{Pb})}$ 为 1 mL 硝酸铅相当于锌的质量,g/L; $f_{(\text{Zn}/\text{EDTA})}$ 为 1 mL EDTA 相当于锌的质量,g/L;5 为 EDTA 标准溶液的体积,mL; V_{Pb1} 为消耗硝酸铅标准溶液的体积,mL。

1.2.3 硝酸铅标准溶液的标定——锡标准溶液标定

用移液管准确吸取 5 mL 锡标准储备溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 10~15 mL EDTA 标准溶液,同时吸取 10 mL 丙三醇,加热使其微沸,待冷却至室温加入 15 mL 六次甲基四胺缓冲液,滴加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用硝酸铅标准溶液滴定至溶液由黄色变为红色,记录硝酸铅标准溶液的耗量(不计读数)。同时在溶液中加入约 1.5 g 氟化铵,摇匀静置 10 min,继续用硝酸铅标准溶液滴定至黄色变为稳定的红色为终点,记录第 2 次滴定消耗硝酸铅标准溶液滴定体积 V_{Pb2} 。

$$f_{(\text{Sn}/\text{Pb})} = \frac{5.0000 \times 5}{V_{\text{Pb2}}} \quad (3)$$

式中: $f_{(\text{Sn}/\text{Pb})}$ 为 1 mL 硝酸铅相当于锡的质量,g/L;5.0000 为锡标准溶液的质量浓度,g/L;5 为锡标准溶液的体积,mL; V_{Pb2} 为第 2 次滴定消耗硝酸铅标准溶液的体积,mL。

1.3 实验方法

1.3.1 试液的配制

在工业生产过程中,一般碱性溶液中碱质量浓度控制在 100~300 g/L,锌质量浓度在 8~40 g/L^[8]。本法设置初始氢氧化钠质量浓度约为 200 g/L,锌质量浓度约为 10 g/L,鉴于微量锡元素对后续电解工艺的影响选取锡质量浓度约为 500 mg/L。称取 21.22 g 氢氧化钠,1.24 g 氧化锌,0.12 g 锡酸钠,1.5 g 碳酸钠溶于 100 mL 烧杯,待溶解完全后定容于 100 mL 容量瓶。

1.3.2 测定

1.3.2.1 锌、锡的测定——EDTA 滴定法

用移液管准确吸取 5 mL 1.3.1 试液至 250 mL 锥形瓶中,滴加盐酸(1+1)至沉淀刚好溶解,用移液管准确加入 20 mL EDTA 标准溶液,同时加 10 mL 丙三醇,加热至微沸,冷却至室温后加入 15 mL 六次甲基四胺缓冲液,滴加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用硝酸铅标准溶液滴定至溶液从黄变红,记录硝酸

铅标准溶液消耗量为 V_1 , 在溶液中加入 1.5 g 氯化铵, 静置 10 min, 再用硝酸铅标准溶液反滴至溶液由黄变为稳定的红色为终点, 记录反滴时消耗的硝酸铅标准溶液体积 V_2 。

$$\rho_{\text{Sn}} = \frac{f_{(\text{Sn}/\text{Pb})} \times V_2}{5} \quad (4)$$

$$\rho_{\text{Zn}} = \frac{(20 \times \frac{f_{(\text{Zn}/\text{EDTA})}}{f_{(\text{Zn}/\text{Pb})}} - V_1 - V_2) \times f_{(\text{Zn}/\text{Pb})}}{5} \quad (5)$$

式中: ρ_{Sn} 为溶液中锡的质量浓度, g/L; ρ_{Zn} 为溶液中锌的质量浓度, g/L; $f_{(\text{Sn}/\text{Pb})}$ 为 1 mL 硝酸铅相当于锡的质量, g/L; $f_{(\text{Zn}/\text{Pb})}$ 为 1 mL 硝酸铅相当于锌的质量, g/L; V_1 为第 1 次消耗硝酸铅标准溶液体积, mL; V_2 为第 2 次消耗硝酸铅标准溶液体积, mL。

1.3.2.2 游离碱的测定——酸碱滴定

用滴定管准确吸取 2 mL 1.3.1 试液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 水摇匀, 滴加 2~3 滴酚酞指示剂, 用盐酸标准溶液^[11] 滴定至溶液由粉红色变为无色为终点, 读取消耗盐酸标准溶液体积 V_3 , 接着在溶液中滴加 2~3 滴甲基橙指示剂, 继续用盐酸标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色为终点, 加热煮沸, 继续滴定至变橙, 读取消耗盐酸标准溶液体积 V_4 。

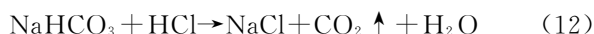
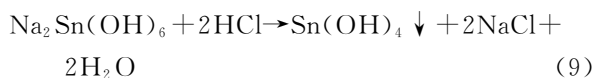
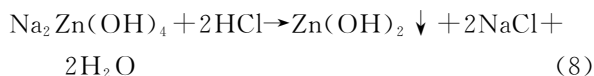
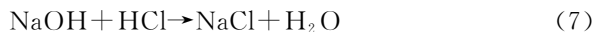
$$\rho_{\text{NaOH}} = \frac{40}{2} \left(V_3 - V_4 - 2 \times \frac{\rho_{\text{Sn}} \times 2}{118.7} \right) \times c_{\text{HCl}} \quad (6)$$

式中: ρ_{NaOH} 为溶液中氢氧化钠的质量浓度, g/L; V_3 为第 1 次消耗盐酸标准溶液体积, mL; V_4 为第 2 次消耗盐酸标准溶液体积, mL; ρ_{Sn} 为溶液中锡的质量浓度, g/L; c_{HCl} 为标准盐酸的浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 酸碱滴定过程化学行为分析

在用盐酸滴定含锌、锡碱液时, 溶液体系中会发生如下反应:



酸碱滴定一共发生了两级反应, 反应(7)(8)(9)(10)是一级反应, 以酚酞为指示剂, 溶液由粉红色变

为无色为终点, 滴定终点 pH 值为 8.31; 反应(11)(12)是二级反应, 以甲基橙为指示剂, 溶液由黄色变为稳定的橙色为终点, 滴定终点 pH 值为 3.89。在酸碱滴定过程中锌酸根先在一级滴定过程中与盐酸反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 然后 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在二级滴定过程中与盐酸反应生成 ZnCl_2 ^[8]; 而溶液中的锡酸根在一级反应过程中, 也会与盐酸反应生成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀, 但是在二级滴定过程中 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 与盐酸不参与反应(根据溶度积常数可得 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 在 pH 值大于 1.25 时, 就会沉淀完全)。工业生产过程的碱液中可能会混杂着碳酸钠, 因此, 在计算溶液中碱浓度时, 需要考虑锌酸根、锡酸根和碳酸钠对盐酸消耗的影响。

2.2 Sn^{4+} 在不同 pH 条件下的存在形式

锡在不同 pH 条件下有不同的存在形式, 锡的电位-pH (E -pH) 图见图 1。从图 1 可知, 在碱性条件下锡主要以 Sn^{4+} 形式存在, 当 $\text{pH} < 8$ 时, 锡存在形式以 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀为主, 且根据金属完全沉淀时要求金属离子浓度小于 10^{-5} mol/L, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 溶度积常数为 1.0×10^{-56} , $[\text{OH}^-] = [1.0 \times 10^{-56} / 10^{-5}]^{0.25} = 1.8 \times 10^{-13}$, $[\text{H}^+] = \text{Kw} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / (1.8 \times 10^{-13}) = 5.6 \times 10^{-2}$, $\text{pH} = -\lg^{a(\text{H}^+)} = 1.25$ 。从计算结果可知, 当 $\text{pH} > 1.25$ 时, Sn^{4+} 就会完全沉淀, 因此在一级反应过程中, Sn^{4+} 会与盐酸反应生成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀, 而在二级反应过程中 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 不会与盐酸反应, 因此在酸碱滴定过程中要考虑 Sn^{4+} 在一级反应过程中消耗盐酸量。

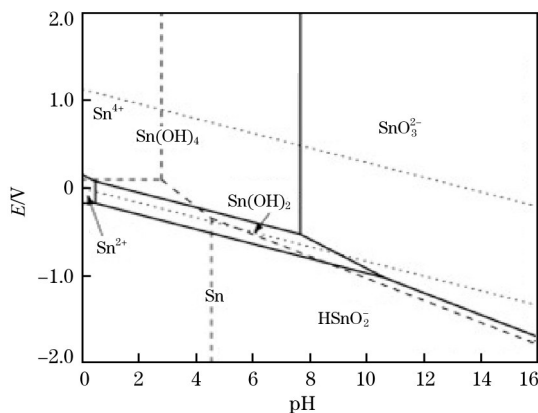


图 1 锡的 E -pH 图

Fig. 1 E -pH diagram of tin

2.3 碳酸钠对酸碱滴定的影响

一般氧化锌矿中存在碳酸钠且碳酸钠含量会随着不同氧化锌矿成分不同而有所不同, 但是即使氧

化锌矿中存在着碳酸钠,从酸碱滴定过程中化学分析的行为可知,碳酸钠在反应过程中存在着(10)和(12)两级化学行为,并且两级化学行为化学计量比为1:1,因此(10)反应消耗的盐酸与(12)消耗的盐酸相抵消,碳酸钠对采用酸碱滴定法测定游离碱的结果不造成任何影响。

2.4 盐酸用量的影响

锌锡滴定过程中,滴加盐酸(1+1)调节碱液pH值时,一定要使沉淀刚好溶解即可,不能滴加过量盐酸(1+1),一旦盐酸用量过多就会破化EDTA和金属络合物的体系,使滴定过程中二甲酚橙指示剂维持在黄色而不会变成红色,从而造成试验的失败,具体见表1。表1是在盐酸用量不同的条件下,溶液体系的变色情况,从表1可以看出,当沉淀溶解后,继续用塑料滴管滴加盐酸(1+1)时,随着盐酸用量的增加,二甲酚橙指示剂趋向于不会再变色。当初始锡质量浓度为0.5g/L、盐酸用量超过40滴时,二甲酚橙不会变色;当初始锡质量浓度为5g/L、盐酸用量超过30滴时,二甲酚橙就不会变色。这可能由于 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀在 $\text{pH}<1$ 的条件下才能溶解完全,因此锡浓度较大时,当沉淀溶解完全,已经处于 $\text{pH}<1$ 的环境下。因此盐酸用量相对较少就会使体系变化,导致指示剂不变色。因此不管初始锡浓度多少,在碱液体系中,当沉淀溶解完全后,用塑料吸管再补加5~10滴盐酸(1+1)即可。

表1 不同盐酸用量对指示剂变色的影响

Table 1 Effect of different hydrochloric acid dosage on color change of indicator

盐酸(1+1)用量(沉淀溶解后) Dosage of hydrochloric acid (1+1) (After dissolution of precipitation)	二甲酚橙变色情况 Discoloration of xylenol orange	
	$\rho_{\text{Sn}}=0.50\text{ g/L}$	$\rho_{\text{Sn}}=5.0\text{ g/L}$
10滴	变红	变红
15滴	变红	变红
20滴	变红	变红
30滴	变红	变红
40滴	变红	未变
50滴	未变	未变

表2 试液中锌、锡和氢氧化钠的测定结果

Table 2 Determination results of zinc, tin and sodium hydroxide in sample

项目 Item	测定值 Found/(g/L)	平均值 Average/(g/L)	RSD/%	99%置信区间
Zn	9.56, 9.52, 9.58, 9.62, 9.59	9.57	0.38	(9.50, 9.65)
Sn	0.480, 0.480, 0.503, 0.484, 0.491	0.488	2.0	(0.468, 0.507)
NaOH	192.1, 192.1, 192.3, 190.5, 192.8	192.0	0.46	(190.1, 193.7)

2.5 实际工业中可能干扰离子的影响

在碱液中,大多数金属元素不会进入溶液中;而铅离子会进入碱液中并干扰测定,在工业上碱液除杂时加入硫化钠可将 Pb^{2+} 质量浓度降至10mg/L以下,从而可以清除 Pb^{2+} 对测定的干扰^[7],在锌、锡和铅的碱性体系中,硫化钠会与铅反应生成沉淀, $\text{NaPb}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS} \downarrow + 3\text{NaOH}$,硫化钠也会与锌反应生成沉淀, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4 + 2\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow + 4\text{NaOH}$,而硫化钠与锡会生成硫代锡酸根(SnS_4^{4-}), $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 + 4\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_4\text{SnS}_4 + 6\text{NaOH}$,因此硫化钠对锡不产生任何影响,但可能会对锌的测定造成影响。

根据热力学平衡常数值,可以求得 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 络合物的平衡浓度, $[\text{Pb}(\text{OH})_3^-][\text{S}(\text{II})] = 4.87288 \times 10^{-16} [\text{OH}^-]^2 + 6.83762 \times 10^{-15} [\text{OH}^-]^3$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{S}(\text{II})] = 9.93774 \times 10^{-11} [\text{OH}^-]^3 + 1.39446 \times 10^{-9} [\text{OH}^-]^4$,工业生产碱浸液中氢氧化钠质量浓度一般控制在200g/L左右,即 $[\text{OH}^-] = 5\text{ mol/L}$,求得有 $[\text{Pb}(\text{OH})_3^-][\text{S}(\text{II})] = 8.66884 \times 10^{-13}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{S}(\text{II})] = 8.83960 \times 10^{-5}$,从 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 在碱液体系中的平衡常数关系式中可知, $\text{Pb}(\text{II})$ 比 $\text{Zn}(\text{II})$ 有更低的平衡浓度,这表明硫化铅比硫化锌更难溶,因此只要合理控制硫化钠的加入量就可以彻底去除碱液中 $\text{Pb}(\text{II})$,而溶液中 $\text{Zn}(\text{II})$ 不会沉淀析出。赵由才等^[7]研究了相同碱液体系下硫化钠的加入量和铅的质量比值关系式,当硫化钠的加入量为铅的1.85倍时, $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率能达到99.9%,而 $\text{Zn}(\text{II})$ 的去除率为0.0%。而一旦溶液中存在大量铝离子时,本方法就不适用于锌、锡的联合测定;而阴离子如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 等对测定均无影响。

3 样品分析

3.1 重现性试验

按照实验方法对碱液中锌、锡和氢氧化钠进行测定,结果见表2。从表2可以看出,锌、锡和氢氧化钠测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=5$)都不大

于 2%, 且所测值均在 99% 置信区间中。因此本方法精密度和正确度均得到充分保证, 完全能满足工业生产和试验研究的控制需求。

3.2 加标回收试验

在含锌、锡碱液中分别加入锌、锡标准溶液和氢氧化钠固体(加入值均换算成 100 mL 溶液中的质量浓度)进行加标回收试验, 测定结果如表 3 所示, 由表 3 可知, 碱液中锌和锡的加标回收率都能达到 99% 以上; 而氢氧化钠回收率稳定在 95% 左右, 是由于氢氧化钠固体在空气中极易潮解且易容易与空气中二氧化碳反应生成碳酸钠, 所以造成氢氧化钠加标回收率较锌和锡相对偏低。

表 3 采用 EDTA 滴定法结合酸碱滴定法测定锌、锡和氢氧化钠加标回收试验结果

Table 3 The results of the standard recovery test by EDTA titration combined with acid base titration in simultaneous determination of zinc and tin in alkaline solution as well as determination of free alkali

项目 Item	测定值 Found/ (g/L)	加入量 Added/ (g/L)	测定总量 Total/ (g/L)	回收率 Recovery/ %
Zn	9.94	10.00	19.83	99
	9.94	25.00	34.78	99
Sn	0.503	0.500	0.999	99
	0.503	1.00	1.498	100
NaOH	191.9	14.57	205.6	94
	191.9	42.52	232.5	95

参考文献:

[1] 刘旭东, 郭宇峰, 付刚华, 等. 含硅酸锌矿类锌资源利用现状[J]. 中国冶金, 2017, 27(3): 7-11.
LIU Xu-dong, GUO Yu-feng, FU Gang-hua, et al. Utilization status of zinc resources containing zinc silicate[J]. China Metallurgy, 2017, 27(3): 7-11.

[2] 张念, 冯君从. 未来十年我国锌资源需求展望[J]. 世界有色金属, 2016(2): 11-15.
ZHANG Nian, FENG Jun-cong. Prospect of zinc resource

demand in China in the next ten years[J]. World Nonferrous Metals, 2016(2): 11-15.

[3] Brown A P, Meisenhelder J H, Yao N P. The alkaline electrolytic process for zinc production; a critical evaluation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development, 1983, 22(2): 263-272.

[4] Zhao Y, Stanforth R. Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(2): 237-249.

[5] Zhao Y, Stanforth R. Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(13): 1417-1421.

[6] Jiang J, Chen W, Hu X, et al. Removal of tin from alkaline zinc solution by zinc powder cementation[C] // IEEE Xplore. New York: IEEE, 2010: 1-4.

[7] 张承龙, 郭翠香, 蒋家超, 等. 碱法炼锌浸出液中锌、铅、铝的连续测定[J]. 铀矿冶, 2009, 28(2): 106-109.
ZHANG Cheng-long, GUO Cui-xiang, JIANG Jia-chao, et al. Continuous determination of zinc, lead and aluminum in alkaline zinc solution[J]. Uranium Mining & Metallurgy, 2009, 28(2): 106-109.

[8] 刘清, 赵由才, 招国栋, 等. EDTA 络合滴定与酸碱滴定联合测定含锌碱性溶液中游离碱、锌和碳酸钠[J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 10-13.
LIU Qing, ZHAO You-cai, ZHAO Guo-dong, et al. Determination of free alkali, zinc and sodium carbonate in zinc aqueous alkali by uniting EDTA complexometric titration and acid base titration[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(6): 10-13.

[9] 王敏蕾. EDTA 容量法测定矿石中的锡[J]. 有色矿冶, 2007, 23(4): 88-89.
WANG Min-lei. Determination of tin in ore by EDTA voluminosity [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23(4): 88-89.

[10] 中国表面工程协会电镀分会. 电镀溶液分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[11] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.1—2003 食品卫生检验方法 理化部分 附录 B 标准滴定溶液[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

Application of EDTA titration combined with acid base titration in simultaneous determination of zinc and tin in alkaline solution as well as determination of free alkali

SUN Bin-bin, TONG Jun, LU Hui, JIANG Jia-chao*

(School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: At present, the determination of zinc content in alkaline solution by EDTA titration method has

been used in alkaline zinc smelting industry, while the content of tin in alkaline solution is usually determined by iodometry. However, there are few reports on the simultaneous determination of zinc and tin in alkaline solution by EDTA titration method. The simultaneous determination of zinc and tin in alkaline solution by EDTA titration was proposed. Meanwhile, the content of free alkali in alkaline solution was determined by acid base titration. In EDTA titration process, EDTA was used as chelating agent for the complexation of zinc and tin in alkaline solution. The pH of solution was adjusted to 5-6 using hexamethylenetetramine as the buffer solution. Ammonium fluoride was selected as the releasing agent for the demasking and releasing of tin. Then the content of tin was obtained by back titration with lead nitrate. The content of zinc in alkaline solution could be calculated according to the difference value of lead nitrate. The double indicator method was employed in acid base titration. The content of free alkali (expressed in sodium hydroxide) could be calculated using the content of tin and the amount of consumed hydrochloric acid. The contents of zinc, tin and sodium hydroxide in alkaline solution were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, $n=5$) of measured results were less than 2%. The recoveries were between 94% and 99%.

Key words: EDTA titration; acid base titration; alkaline solution; simultaneous determination of zinc and tin; free alkali

《冶金分析》2016 年影响因子

根据中信所 2017 年版《中国科技期刊引证报告》(核心版),《冶金分析》2016 年影响因子为 0.916,在“冶金工程技术”类期刊中位居第 2。综合评价总分在 2008 种核心期刊中位居 375。