

分光光度法和光度滴定法联合测定湿法炼锌 流程中钴渣浸出液中锌钴镍

刘 锦, 张 旭*, 沈庆峰, 张云彭, 林 严

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093)

摘 要:湿法炼锌流程中钴渣浸出液中含有高浓度的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} , 用分光光度法测定 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 时, Fe^{2+} -EDTA 会严重干扰 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的测定; 在用光度滴定法测定 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量时, Ni^{2+} 对二甲酚橙指示剂具有封闭作用, Mn^{2+} 亦与 EDTA 螯合, 导致滴定结果偏高。为消除 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 对 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 测定的干扰, 实验进行氧化分离 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 预处理, 在 NaAc/Hac 缓冲体系下, 以 EDTA 作显色剂用分光光度法测定 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 。在波长 466 nm 处, Co^{2+} 的线性范围为 50~500 mg/L 时与吸光度呈线性, 相关系数 R^2 为 0.9992; 在 384 nm 处, Ni^{2+} 的线性范围为 50~500 mg/L 时与吸光度呈线性, 相关系数 R^2 为 0.9998。根据分光光度法测出 Ni^{2+} 物质的量, 加入 1.1 倍的丁二酮肟以除去 Ni^{2+} , 用二甲酚橙为指示剂, EDTA 螯合-光度滴定法测定 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 含量, 扣减 Co^{2+} 含量得出 Zn^{2+} 含量。选取 4 个湿法炼锌流程中钴渣浸出液实际样品, 按照实验方法中的分光光度法测定 Co^{2+} 和 Ni^{2+} , 光度滴定法测定 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 含量, Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 均不大于 0.70%, 加标回收率分别为 99.59%~100.41%、99.69%~100.64%、99.92%~100.08%。

关键词:湿法炼锌流程中钴渣浸出液; 锌; 钴; 镍; EDTA; 分光光度法; 光度滴定法

中图分类号: O657.32; O655.2; TF801+.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)05-0025-07

湿法炼锌副流程回收系统中产生的净化渣经稀硫酸浸出后所得钴渣浸出液中含有大量 Zn、Co、Ni, 研究表明, 在酸性硫酸盐体系中, Zn 只能以 Zn^{2+} 的形式存在, Co、Ni 以 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的形态存在; 而 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 仅在碱性或氨性条件下存在^[1]。通常 Zn^{2+} 的质量浓度为 20.0~100 g/L, Co^{2+} 的质量浓度为 6.0~30 g/L, Ni^{2+} 的质量浓度为 0.5~5.0 g/L, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的质量浓度为 0.5~1.0 g/L。对于上述溶液, 需进行氧化分离 Co^{2+} 、 Ni^{2+} , 使溶液中 Zn^{2+} 返回炼锌系统中得以回收, 同时为确定分离 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 所需试剂的加入量需要对溶液中 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 进行测定。

湿法炼锌生产中常用分光光度法测定 Co^{2+} , 齐妍洁^[2]等使用亚硝基 R 盐测定硫酸锌溶液中 Co^{2+} , 此方法仅适用于微量钴的测定。 Zn^{2+} 的常量测定方法通常为滴定法^[3-7], 当溶液中 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度高时, 对指示剂有封闭作用, 常需进行分离后进行滴

定; Co^{2+} 虽然不干扰指示剂, 但是滴定所得结果为 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量。对于不含 Zn^{2+} 的高浓度 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的测定, 除滴定法外, 还可以采用分光光度法。Adela Bermejo-Barrera^[8]等用 EDTA 与 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 螯合, 在 pH 值为 3~12 时采用分光光度法测定溶液中高浓度 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 。陈闽子^[9]等在氨性体系中用 EDTA 与 Ni^{2+} 螯合, 采用分光光度法测得 Ni^{2+} , 但此法不适用于含 Zn^{2+} 样品。上述常用方法表明, 现有分析方法无法满足生产需要, 急需一种快速、低成本的分析方法, 对复杂样品中的高浓度 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 进行测定。

由于 EDTA 与 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的螯合物稳定常数接近, 加之 Ni^{2+} 对二甲酚橙指示剂有干扰^[5], 如果使用 EDTA 滴定法时不分离 Ni^{2+} , 则无法用于含高浓度 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的溶液中 Zn^{2+} 的测定。基于上述原因, 实验提出了使用 EDTA 分光光度法测定 Co^{2+} 和 Ni^{2+} , 再沉淀分离 Ni^{2+} 后, EDTA 螯合-光度

收稿日期: 2018-12-18

作者简介: 刘 锦(1992—), 男, 硕士生, 研究方向为湿法炼锌镍钴渣资源化利用研究; E-mail: 15398539185@163.com

* 通讯联系人: 张 旭(1962—), 男, 副教授, 硕士, 研究方向为湿法冶金及冶金分析; E-mail: 442150126@qq.com

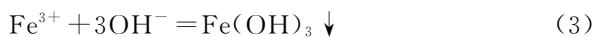
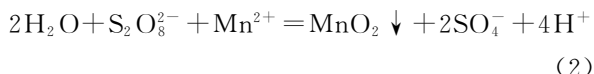
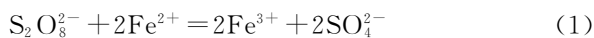
滴定法测定 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量, 从而建立了测定硫酸盐溶液中高浓度 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的方法。在除去 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 后的溶液中一次测定出 Co^{2+} 、 Ni^{2+} , 同时为后续 Ni^{2+} 的分离及 Zn^{2+} 的测定提供了基础。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的分离

在一定酸度、温度下加入过硫酸铵氧化 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} , 使 Mn^{2+} 转化为 MnO_2 沉淀, Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 形态存在于氧化后液中, 同时避免 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的氧化, 然后使用氨水调节溶液 pH 值为 4.0~4.5, 使 Fe^{3+} 沉淀, 干过滤后除去溶液中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 。过硫酸铵除 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 反应方程式如下:

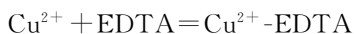


1.1.2 EDTA 分光光度法测定 Co^{2+} 和 Ni^{2+}

EDTA 作为最广泛应用于整合滴定分析的配体能与大部分常见金属离子在常温下发生螯合反应, 其中部分离子如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等有色离子螯合物具有较非螯合态离子更深的颜色, 而 Zn^{2+} -EDTA 螯合物无色。经测定后 Co^{2+} -EDTA、 Ni^{2+} -EDTA 吸收波长具有互不干扰波段, 可在单一溶液中测定两元素吸收波长即完成 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 同时测定。

1.1.3 Cu-EDTA 电位指示配位滴定法

对于纯物质体系, 在溶液中加入 Cu^{2+} -EDTA, 测定金属离子从 Cu^{2+} -EDTA 中置换出 Cu^{2+} , 随着 EDTA 的加入, 达到终点时, Cu^{2+} 重新被螯合, 游离 Cu^{2+} 的浓度变化被 Cu ISE 探测到, 从而得到终点, 反应方程为:



该终点位于 Cu-ISE 电极测试值变化率的最大点, 即一阶微分图形的峰值, 这一指示方法的精密度高于使用滴定仪控制的光度滴定法, 适用于较高要求的纯溶液浓度标定。

1.1.4 光度滴定法测定 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量

由于 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 对 EDTA 螯合常数相近, EDTA 酸效应曲线上也处于相近位置, 故选择二甲酚橙作为 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量的滴定指示剂。在 pH 5.5 时, 二甲酚橙- Zn^{2+} 的紫红色络合物在 570 nm

波长附近有最大吸收波长, 在滴定完成时该络合物完全分解变为黄色, 选择光度电极光源波长 574 nm 为探测波长, 溶液颜色的变化由该光度电极转化为一个电压信号, 软件自动记录 EDTA 滴定液滴定体积与电压信号变化如图 1 所示。

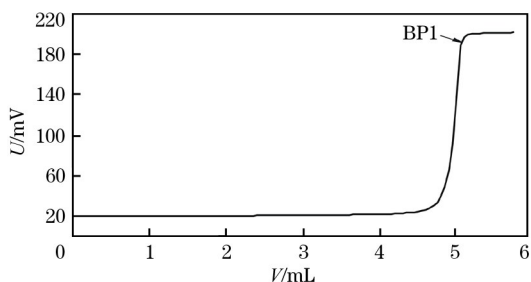


图 1 Zn^{2+} -EDTA 光度滴定曲线

Fig. 1 Photometric titration curve of Zn^{2+} -EDTA

根据文献[10], 此类图形应以折点作为等当点。经实验证实在该溶液中含有较高含量 Co^{2+} 时, 在该终点的 Co^{2+} 回收率为 100%, 因此可使用该方法进行 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量测定。

1.2 仪器与试剂

UV-2600 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); Titrand 809 自动电位滴定仪(瑞士万通仪器公司); Metrohm 光度电极 6.1115.000、Metrohm 铜离子选择性电极 6.0502.140、Metrohm 氯化银参比电极 6.0726.100、Metrohm 复合铂电极 6.0451.100。

1.3 试剂及标准溶液

Cu-EDTA 指示剂: 称取 1.68 g EDTA, 加入 1.25 g 五水硫酸铜, 用水溶解后, 定容至 100 mL。

EDTA 标准滴定溶液(a): 用于 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量的滴定, 配制方法同国标方法 GB/T 601—2002。准确称取 30.0 mg 基准级 ZnO(精确至 0.1 mg) 溶于 10 mL 水, 加入 1.0 mL 盐酸完全溶解后, 用氨水调节至中性, 加入 10 mL $NH_3 \cdot H_2O/NH_4Cl$ 缓冲溶液(pH 10)及 1.0 mL Cu-EDTA 指示剂。以等量滴定方法(METU), 滴定速度“慢”, 电极设置为 ISE electrode 滴定至等当点, 计算。标定浓度为 0.02006 mol/L。

EDTA 标准滴定溶液(b): 用于分光光度法测定 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 。准确称取 67.65 g EDTA, 加少量水完全溶解后定容至 1 L。移取上述溶液 1.00 mL, 标定方法同 EDTA 标准滴定溶液(a)标定方法, 标定浓度为 0.2001 mol/L。

Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 单元素标准溶液: 分别称取 21.98 g 七水合硫酸锌、23.82 g 七水合硫酸钴、

22.38 g 六水合硫酸镍,加少量硫酸酸化,分别加水定容至 500 mL。移取上述溶液各 1.00 mL,标定方法同 EDTA 标准滴定溶液(a)标定方法, Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 标定质量浓度分别为 9.771、10.072、10.025 mg/mL。

Fe^{2+} 标准溶液:100 mg/L,称取 0.27 g $FeSO_4$,加少量硫酸酸化,定容至 1 L。

$NH_3 \cdot H_2O/NH_4Cl$ 缓冲溶液(pH 10)、 $NaAc/HAc$ 缓冲溶液(pH 5.5):按国标方法 GB/T 603—2002 配制。

二甲酚橙溶液:2.0 g/L,称取 0.2 g 二甲酚橙溶于水,稀释至 100 mL。

丁二酮肟乙醇溶液:10.0 g/L,称取 1.0 g 丁二酮肟溶于乙醇,用乙醇定容至 100 mL。

硫酸(ρ 约为 18.3 mol/L),过硫酸铵(固体)。

如无特殊说明,所有试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.4 实验方法

1.4.1 分离 Fe^{2+} 和 Mn^{2+}

准确移取 10 mL 待测样品于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫酸、10.0 g 过硫酸铵,控制反应温度为 85 °C、反应时间为 60 min,反应完成后,加氨水调节 pH 值为 3.5~4.0,冷却后将带有铁和锰沉淀的溶液定容于 100 mL 容量瓶中,备用。

1.4.2 EDTA 分光光度法测定 Co^{2+} 和 Ni^{2+}

将 1.4.1 中所得溶液,经中速定性滤纸干过滤后,准确移取 10 mL 滤液于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL $NaAc/Hac$ 缓冲溶液,20 mL EDTA 标准滴定溶液(b),加水定容。用 1 cm 石英比色皿,以试剂空白作为参比液,在 466 nm 处测定 Co^{2+} -EDTA 吸光度,在 384 nm 处测定 Ni^{2+} -EDTA 吸光度。根据校准曲线计算出 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 含量。

1.4.3 分离 Ni^{2+}

将 1.4.1 所得溶液,经中速定性滤纸干过滤后,准确移取 10 mL 滤液于 100 mL 烧杯中,按 1.4.2 中测定 Ni^{2+} 物质的量的 1.1 倍加入丁二酮肟乙醇溶液,反应温度为 80 °C、反应时间为 30 min,冷却后将带有镍沉淀的溶液完全转移至 100 mL 容量瓶,定容。

1.4.4 EDTA 光度滴定法测定 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量

将 1.4.3 中所得溶液,经中速定性滤纸干过滤后,准确移取 10 mL 滤液于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL $NaAc/HAc$ 溶液,1~2 滴二甲酚橙指示剂,加入水至体积约 50 mL,在滴定仪上以等量滴定

(MET U)模式,滴定速度设置为“慢”,电极设置为 metal electrode 滴定至折点,将等当点评估关闭,开启折点评估功能,反复修改折点评估参数,直到 BP 点尽量靠近图形折点。以此点为滴定等当点计算 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 含量后,从中减去 1.3.2 中测得的 Co^{2+} 量即为 Zn^{2+} 含量。

2 结果与讨论

2.1 分光光度法测定 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 及光度滴定法测定 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 含量的影响因素讨论

2.1.1 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 与 EDTA 螯合物的吸收波长选择

为了探究 EDTA 与 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 形成的螯合物吸收曲线的特征,分别配制含 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 均为 300 mg/L 标液,按 1.3.2 方法分别显色,EDTA 与 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 螯合物的吸收光谱见图 2。结果表明, Co^{2+} 在 466 nm、 Ni^{2+} 在 384 nm 处出现最大吸收峰值。虽然 Ni^{2+} 在 586 nm 处也出现吸收峰,但该吸收峰较宽,且与 Co^{2+} 吸收峰存在部分重叠。故分别选择 384 nm、466 nm 为 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 测定波长,灵敏度高,且可避免 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的互相干扰。

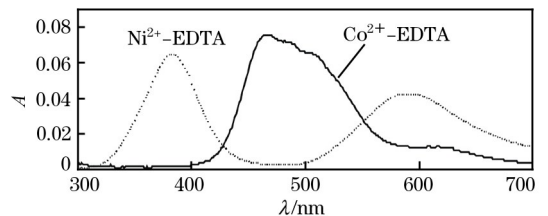


图 2 Co^{2+} -EDTA 和 Ni^{2+} -EDTA 吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of Co^{2+} -EDTA and Ni^{2+} -EDTA

2.1.2 EDTA 用量对 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 吸光度的影响

在 6 个容量瓶中,均加入 20 mL $NaAc/HAc$ 缓冲溶液和一定量 Co^{2+} 标液(约 0.5127 mmol),再分别加入不同量 EDTA 标准滴定溶液(b),加入量分别为 Co^{2+} 完全螯合时,EDTA 用量的 0.7、0.9、1.0、1.1、1.3、1.5 倍,加水定容并混匀后,按 1.4.2 方法测定对应吸光度,绘制 Co^{2+} -EDTA 吸光度与 EDTA 用量的相关性曲线。再采用同样方法绘制 Ni^{2+} -EDTA 吸光度与 EDTA 用量的相关性曲线,如图 3 所示。

由图 3 可以看出,当溶液中加入过量 EDTA (EDTA 为 Ni^{2+} 物质的量的 1.1 倍及以上)时, Co^{2+} 和 Ni^{2+} 吸光度保持稳定。经计算,此类钴渣浸出液中最高 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的物质的量之和不大于 1.393 mmol。因此,每次测定时,加入 20 mL EDTA

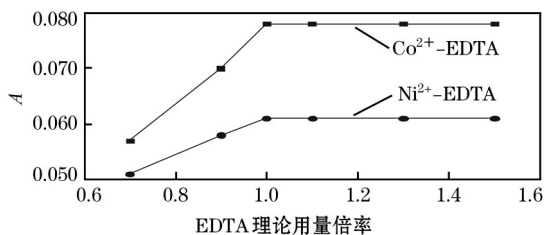


图3 EDTA标准滴定溶液(b)对Co²⁺和Ni²⁺吸光度的影响

Fig.3 Effect of EDTA (b) dosage on the absorbance of Co²⁺ and Ni²⁺

(b),物质的量为4.0mmol,显著大于配位总容量,可确保EDTA足量。

2.1.3 Zn²⁺对Co²⁺和Ni²⁺吸光度的影响

赵景波^[11]研究发现Zn²⁺-EDTA为无色螯合物,在NaAc/HAc缓冲体系中不产生吸收值。为验证这一结论,配制1.0g/L Zn²⁺溶液(此类钴渣浸出液中Zn²⁺质量浓度通常低于100g/L,经样品预处理后,对溶液中Co²⁺和Ni²⁺进行测定时,比色皿中实际Zn²⁺质量浓度低于1.0g/L),按1.4.2方法显色,所得Zn²⁺-EDTA吸收曲线如图4所示。结果表明,在300~1100nm波长范围内Zn²⁺-EDTA无吸收值,结论与文献一致。因此溶液中存在的Zn²⁺不会对Co²⁺、Ni²⁺的测定产生影响。

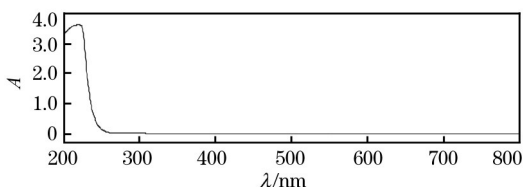


图4 Zn²⁺-EDTA的吸收曲线

Fig.4 Absorption spectra curve of Zn²⁺-EDTA

2.1.4 螯合物稳定性

按实验方法显色后,立即测定,吸光度达到最大,说明Co²⁺、Ni²⁺与EDTA标准滴定溶液(b)迅速生成螯合物;溶液放置24h后再测定,吸光度值无明显变化,说明螯合物在24h内稳定。

2.1.5 pH值对Co²⁺和Ni²⁺吸光度的影响

Adela Bermejo-Barrera^[8]等在不同pH条件下,对Co²⁺-EDTA吸光度的影响作了详细的研究。Co²⁺-EDTA的吸光度值随着pH的增大逐渐增大,当pH到达4.0及以上,吸光度不再发生变化。本实验按相同实验方法在不同pH值条件下对Ni²⁺-EDTA的吸光度进行了测定,结果见图5。结果表

明,Ni²⁺-EDTA吸光度随着pH值的增大逐渐增大,当pH值到达3.0及以上,吸光度不再发生变化。其吸光度变化曲线如图5(Ni²⁺、Co²⁺均为300mg/L,EDTA用量为4.0mmol)。因此,显色体系的pH应大于4.0。

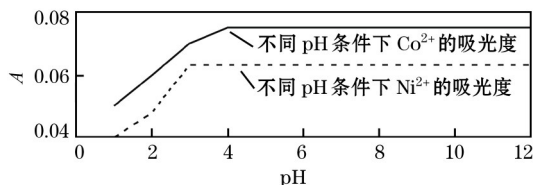


图5 不同pH值下Co²⁺-EDTA和Ni²⁺-EDTA的吸光度变化曲线

Fig.5 Absorption spectra change curve of Co²⁺-EDTA and Ni²⁺-EDTA on different pH

本法在滴定Zn²⁺和Co²⁺含量过程以及分光光度法测定Co²⁺和Ni²⁺过程中,为简化所使用的试剂,使用的NaAc/HAc缓冲溶液均为常规滴定Zn²⁺方法中NaAc/HAc缓冲溶液(pH 5.5),且滴定、分光光度测定均使用20mL NaAc/HAc缓冲溶液。

2.1.6 共存离子对测定的影响

EDTA与Fe²⁺形成螯合物的吸收曲线如图6所示。从图6可以看出,当Fe²⁺质量浓度为1.0mg/L时,Fe²⁺-EDTA在466nm处的吸光度为0,说明Fe²⁺-EDTA对Co²⁺的测定无干扰;在388nm处的吸光度值为0.78,说明Fe²⁺-EDTA对Ni²⁺的测定存在严重干扰。继续降低Fe²⁺的浓度,当Fe²⁺质量浓度不大于0.075mg/L时,Fe²⁺-EDTA在388nm处吸收度值为0。由于本法所有测试液中Fe²⁺质量浓度均大于0.075mg/L,因此需对样品进行预分离Fe²⁺。

500mg/L Fe²⁺-EDTA、500mg/L Co²⁺-EDTA、500mg/L Ni²⁺-EDTA和500mg/L Mn²⁺-EDTA吸收曲线见图7。从图7可以看出,Mn²⁺在300~

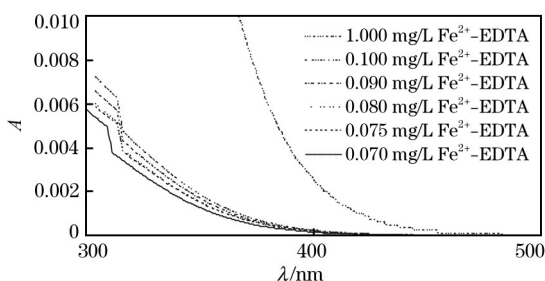


图6 不同浓度Fe²⁺-EDTA的吸收曲线
Fig.6 Absorption spectra of different concentration Fe²⁺-EDTA

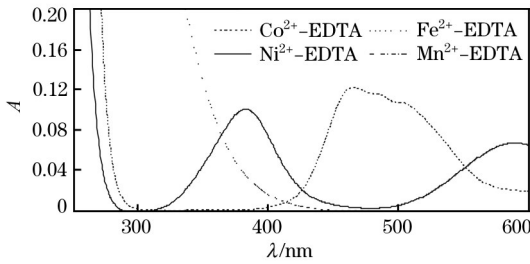


图7 Fe²⁺-EDTA、Co²⁺-EDTA、Ni²⁺-EDTA 和 Mn²⁺-EDTA 的吸收曲线

Fig.7 Absorption spectra curve of Fe²⁺-EDTA, Co²⁺-EDTA, Ni²⁺-EDTA and Mn²⁺-EDTA

1100 nm 间无吸光度值,对 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的分光测定过程中无影响,但在光度滴定过程中, Mn²⁺ 与 EDTA 螯合,影响 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 含量的判定。经过过硫酸铵氧化沉淀分离 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 后,采用火焰原子吸收光谱法测定滤液,残余在溶液中 Fe²⁺ 质量浓度低于 0.075 mg/L,对分光光度法和光度滴定法均无干扰;滤液中 Mn²⁺ 质量浓度低于 0.01 mg/L,对滴定无干扰。对除 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 后液按 1.4.3 方法除去溶液中 Ni²⁺ 后,再按 1.4.4 方法进行 Zn²⁺、Co²⁺ 加标回收试验,结果如表 1。Zn²⁺ 回收率为 99.67%,Co²⁺ 回收率为 101.54%,说明体系中过剩的过硫酸铵对后续 EDTA 螯合无影响。

表 1 除 Fe²⁺、Mn²⁺ 后液 Zn²⁺、Co²⁺ 加标回收试验
Table 1 Recovery test of Zn²⁺ and Co²⁺ in solution after removing iron and manganese

离子 Ion	本底值 Original/ mmol	加入量 Added/ mmol	测定总量 Total found/ mmol	回收率 Recovery/ %
Zn ²⁺	0.1259	0.1460	0.2742	101.58
Co ²⁺	0.0857	0.2171	0.3021	99.68

表 2 光度滴定法测定 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 的加标回收试验
Table 2 Recovery test of Zn²⁺ and Co²⁺ by photometric titration

样品 Sample	Zn ²⁺ 加入量 Added of Zn ²⁺ /mmol	Co ²⁺ 加入量 Added of Co ²⁺ /mmol	滴定总量 Total found/mmol	Zn ²⁺ 回收率 Recovery of Zn ²⁺ /%	Co ²⁺ 回收率 Recovery of Co ²⁺ /%
1	0.0732	0.0171	0.0903	99.99	99.98
2	0.0732	0.0342	0.1075	100.07	100.16
3	0.0732	0.0514	0.1243	99.63	99.48
4	0.1464	0.0086	0.1548	99.88	99.94

2.4 样品分析

按照实验方法 1.4 对某湿法炼锌厂 4 个钴渣浸出液进行测定,Zn²⁺、Co²⁺ 和 Ni²⁺ 测定结果的相对

2.2 校准曲线和检出限

在 6 个 100 mL 容量瓶中加入 20 mL NaAc/HAc 缓冲液、20 mL EDTA 标准溶液(b),再分别加入 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 标液,此标准溶液系列中 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 质量浓度分别 50、100、200、300、400、500 mg/L。按 1.3.2 操作后,以质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,分别绘制 Co²⁺、Ni²⁺ 的校准曲线。

Co²⁺ 校准曲线线性回归方程为 $A = 0.000245\rho + 0.00305$,相关系数 $R^2 = 0.9992$ 。Co²⁺ 质量浓度在 50.0~500 mg/L 之间符合朗伯比尔定律,计算表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 14.60 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。Ni²⁺ 校准曲线线性回归方程为 $A = 0.000209\rho + 0.00222$,相关系数 $R^2 = 0.9998$ 。Ni²⁺ 质量浓度在 50.0~500 mg/L 之间符合朗伯比尔定律,计算表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 12.46 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

Co²⁺ 和 Ni²⁺ 检出限为吸光度值为 0.01 时,Co²⁺ 和 Ni²⁺ 所对应的质量浓度^[12],通过线性回归方程得到 Co²⁺ 的检出限 $DL_{\text{Co}^{2+}} = 0.01/0.000245 = 40.82 \text{ mg/L}$;Ni²⁺ 的检出限 $DL_{\text{Ni}^{2+}} = 0.01/0.000209 = 47.85 \text{ mg/L}$ 。

2.3 光度滴定法测定 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 含量的加标回收试验

经过实验调整滴定参数后,使用 Zn²⁺ 标准溶液作为样品按 1.4.4 进行测定,回收率在 99.5%~100.07%,可作为评估点使用。

在已知 Zn²⁺ 浓度条件下,加入定量 Co²⁺ 标准溶液,按照实验方法进行 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 含量光度滴定回收试验,结果见表 2。

取 1.00 mL 9.771 g/L Zn²⁺ 标准溶液按 1.4.4 进行光度滴定,取 0.50 mL 1.3 中 9.771 g/L Zn²⁺ 和 0.5 mL 10.072 g/L Co²⁺ 混合标准溶液按 1.4.4 进行光度滴定。两次滴定过程所得图形及评估点如图 8 和图 9。

标准偏差(RSD, $n = 6$)均不大于 0.70%,加标回收率分别为 99.59%~100.41%、99.69%~100.64%、99.92%~100.08%,结果见表 3 和表 4。

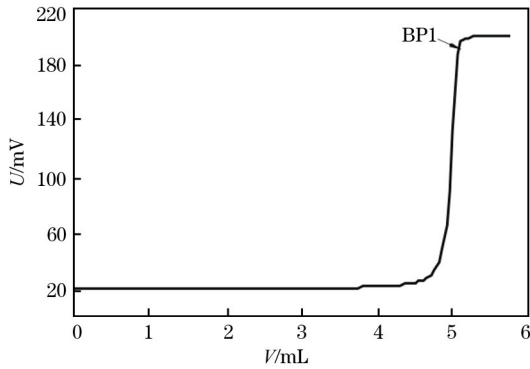


图 8 Zn²⁺-EDTA 光度滴定曲线

Fig. 8 Photometric titration curve of Zn²⁺-EDTA

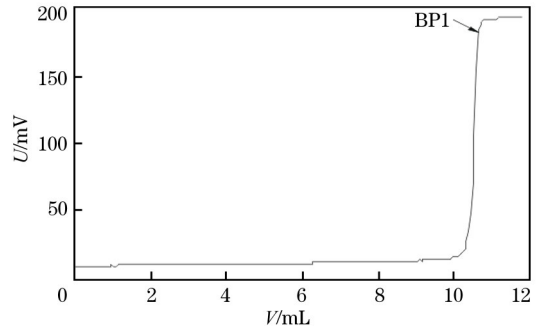


图 9 Zn²⁺-EDTA、Co²⁺-EDTA 光度滴定曲线

Fig. 9 Photometric titration curve of Zn²⁺-EDTA and Co²⁺-EDTA

表 3 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的精密度和加标回收试验结果

Table 3 Results of precision and recovery tests of Co²⁺ and Ni²⁺

样品 Sample	元素 Element	测定值 Found/ (mg/L)	平均值 Average/ (mg/L)	相对标准 偏差 RSD (n=6)/%	本底值 Background/ mg	加入量 Added/ mg	测定总值 Total found/mg	回收率 Recovery/ %
1	Co ²⁺	305.46, 301.39, 305.46, 305.46, 305.46, 305.46	304.78	0.60	30.48	25.82	56.22	99.69
	Ni ²⁺	476.31, 476.31, 476.31, 481.14, 476.31, 481.14	477.92	0.55	47.79	47.75	95.50	99.92
2	Co ²⁺	333.97, 333.97, 333.97, 329.90, 333.97, 333.97	333.29	0.55	33.33	37.77	71.27	100.45
	Ni ²⁺	427.97, 427.97, 432.80, 427.97, 427.97, 427.97	428.78	0.50	42.88	42.96	85.82	99.95
3	Co ²⁺	423.57, 427.64, 427.64, 427.64, 423.57, 423.57	425.61	0.52	42.56	37.77	80.23	99.74
	Ni ²⁺	573.00, 573.00, 577.83, 577.83, 577.83, 568.16	574.61	0.70	57.46	57.30	114.76	100.00
4	Co ²⁺	378.77, 378.77, 378.77, 374.70, 378.77, 374.70	377.41	0.48	37.74	37.77	75.75	100.64
	Ni ²⁺	621.33, 621.33, 621.33, 616.50, 621.33, 616.50	619.72	0.35	61.97	62.08	124.1	100.08

表 4 Zn²⁺ 的精密度试验和加标回收试验结果

Table 4 Results of precision and standard recovery tests of Zn²⁺

样品 Sample	测得值 Found/ (mmol/ml)	平均值 Average/ (mmol/ml)	相对标准 偏差 RSD (n=6)/%	本底值 Original/ (mmol)	加标量 Added/ (mmol)	测得总量 Total found/ (mmol)	回收率 Recovery/ %
1	0.1004, 0.1012, 0.1009, 0.1014, 0.1010, 0.1008	0.1010	0.34	0.1010	0.0732	0.1745	100.41
2	0.1581, 0.1587, 0.1590, 0.1592, 0.1589, 0.1588	0.1588	0.24	0.1588	0.1464	0.3048	99.73
3	0.0763, 0.0762, 0.0762, 0.0761, 0.0764, 0.0760	0.0762	0.19	0.0762	0.0732	0.1491	99.59
4	0.2669, 0.2666, 0.2665, 0.2665, 0.2671, 0.2670	0.2668	0.10	0.2668	0.2928	0.5601	100.17

参考文献:

[1] 申洋文, 曾爱东. 无机化学丛书: 第 9 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1996.

[2] 齐妍洁, 张旭, 沈庆峰, 等. 亚硝基 R 盐分光光度法测定硫酸锌溶液中的钴[J]. 矿冶, 2014, 23(4): 97-100.
QI Yan-jie, ZHANG Xu, SHEN Qing-feng, et al. Determination of cobalt in zinc sulfate solution by nitroso R salt spectrophotometry[J]. Mining & Metallurgy, 2014, 23(4): 97-100.

[3] 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 He-lian, XU Fang, HUANG Hai-ping. Determination of copper and zinc in brass by EDTA complexometric titration[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(5): 70-73.

[4] Sen R. Complexometric determination of zinc oxide in glass and ceramic materials[J]. Taylor & Francis, 2014, 5(21): 89-92.

[5] 孙彬彬, 童俊, 鹿慧, 等. 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[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 54-59.
SUN Bin-bin, TONG Jun, LU Hui, et al. 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[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 54-59.

[6] 江荆, 魏雅娟, 邬景荣, 等. 丁二酮肟沉淀分离-EDTA 滴定法测定含镍锌物料中的锌[J]. 冶金分析, 2016, 36(11): 62-66.

- JIANG Jing, WEI Ya-juan, WU Jing-rong, et al. Determination of zinc in nickel-containing zinc materials by EDTA titration[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(11): 62-66.
- [7] 孙淑媛, 孙龄高, 殷齐西, 等. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [8] Adela B B, Pilar B B, F B M. Simultaneous determination of copper and cobalt with EDTA using derivative spectrophotometry[J]. Talanta, 1985, 110(11): 1313-1315.
- [9] 陈闽子, 李阿丹, 佟琦. 镍铁合金镀液中 Ni^{2+} 含量的光度测定[J]. 冶金分析, 2002, 22(6): 54-55.
- CHEN Min-zi, LI A-dan, TONG Qi. Photometric determination of Ni^{2+} content in nickel-iron alloy plating bath [J]. Metallurgical Analysis, 2002, 22(6): 54-55.
- [10] Leo G, Peter A B, Marcus V K. Practical titration[EB/OL]. 28-29 (2005-05) [2018-1-20]. <https://www.metrohm.com/en/documents/80295003>.
- [11] 赵景波. 浅议分析化学配位滴定法的教学要点[J]. 安徽化工(Anhui Chemical Industry), 2018, 44(4): 119-120.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. HJ168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

Determination of zinc, cobalt and nickel in cobalt residue leaching solution in zinc hydrometallurgy by spectrophotometry and photometric titration

LIU Jin, ZHANG Xu*, SHEN Qing-feng, ZHANG Yun-peng, LIN Yan

(Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Yunnan 650093, China)

Abstract: The cobalt residue leaching solution in zinc hydrometallurgy contained high concentrations of Fe^{2+} and Mn^{2+} . During the determination of Co^{2+} and Ni^{2+} by spectrophotometry, Fe^{2+} -EDTA had serious interference. On the other hand, when the total content of Zn^{2+} and Co^{2+} was determined by photometric titration, Ni^{2+} had blocking effect of xylenol orange indicator and Mn^{2+} could chelate with EDTA, resulting in higher titration results. In order to eliminate the interference of Fe^{2+} and Mn^{2+} on the determination of Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} , the pretreatment of Fe^{2+} and Mn^{2+} was conducted by oxidation separation in experiments. Co^{2+} and Ni^{2+} were determined by spectrophotometry using EDTA as coloring reagent in NaAc/HAc buffer solution. The concentration of Co^{2+} in range of 50-500 mg/L was linear to the absorbance at 466 nm and the correlation coefficient was $R^2 = 0.9992$. The concentration of Ni^{2+} in range of 50-500 mg/L was linear to the absorbance at 384 nm and the correlation coefficient was $R^2 = 0.9998$. The molar amount of Ni^{2+} was determined by spectrophotometry. Then Ni^{2+} was removed by adding 1.1 times of dimethylglyoxime. The total content of Zn^{2+} and Co^{2+} was determined by EDTA chelation-photometric titration using xylenol orange as indicator. The content of Zn^{2+} was calculated by deducting the content of Co^{2+} . Four actual samples of cobalt residue leaching solution in zinc hydrometallurgy were selected. The content of Co^{2+} and Ni^{2+} was determined by spectrophotometry according to the experimental method. The total content of Zn^{2+} and Co^{2+} was determined by photometric titration. The relative standard deviations (RSD, $n = 6$) of Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} were all less than 0.70%. The spiked recoveries were 99.59%-100.41%, 99.69%-100.64% and 99.92%-100.08%, respectively.

Key words: cobalt residue leaching solution in zinc hydrometallurgy; zinc; cobalt; nickel; EDTA; spectrophotometry; photometric titration