

锌电解液中痕量钴和镉的同时在线分析^①

耿柳弟 徐金华 黄家林 谭爱民 陈秋影 张志军

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要 用自行研制的新型在线吸光光度分析仪, 对锌净化液中痕量钴和镉进行同时在线分析, 在 60 s 内自动完成调空白、采样进样、读数、标准校正及打印结果, 采样频率 60 个/h。钴在 0.1~8 mg/L 之间, 镉在 0.05~4 mg/L 之间符合朗伯比尔定律。该法已应用于锌净化液中痕量钴和镉的同时测定, 结果令人满意。

关键词 同时在线分析 钴 镉 锌净化液

在锌的湿法冶金中, 电解前的净化液是一个含有多种杂质元素的复杂体系, 在电解前必须要将各种杂质降至允许含量。钴和镉是净化液中要求严格控制元素^[1], 其含量需要及时准确地监测。由于锌净化液中锌的含量高达 170 g/L, 而钴镉的含量又要求控制在 1 mg/L 以下, 这给分析带来很大的难度。现行的分析方法操作复杂且费时, 不能及时指导生产。

本研究利用新研制的在线吸光光度分析仪, 实现了锌净化液中钴和镉的同时在线分析, 这种仪器采用单片计算机控制, 能在多个波长下同时监测多个流通池中试液吸光度的变化, 它对实现多种组份同时分析、消除干扰及提高测定的准确度具有较大的优越性。实验证明, 本法分析速度快(60 个试样/h), 仪器简单, 能全自动操作, 并且可自动显示、打印结果, 用于锌净化液中痕量钴和镉的同时测定, 结果令人满意。本法可在生产现场随时快速测定, 实现生产过程中钴和镉的同时在线分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钴标准溶液: 称取 0.1000 g 高纯钴配成含钴 0.1 g/L 的贮备溶液, 使用时逐级稀释至所需浓度。镉标准溶液: 称取光谱纯的氧化镉 0.5717 g, 配成含镉 1 g/L 的贮备液, 使用时逐级稀释。新 Co 试剂(5-Cl-PADAB) 溶液为 0.01% 水溶液。混合液为 10% KI-1% 抗坏血酸-4.5% 硫酸钠-3% 阿拉伯胶-0.2% 硫脲溶液。硫酸锌溶液: 称取基准氧化锌 186.8 g, 加入 120.4 mL 浓硫酸, 配成含硫酸锌 150 g/L 的溶液。试剂为分析纯。

实验仪器为自制新型在线吸光光度分析仪和 LE-1010 型流动注射分析仪。

1.2 流路及实验方法

采用的流路如附图。

试液注入到测钴和测镉的流路中, 使其与各自的试剂反应并流至各自的流通池, 在计算机控制下, 同时检测流通池 D_1 和 D_2 中溶液吸光度的变化, 计算峰面积, 最后根据峰面积求出试液中钴和镉的含量。

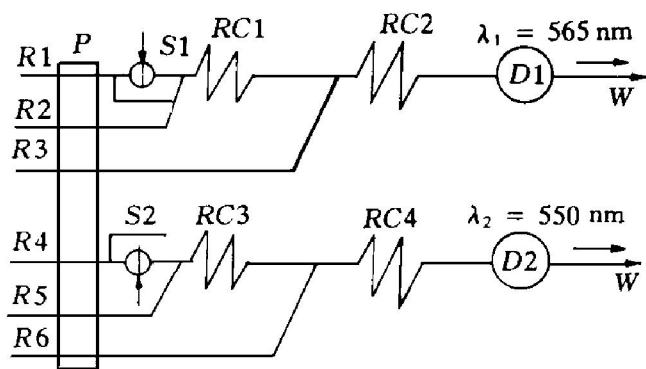
2 结果与讨论

2.1 流路参数的选择

① 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-04-01; 修回日期: 1995-07-04

耿柳弟, 男, 35 岁, 工程师, 硕士



附图 同时测定钴镉的流路示意图

R1~ R6 为试剂, 依次是 3% NaAc, 0.01% 5-Cl-PADAB, 4% H₂SO₄, 10% KI+ 1% 抗坏血酸+ 4.5% Na₂SO₄+ 0.3% 阿拉伯胶 + 0.2% 硫脲 (pH = 5), 0.008% 乙基紫, 0.778 mol/L HCl; S₁~ S₂ 为试样 (进样体积均为 40 μL); RC1~ RC4 为反应管道 (内径均为 0.5 mm, 长度依次为 180、70、200、80 cm), D₁~ D₂ 分别为钴镉的流通池 (光程为 1 cm); W - 废液; P - 蠕动泵

(1) 流速: 由于试样含锌量相当高, 流速太快, 不易混合均匀, 导致灵敏度降低; 流速太慢, 使得采样次数减少, 经实验选择测定钴和镉的流速均为 2.4 mL/min。

(2) 反应管长及留存时间: 实验表明, 反应管 RC1 的长度小于 170 cm 时, 虽可提高灵敏度; 但一方面由于试剂带未混合均匀而导致基线不稳; 另一方面当含量大于 3 mg/L 时, 由于试剂无法均匀分散到试样带中而产生双峰现象。而 RC1 的长度大于 220 cm 时, 随着分散度增大峰形变宽, 进而导致灵敏度的降低和采样频率的减少。RC2 是过剩乙基紫质子化的管路, 如果 RC2 太短, 不能保证过剩的乙基紫全部质子化, 导致灵敏度的降低; RC2 太长则分散度会随之增大, 同样可导致灵敏度的降低及采样频率的减少。实验结果表明反应管的长度在 60~ 90 cm 之间效果较佳。故测钴流路中, 选 RC1 长为 180 cm, RC2 为 70 cm, 留存时间为 21 s; 在测镉流路中, RC3 长为 200 cm, RC4 长为 80 cm, 留存时间为 24 s; 管道内径均为 0.5 mm。

(3) 采样体积: 实验的进样体积在 20~ 100 μL 内, 进样体积在 20~ 40 μL 内吸光度逐渐增大, 当大于 60 μL 时, 由于试样带过长而引

起双峰现象; 选 Cd 和 Co 的采样体积均为 40 μL。

2.2 显色条件的选择

根据正交试验表 L₉(3⁴) 选取了影响 Co(II)-5-Cl-PADAB-H₂SO₄ 体系及 Cd(II)-Ev-阿拉伯胶体系的几个主要因素和不同水平进行正交试验, 结果表明, 在测钴体系中, 以选择 5-Cl-PADAB 的浓度为 0.01%、NaAc 的浓度为 3%、H₂SO₄ 的浓度为 4% 较合适; 在测镉体系中, 以选择 KI 的浓度为 10%、抗坏血酸的浓度为 1%、Na₂SO₄ 的浓度为 4.5%、阿拉伯胶的浓度为 0.3%、乙基紫的浓度为 0.008%、盐酸的浓度为 0.78 mol/L 较为合适。

2.3 工作曲线

在本文选定的条件下, 以含锌 150 g/L 溶液作为基体配制一系列钴、镉的标准溶液进行实验, 镉在 0.05~ 4 mg/L 之间, 钴在 0.1~ 8 mg/L 之间符合朗伯比尔定律; 吸光度与浓度的回归方程分别为: $Y_{Cd} = 0.042 + 0.129X$, $Y_{Co} = 0.065 + 0.0576X$, 其相关系数分别为 0.9989 和 0.9992。

2.4 锌净化液中共存离子的影响

2.4.1 锌含量及 pH 值变化对测定的影响

一般锌净化液中锌含量在 120~ 170 g/L 之间。本文在选定的测定条件下, 以含锌 150 g/L 作为基体配制含镉和钴的标准溶液, 分别测定了在不同锌含量和不同 pH 值下含镉 2 mg/L 和钴 2 mg/L 的溶液, 结果见表 1。

2.4.2 其它共存离子的影响

表 1 锌含量及 pH 值变化对测定 Cd 和 Co 的影响

C(Zn) [*] /g·L ⁻¹	Cd 测定值 /mg·L ⁻¹	Co 测定值 /mg·L ⁻¹	pH ^{**}	Cd 测定值 /mg·L ⁻¹	Co 测定值 /mg·L ⁻¹
120	1.88	2.11	1	1.94	1.97
130	1.93	1.96	2.2	2.01	2.02
140	1.96	2.04	3	2.03	2.00
160	2.05	1.94	4.5	2.04	1.98
170	2.13	1.87	6	2.06	1.96

* 锌浓度变化时, pH 固定为 3.0;

** 测 pH 变化时, 锌浓度固定为 150 g/L

以大于或等于锌净化液中的杂质含量数做干扰实验, 对于含锌 150 g/L 的 2 g/L 的镉标液的测定证明, 100 g/L 的 NO_3^- 、 Cl^- , 50 g/L 的 SO_4^{2-} , 5 g/L 的 Mn(II) , 1 g/L 的 Ca(II) , 100 mg/L 的 Ni(II) 、 Co(II) 、 Fe(II) 、 Fe(III) 、 As(III) 、 F , 70 mg/L 的 Si(IV) , 20 mg/L 的 Sb(III) 、 Ge(II) 均不干扰测定; 10 mg/L 的 Cu(II) 的干扰可在混合液中加入 0.2% 的硫脲来消除。对于含锌 150 g/L 的 2 mg/L 的钴标准溶液的测定证明, 200 g/mL 的 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} , 4 g/L 的 Mn(II) , 1 g/L 的 Ca(II) , 70 mg/L 的 Si(IV) , 50 mg/L 的 Cd(II) 、 Fe(II) 、 Fe(III) , 10 mg/L 的 Ni(II) 、 As(III) 、 Sb(III) 、 Ge(II) 、4 mg/L 的 Cu(II) 均不干扰测定。

2.5 样品测定

对不同的实际样品进行了同时测定, 并与常规亚硝基 R 盐光度法(测 Co) 及极谱法(测 Cd) 的测定值作了比较; 同时对锌净化液做回收实验, 结果见表 2 3。

表 2 实际样品测定

样品号	本法测定值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		常规法测定值	
	(n = 6)		$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
	Co	Cd	Co	Cd
1	0.31	0.40	0.27	0.41
2	0.51	0.66	0.47	0.72
3	0.65	0.15	0.66	0.12
4	0.23	0.33	0.21	0.31

表 3 回收实验

样品号	加标量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		测定值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		回收率/%	
	Co	Cd	Co	Cd	Co	Cd
1	1	1	1.26	1.37	95	97
3	2	2	2.52	2.27	93.5	106

参考文献

- 1 罗庆文编. 有色冶金概论. 北京: 冶金工业出版社, 1986.
- 2 李万春, 符斌. 分析试验室. 1990, 9(3), 5—7.
- 3 李万春, 符斌. 痕量分析. 1989, 5(4) 55—59.

ON-LINE SIMULTANEOUS ANALYSIS OF TRACE COBALT AND CADMIUM IN PURIFIED SOLUTION OF ZINC HYDROMETALLURGY

Geng Liudi, Xu Jinhua, Huang Jialin, Tan Aimin, Chen Qiuying, Zhang Zhijun
Department of Chemistry, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT A new method for the on-line simultaneous analysis of trace cobalt and cadmium in the purified solution of zinc hydrometallurgy has been studied by the aid of the self-designed on-line photometric analyzer. The analysis process including zeroing, sample loading and injecting, data reading, standard calibration, measurement of absorbance and results printing can be completed in less than 60s. The sampling frequency is 60 samples per hour. Beer's law is obeyed in the range of 0.1~8 g/mL for determining Co and 0.05~4 g/mL for determining Cd respectively. The method proposed has been applied to the simultaneous determination of cobalt and cadmium in zinc sulphate solutions of the purification process at Zhuzhou smelter. The results are satisfactory.

Key words simultaneous on-line analysis cobalt cadmium purified solution of zinc hydrometallurgy

(编辑 吴家泉)