

碱熔法测定电炉锌粉车间渣样中氧化钙方法的改进

李燕民 王玉龙 (西部矿业股份有限公司锌业分公司, 青海 西宁 811600)

摘要: 碱熔法测定电炉锌粉车间渣样中氧化钙过程中, 熔融试剂选择氢氧化钠, 熔融温度选择 680℃ 溶解 30min。以氯化钠和钙指示剂按质量比 1:50 混合后为指示剂, 1:1 三乙醇胺和 5% L- 半胱氨酸盐酸盐为掩蔽剂, 用 20% 氢氧化钾调至溶液 pH 值在 12-14 之间, 用 EDTA 标准溶液滴定至淡蓝色为终点。该方法终点易判断, 操作简单, 稳定性好, 可用于电炉锌粉车间渣样中生产氧化钙的检测。

关键词: 碱熔法; 氢氧化钠; 三乙醇胺; L- 半胱氨酸盐酸盐; 掩蔽剂

电炉合金锌粉生产以含锌物料为主料, 加入碳质还原剂、熔剂, 按冶炼要求的配料比混合均匀, 经回转窑干燥脱水后, 加入密闭电炉中。在电极电弧和炉渣电阻作用产生的高温下 (1250~1500℃), ZnO 被 CO 和 C 还原、挥发、脉石造渣, 还原的锌蒸汽和其高温混合气体进入冷凝系统, 急速冷却变为固体锌粉被收集。对矿热电炉进行生产锌粉来说, 炉料的变化是非常敏感的, 是电炉能否正常生产和优化经济技术指标的基础, 生产过程中应该严加控制。除了通过科学的计算, 注重还原剂焦炭的用量及渣的酸碱度之外, 还应经常注意各班的渣渣情况及每天的放渣情况, 掌握渣量、渣温、渣黏度、渣流动性、冷却渣的断面等, 从而判断炉料的配置是否合理、科学, 不断的进行优化配料, 使电炉生产更加平稳, 因此, 每次放渣需化验分析渣中 Fe_2O_3 、CaO、mgO、 SiO_2 的成分含量。由此可见 CaO 的测定对锌粉车间正常生产有重要意义。

目前 CaO 的测定方法有高温碱熔、高温烧结后盐酸溶样及盐酸直接溶样的方法^[2]。生石灰中测定 CaO 采用高温碱溶后用盐酸溶解的方法, 最后用 EDTA 标准溶液滴定。但锌粉车间渣样中存在大量 SiO_2 、 Fe_2O_3 和少量的 Al_2O_3 、MgO 等。用此方法测定锌粉车间渣样中的氧化钙时有干扰, 滴定时颜色发红, 滴定终点无法判断, 结果准确度得不到保证。因此通过高温熔融时间对比、确定合适的掩蔽剂及其用量和指示剂的选择将次方法进行改进。实验表明此方法准确度和精密度较高, 满足检测要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

①高温节能炉: 设备型号 LYL-17LB; ②EDTA 标准溶液: 称取 5.043g EDTA 溶于少量水中, 加热溶解后转入 1L 的容量瓶中摇匀, 备用; ③银坩埚: 30mL (纯度为 99.99%); ④氢氧化钠: 优级纯; ⑤钙指示剂: 氯化钠和钙指示剂按质量比 1:50 混合 (氯化钠要在 105℃ 烘箱中干燥) 混合后研磨至粉末状; ⑥三乙醇胺 (1:1): 100mL 三乙醇胺加入 100mL 水中混匀; ⑦ L- 半胱氨酸盐酸盐 (5%): 5g L- 半胱氨酸盐酸盐加水溶解后定容与 100mL 容量瓶中, 摇匀备用; ⑧ 20% 氢氧化钾: 20g 氢氧化钾溶于水中, 转入 100mL 容量瓶中定容, 摇

匀备用; ⑨酒石酸 (5%): 5g 酒石酸溶于水后定容与 100mL 容量瓶中定容摇匀, 备用; ⑩硫代乙醇酸 (1:1): 100mL 硫代乙醇酸溶于 100mL 水中摇匀备用; ⑪钙黄绿素指示剂: 称取 0.1g 钙黄绿素加 0.06 个百里香酚酞和 10g 硫酸钾研磨混匀; ⑫实验用水为一级蒸馏水。

1.2 试样分解

称取 0.6g 的试样于银坩埚中, 加入 6g 氢氧化钠混匀, 覆盖, 盖上坩埚盖 (留有缝隙), 放入马弗炉, 在 680℃ 下高温溶解 30min, 取出将坩埚放入预先盛有 100mL 的沸水烧杯中, 用 30mL 浓盐酸和热水冲洗坩埚和盖子, 盖上表皿适当加热, 将溶液加热煮沸, 冷却至室温, 转入 250mL 容量瓶中, 定容摇匀备用。同时做空白试验, 将空白试样定溶于 250mL 容量瓶中。

1.3 滴定

准确移取上述溶液 25mL 于 300mL 的三角瓶中, 加 100mL 蒸馏水和 10mL 三乙醇胺 (1.1.5), 5% L- 半胱氨酸盐酸盐调节溶液为棕色后过量 1~2mL, 再用 20% KOH 溶液调节溶液为无色后过量 10mL, 使溶液 pH 值在 12~14 范围内, 加入少许钙指示剂 (1.1.4), 注意每加一种试剂必须摇匀, 最后用 EDTA 标准溶液 (1.1.2) 滴定至溶液出现淡蓝色为终点。记录小体积为 V_1 , 同时做空白试验记录消耗体积 V_0 。

1.4 结果计算

$$W = \frac{C \times 56.08 \times (V_1 - V_0) \times 250}{m \times 25} \times 100$$

式中: C-EDTA 标准溶液的浓度, mol/L; V_1 - 试样消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; V_0 - 空白消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; m- 所称试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 熔融温度时间选择

准确称取水淬渣试样 0.6000g 于装 6g NaOH 银坩埚中混匀。按照以下 5 种方法对样品进行溶解。方法 1: 将银坩埚由低温升至高温 800℃ 后, 高温溶解 30min; 方法 2: 将银坩埚由低温升至高温 680℃ 后, 高温溶解 30min; 方法 3: 将银坩埚直接放至高温 680℃ 的马弗炉中溶解 30min; 方法 4: 将银坩埚由低温至高温 580℃, 后高温溶解 30min; 方法 5: 将银坩埚在高温 580℃ 的马弗炉中溶解 30min。

实验结果表明,试样直接在 680℃ 的马弗炉中熔融 30min,试样呈现亮红色,有较好的流动性;温度低时,样液不能完全流动混匀,呈现黑褐色;温度高时,样液近乎沸腾,易飞溅,并且损害银坩埚,坩埚有熔穿的风险,影响分析结果。因此,选择 680℃ 下熔融 30min 较为合适,试样可以完全熔解。

2.2 掩蔽剂的选择

锌粉车间渣样中 Fe_2O_3 、 SiO_2 含量较高,用 20% 的 KOH 调节溶液 pH 值时溶液会出现棕褐色至使终点难以判断,因此还需要除三乙醇胺外还需要加入其他掩蔽剂。L- 半胱氨酸盐酸盐是一种生物化学试剂,具有还原性、抗氧化和防止非酶褐变的作用。因此选择 L- 半胱氨酸盐酸盐为掩蔽剂。对已知标准值的水淬渣试样分别加入不同浓度的 L- 半胱氨酸盐酸盐进行结果对比。结果见表 1。

实验表明:试样在加入三乙醇胺后,加 5%L- 半胱氨酸盐酸盐 1.25mL 调节溶液为深棕色后,最终的测定值更接近于标准值。因此,用 EDTA 标准溶液滴氧化钙时 L- 半胱氨酸盐酸盐具有掩蔽作用,当浓度为 5% 加入量为 1.00mL 时能掩蔽杂质元素使滴定不受影响,为保证杂质含量的不确定可过量 1~2mL。

2.3 滴定指示剂的选择

准确移取溶液 25mL,分别用以下两种方案判断滴定终点。方案 1:加 10mL 三乙醇胺 (1.1.5),40mL 的 KOH (1.1.7),10mL 酒石酸 (1.1.8) 和 10mL 硫代乙醇酸 (1.1.9),加入钙黄绿素指示剂 (1.1.10),用 EDTA 标准溶液滴定至荧光消失为终点;方案 2:加 10mL 三乙醇胺 (1.1.5),5%L- 半胱氨酸盐酸盐调节溶液为棕

色,并过量 1~2mL;用 20%KOH 调节溶液为无色后过量 10mL,加入钙指示剂 (1.1.4),用 EDTA 滴定至溶液至淡蓝色为终点。表 2 是用两种已知结果的样品分别用两种不同指示剂时的测定值。

实验表明:方案 1 中用钙黄绿素和百里香酚酞的混合指示剂时绿色荧光难以辨别,突跃点难以判定;且硫代乙醇酸为有机毒物,有刺激性气味,存在安全隐患。方案 2 中滴定时有较为灵敏的突跃点,有利于提高分析结果的准确性。表 2 中两种样品的测定值表明用钙指示剂时结果更接近于标准值。因此,选择方案 2 来中钙指示剂作为本次实验的指示剂较为合适。

2.4 精密度

取 6 个锌粉车间不同含量的渣样试样,按照实验方法分别进行 7 次精密度分析,结果见表 3。表 3 结果说明,该实验条件下分析结果精密度较好,试样分解完全。

2.5 准确度

目前,没有锌粉车间渣样的标准物质,本次方法用其他冶炼厂化验室和本化验室对比分析误差为 0.04% 的水淬渣 (SCZ001) 和分析误差为 0.07% 的探渣样 (TZY001) 作为标准物质进行试验。按照实验方法,分别取 7 份标准物质进行准确度分析,试验结果见表 4。表 4 结果说明,标准物质的分析结果偏差小,有较好的准确度。

参考文献:

- [1] 郭振坤,武建军,等.复配 CaO 对焦炭灰熔融性的影响研究[J].应用化工,2019,48(12):2830-2834,2842.
- [2] 林培喜,李海煊,揭永文.盐酸直溶法测定石灰石中氧化钙、氧化镁的含量[J].茂名学院学报,2005,15(6):1-3,7.

表 1 掩蔽剂用量确定

	L- 半胱氨酸盐酸盐 5% 加入量 (mL)					
	0.2	0.5	1.00	1.25	1.5	2.00
溶液状态	淡黄色	亮黄	棕色	深棕色	深棕色	深棕色
测定值 (%)	29.07	28.06	26.46	26.81	26.46	26.79
	29.19	28.23	26.76	26.88	26.71	26.66
	28.97	28.46	26.64	26.56	26.55	26.49

表 2 两种指示剂对比实验

样品名称	标准值 %	钙黄绿素指示剂		钙指示剂	
		测定值 %		测定值 %	
水淬渣 001	26.76	26.24		26.55	
		26.56		26.85	
		26.19		26.49	
探渣样 001	30.42	30.95		30.56	
		30.78		30.31	
		30.89		30.44	

表 3 精密度实验结果

试样名称	实验次数 n=7							平均值	RSD
探渣样 1#	18.14	18.46	17.69	18.32	17.95	18.25	18.33	18.02	0.019
探渣样 2#	31.86	32.56	32.45	33.00	32.51	32.41	32.05	32.40	0.018
干渣 1#	13.44	13.50	13.60	13.37	13.81	13.29	13.67	13.52	0.013
干渣 2#	22.69	22.80	22.90	22.71	22.88	22.79	22.00	22.68	0.014
水淬渣 1#	13.68	14.00	13.47	13.55	13.78	13.74	13.49	13.67	0.014
水淬渣 2#	31.69	31.14	31.86	31.79	32.00	31.74	32.35	31.80	0.011

表 4 标准物质准确度实验结果

试样名称	实验次数 n=7							平均值	真实值	RSD
SCZ001	26.85	26.32	26.14	27.00	26.55	26.88	26.49	26.60	26.76	0.012
TZY001	29.76	30.66	30.56	30.44	29.98	30.79	30.43	30.37	30.42	0.010