

引文格式:李莹莹,俞晓峰,韩乃旭,等. 光度滴定在线分析系统测定锌电解液中硫酸及锌离子含量[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(5): 60-67.

LI Yingying, YU Xiaofeng, HAN Naixu, et al. Determination of sulfuric acid and zinc ion content in zinc electrolyte by photometric titration on-line analysis system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 60-67.

光度滴定在线分析系统测定锌电解液中硫酸及锌离子含量

李莹莹¹, 俞晓峰¹, 韩乃旭¹, 李鹰¹, 李剑¹, 韩占华², 王庆祥¹

(1. 杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 311300;

2. 内蒙古包钢钢管有限公司, 内蒙古 包头 014030)

[摘要] 锌电解液中硫酸和锌离子含量直接影响到锌的纯度及产品质量, 目前电解液中硫酸和锌离子含量的检测均依赖于离线检测, 自动化程度较低, 联合测定装置的研究应用较少。本文对光度滴定在线检测系统进行了介绍, 并通过优化检测参数, 利用吸光度突变对硫酸和锌离子含量进行测定。在取样速度为 30 mL/min、取液后等待时间 2 s 的条件下, 可保证样品取样精度; 锌离子测定采用 EDTA 络合滴定, 以二甲酚橙作为指示剂, 用量为 0.2 mL, 六次甲基四胺缓冲溶液用量为 50 mL, 在 525 nm 波长下对锌离子测定; 硫酸测定采用酸碱滴定, 以甲基红-次甲基蓝指示剂, 用量为 0.2 mL, 控制在 420 nm 波长下测定, 通过指示剂颜色变化判定滴定终点。试验结果表明, 以优化后的试验条件运行, 利用光度传感器采集信号, 根据吸光度突变判定滴定终点方法可行, 试验中分别对标准样品进行稳定性测试, 实际值与认定值基本相符, 表明装置及方法准确可靠, 按照方法进行实际样品精密度 ($n=7$) 及加标回收率测试, 并对比人工离线检测, 其精密度整体 RSD < 1.2%, 加标回收率分别为 98.4% ~ 101% 和 99.1% ~ 99.8%。使用 t 检验证明, 仪器测试结果与人工检测并无差异性, 该装置可实现自动化分析, 操作简单, 分析项目同时进行, 可满足在线连续生产检测需求。

[关键词] 电镀锌溶液; 硫酸测定; 锌离子测定; 在线滴定分析系统; 光度滴定; 酸碱滴定; 自动化分析

[中图分类号] TF03; TF813 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0060-08

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.009

锌电解液的主要成分为硫酸锌、硫酸和水, 并含有微量金属离子^[1]。电解溶液中硫酸和锌离子含量直接影响到锌的纯度及产品质量^[2], 目前电解液中各参数的检测主要依赖于离线检测, 虽精确程度较高, 但具有一定的滞后性, 测试结果只能代表瞬时变化, 无法实时反映整个生产工艺变化情况^[3]。因此实时监测电镀锌溶液中硫酸和锌离子含量, 对于电镀锌生产工艺控制有着极其重要的意

义。随着信息技术的发展, 可利用智能制造集成系统及设备监控技术, 减少生产线上人工的干预, 准确及时采集生产数据, 提高生产可控性, 满足电镀锌高速、连续化生产的要求。

电镀锌生产工艺中硫酸的测定方法常采用酸碱滴定法^[3], 利用氢氧化钠进行酸度的滴定; 而锌离子的测定方法较多, 石镇泰等^[4]及严煜等^[5]对锌离子含量测定分别采用了 X 射线荧光光谱及电感耦合等离子体光谱仪, 虽精确度较高, 但容易受到光谱干扰影响数据准确度, 且无法进行酸度测定。电镀锌溶液中锌离子检测通常采用 EDTA 络合滴定^[6-7], 以二甲酚橙作为指示剂, 根据 EDTA、二甲

[收稿日期] 2024-01-20

[第一作者] 李莹莹, 硕士, 工程师, 主要从事理化分析、无机前处理及光谱质谱分析方面的工作。

[基金项目] 浙江省尖兵领雁计划(2022C03162)。

酚橙与锌离子间的络合系数的高低,通过二甲酚橙颜色的变化判断出滴定终点。目前针对硫酸和锌含量同时测定的仪器相关研究较为有限,华犇等^[8]针对电镀锌溶液中锌离子和硫酸联合测定装置进行研究,通过不断加入氢氧化钠利用电位变化进行判断,且需要预先加入一定体积氢氧化钠,针对在线浓度实时变化的样品,无法估算溶液浓度,使得加入体积无法准确测定,同时也无法规避溶液中其他离子的干扰,测定项目逐一分析,无法很好满足生产线在线自动检测要求。施振岩^[2]从电位法角度对在线检测装置进行研究,但其使用的电极易损坏且需要经常维护,可能会增加在线检测成本。

鉴于此,本文主要从解决目前电镀锌行业仪器自动化程度低,检测时效性差等问题出发,应用在线分析系统,采用酸碱滴定及络合滴定法,以不同波长的灯源为指示光源,根据溶液中电压的变化反映出吸光度的变化,利用吸光度的骤变实现对硫酸及锌离子含量测定。通过优化试验条件及仪器运行参数,可实现锌离子及硫酸含量同时分析,该方法在一定程度上可避免光谱干扰及基体影响,同时减少人工操作引入误差,控制滴定步长以提高测试精确度,且不受样品浓度变化限制,自动运行实现样品实时监测,极大提升样品检测时效性,通过方法验证及实际样品测试,可对湿法炼锌过程液中硫酸和锌离子进行准确测定,该系统可完全应用于生产线进行实时监测,较好满足电镀锌高速、连续化生产的要求,实现自动化分析。

1 光度滴定在线分析系统

1.1 光度滴定在线分析系统介绍

在线滴定自动化分析系统是针对目前企业对于监控生产过程变化调整工艺参数需求研发的分析系统,其基于光度滴定及电位滴定原理及分析技术,研发并设计了远距离循环取样装置、定量试剂加入模块、自动滴定分析模块、自动清洗排废模块,在循环取样保证实时取样的同时实现样品分流,进入各自分析单元,实现同步分析,可进行光度滴定法及比色法分析,模拟人眼机器视觉识别终点,将溶液颜色变化转变为精确数字量输出,图形化数据实时监控自动上传,警示灯反映实时状态,多点位实时监控,目前在化工、稀土、电镀等领域已投入实际应用。

1.2 光度滴定在线分析系统分析过程

光度在线滴定分析系统分析过程如下:①方法配置,根据实际的分析需求,配置相关试剂及方法参数,包括取样体积、稀释体积,滴定体积及滴定停止等条件;②取样及稀释,启动滴定分析系统,通过蠕动泵带动样品传输循环,通过样品分流实现不同项目同时测定,对样品进行稀释,管路中存留的样品或试剂部分通过清洗注射器后吸取纯水进行排出,然后根据方法流程设定依次自动加入相关试剂及指示剂;③滴定,由注射泵抽取一定体积滴定标液(根据样品浓度范围确定),以一定的速率加入滴定杯中,根据吸光度突变识别滴定终点;④排废及清洗,滴定完成后,滴定杯中的液体通过蠕动泵排至废液桶,注射泵抽取纯水(往复多次)至滴定杯,搅拌清洗完成排至废液桶中。每一步骤完成后均会对相关器件及管路进行清洗,以防止影响后续分析。

2 试验介绍

2.1 试验仪器及试剂

2.1.1 仪器及工作条件

SUPEC 5500 型在线滴定分析仪(杭州谱育科技发展有限公司); Milli-Q 超纯水处理系统(默克化工技术(上海)有限公司); BSA124 型电子天平(德国 Sartorius 科学仪器有限公司)。

2.1.2 试验试剂

试验用到的试剂:氢氧化钠标准溶液(0.999 7 mol/L,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、乙二胺四乙酸二钠标准滴定分析液(0.199 6 mol/L,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、氟化钠(分析纯,南京化学试剂股份有限公司)和抗坏血酸(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、过氧化氢(优级纯,永华化学股份有限公司)及六次甲基四胺(分析纯,西陇科学股份有限公司)、硫脲(分析纯,西陇科学股份有限公司)。

试验用到的指示剂:甲基红-次甲基蓝和二甲酚橙,均来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

试验用到的标准溶液:锌离子标准溶液(10 mg/mL,广州和为医药科技有限公司);硫酸标准溶液(1/2 H₂SO₄ 2.040 mol/L,广州和为医药科技有限公司)。

2.2 试验样品

样品取自某有色金属生产公司电镀锌溶液,样

品保存于聚乙烯瓶中。

2.3 试验方法

2.3.1 硫酸含量测定

取样 1 mL 于滴定杯中,加入 50 mL 纯水,加入 1 mL 过氧化氢(V:V=1:1)溶液,0.2 mL 甲基红-次甲基蓝指示剂,使用 0.999 7 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由淡红色变为绿色,即为滴定终点。

同时取上述样品,以同样试验方法进行人工手动滴定。

2.3.2 锌离子含量测定

取样 2 mL 于滴定杯中,加入 25 mL 纯水,依次加入 10 mL 氟化钠(40 g/L)溶液,10 mL 饱和硫脲溶液,10 mL 抗坏血酸(50 g/L)溶液后,加入 0.2 mL 二甲酚橙指示剂,加入 50 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(pH=5~6),使用 0.199 6 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由淡紫色变为淡黄色,即为滴定终点。

同时取上述样品,以同样试验方法进行人工手动滴定。

2.4 试验原理

锌离子采用络合滴定法进行,在 pH=5.5 条件下,二甲酚橙与试样中的锌离子形成比较稳定的紫红色配合离子,使溶液呈现紫红色,采用 EDTA-2Na 标准溶液滴定时,EDTA 能与 Zn^{2+} 形成更稳定的无色离子,将指示剂变为游离态,使得溶液变为亮黄色^[9]。锌离子浓度计算方法见式(1)。

$$\rho_{Zn} = \frac{C_1 V_1 65.38}{V_2} \quad (1)$$

式中: ρ_{Zn} 为锌离子浓度,g/L; C_1 为乙二胺四乙酸二钠标准滴定分析液浓度,mol/L; V_1 为乙二胺四乙酸二钠标准滴定分析液消耗体积,mL; V_2 为取样体积,mL;65.38为锌的摩尔质量,g/mol。

硫酸采用酸碱滴定法进行,以甲基红-次甲基蓝为指示剂,在氢离子和氢氧根离子的作用下,引起结构变化,使溶液呈现不同的颜色。根据指示剂在酸性条件下呈紫色,在碱性条件下呈绿色的颜色变化^[10],指示滴定终点。硫酸浓度计算方法见式(2)。

$$\rho_{H_2SO_4} = \frac{C_1 V_1 49.04}{V_2}$$

式中: $\rho_{H_2SO_4}$ 为硫酸浓度,g/L; C_1 为氢氧化钠标准滴定分析液浓度,mol/L; V_1 为氢氧化钠标准滴定分析液消耗体积,mL; V_2 为取样体积,mL;49.04为1/2硫酸的摩尔质量,g/mol。

2.5 数据分析

采用夏皮洛-威尔克检验方法(Shapiro-Wilk)进行正态性检验,当 p 值小于显著性水平(通常 0.05),可拒绝原假设,在此基础上,使用学生 t 检验(Student's t -test)方法衡量两变量间的相互依赖程度,以此比较不同分析方式对结果产生的差异性。本研究中使用的所有统计检验的显著性水平均设置为 5%,除非另有说明,否则所有呈现的相关性均应假定显著性。

3 结果与讨论

3.1 光度滴定在线分析系统关键参数优化

3.1.1 测定波长的选择

光度滴定是根据滴定溶液在滴定过程中光度发生改变,形成突变点,依赖于滴定前后电压值来反映滴定终点^[11]。在此过程中,对于光颜色及光波长的选择尤为重要,如若波长选择不合适,会导致仪器测定灵敏度降低且稳定性较差。为此根据溶液指示剂变色后的颜色进行波长选择,通过使用不同波长的光源测定溶液变色前后的电压差值来进行最佳波长的选择。不同波长终点前后电位差值见表 1,可看出,硫酸吸收波长为 420 nm 时电位差值最大,吸收强度最高,故试验中硫酸含量测定波长为 420 nm;锌离子含量测定波长为 525 nm 时,吸光度响应值最好,故试验选择 525 nm 作为最终的吸收波长。

表 1 不同波长滴定终点前后对应的电位差值

Table 1 The corresponding potential difference values before and after the end point of titration at different wavelengths

分析波长/nm	锌离子电位差/mv	硫酸电位差/mv
390	0.336	0.180
420	0.492	0.278
450	0.068	0.041
525	0.555	0.266
590	0.392	0.091
660	0.028	0.003

3.1.2 仪器参数优化

对于在线自动化分析系统,整体处理单元在对实际样品进行分析时,需要对取样泵泵速进行优化调整,因为泵速过快过慢都会对取样效果产生影响,为此,也就需要调整适配注射器取样后的等待时间,

以保证样品传输最佳效率。由蠕动泵带动样品不断分流循环,注射泵取样速度一般为 50 mL/min,不设取液后等待时间。由于样品中硫酸含量较高,样品黏度较大,以默认参数运行,会导致取样不完全,影响测定结果。为此,对取液速度、取样后等待时间和取样方式进行调整,提高取样精度,优化参数见表 2。经过验证发现,注射泵取液速度为 30 mL/min,取样后等待时间为 2 s,采用只取中间段进行分析的方式,可适合试验所需取样体积。

表 2 仪器相关参数优化条件试验

Table 2 Instrument related parameter optimization condition experiment

取样速度/ (mL·min ⁻¹)	等待 时间/s	取样体积/mL				
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
50	0	0.852	0.796	0.837	0.799	0.854
50	2	0.913	0.904	0.917	0.926	0.945
30	1	0.958	0.969	0.973	0.968	0.976
30	2	0.998	0.997	0.995	0.996	0.997
20	2	0.996	0.998	0.997	0.998	0.996
30	2	1.997	1.998	1.997	1.996	1.997

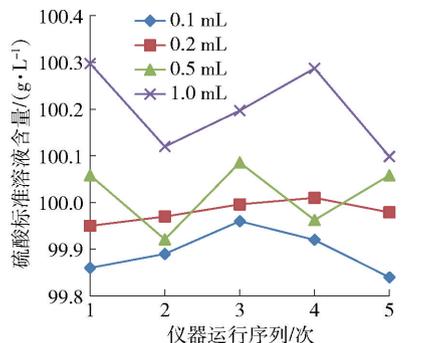
3.1.3 方法参数优化

在实际生产工艺中,电镀锌溶液中会混杂着铁、锰、铜等干扰元素,影响测定结果,为此,需要通过加入掩蔽剂掩蔽铁、铜等离子,保证数据的准确性。此外,为使指示剂更好显色,需要选择合适的指示剂用量及稳定溶液内的 pH 值所需的缓冲液用量,为此,以锌离子标准溶液(10 mg/mL)及硫酸标准溶液(99.96 g/L)为基准样品,用以确定最佳指示剂用量、缓冲液用量及滴定步长,从而实现试样的准确测试。

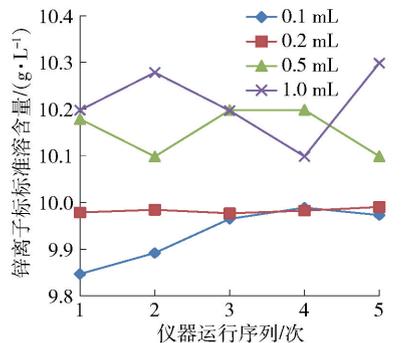
3.1.3.1 指示剂用量

对于光度滴定法来说,指示剂加入量对整个试验起着至关重要的作用,过多或是过少都会影响光度传感器的灵敏度^[12]。若指示剂量过少,则溶液颜色较浅,到达滴定终点时颜色突变不明显;若是指示剂用量较多,溶液颜色较深,影响溶液的透光率,影响滴定终点的判断。本试验针对二甲酚橙指示剂和甲基红-次甲基蓝指示剂的用量进行了考察,结果见图 1,两种滴定剂用量均分别为 0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL 和 1 mL。数据显示,硫酸和锌离子的测试结果中,指示剂 0.2 mL 的测试结果更准确,稳定性更

好,而 0.1 mL 颜色识别不太明显,而 0.5 和 1 mL 颜色较深影响了终点的判断,导致测试结果稳定性及准确度略差。



(a) 硫酸标准溶液(指示剂为甲基红-次甲基蓝)



(b) 锌离子标准溶液(指示剂为二甲酚橙)

图 1 硫酸和锌离子标准溶液在不同体积指示剂下的测试结果

Fig. 1 Test results of sulfuric acid and zinc ion standard solution under different volume indicators

3.1.3.2 缓冲溶液用量

为适应指示剂变色范围,溶液的 pH 值稳定较为重要,酸碱滴定突变较为明显,几乎不需要考虑溶液的 pH 值;二甲酚橙指示剂变色范围为 pH 值 5 ~ 6,为保证溶液中 pH 值稳定,缓冲溶液的作用不可或缺。

在 EDTA 与锌离子发生络合反应过程中,溶液中 H⁺ 的量不断增多,若缓冲溶液的量不足,无法稳定溶液中的 pH 值,从而影响到指示剂变色,导致终点判断存在问题,若缓冲溶液用量过多则会造成本浪费且增加废液处理成本。因此,以锌离子标准溶液(10g/L)为基准样品,进行缓冲溶液用量的确定。由于缓冲溶液在 30 mL 以内溶液 pH 值仍不足满足指示剂变色范围,故不进行比较。图 2 表明,缓冲液体积为 35 mL 和 40 mL 测试结果并不稳定,而在 50 mL 和 60 mL 缓冲溶液条件下,锌离子标准溶

液测定浓度分别为 9.983 g/L 和 9.979 g/L, 测试结果较为稳定, 故选择缓冲溶液用量为 50 mL。

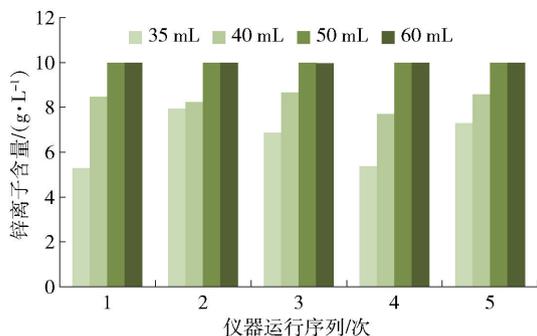


图2 锌离子在不同体积缓冲溶液中测试结果

Fig. 2 Test results of zinc ions in different volume buffer solutions

3.1.3.3 滴定步长

滴定步长指的是滴定剂每一次滴定的单滴体积^[13]。由于光度滴定法依赖于吸光度的变化来进行终点确定, 滴定步长过大或过小, 均会影响终点识别, 需根据具体情况进行优化。常规的滴定步长为 0.025 mL 即可满足硫酸测定需求; 但随着滴定剂的逐滴加入, 锌离子溶液的吸光度变化较小, 影响仪器对滴定终点的识别, 为增大吸光度变化, 可将滴定剂浓度增大或更改滴定步长, 但增大滴定剂浓度可能

会导致数据偏差较大, 故将滴定步长增加至 0.04 mL 和 0.055 mL 进行试验, 结果见表 3。增大滴定步长可以实现增大吸光度变化, 从数据稳定性及准确性角度出发, 滴定步长为 0.04 mL 能够准确判别滴定终点, 而滴定步长为 0.055 mL 可能导致测试结果偏高, 故将滴定步长确定为 0.04 mL。

表3 不同滴定步长滴定终点前后吸光度变化值

Table 3 Absorbance changes before and after the end point of titration with different titration steps

测定项目	滴定步长	滴定终点吸光度变化值 (Abs)				
		1#	2#	3#	4#	5#
硫酸	0.025	0.117	0.146	0.096	0.105	0.108
	0.025	0.008	0.007	0.005	0.004	0.006
锌离子	0.040	0.018	0.020	0.015	0.017	0.016
	0.055	0.022	0.021	0.024	0.021	0.023

3.2 分析方法技术评价

3.2.1 精密度及准确度验证

分别采用标准样品和实际样品进行精密度和准确度验证, 将样品连续运行 7 次, 以测试结果评价测试精密度, 以标液结果评价准确度, 精密度整体 RSD < 1.2%, 准确度均在标准范围内, 具体测试结果见表 4。数据表明, 测试结果准确可靠。

表4 硫酸和锌离子含量精密度测试结果

Table 4 Sulfuric acid and zinc ion content precision test results

测定项目	标准值	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	均值	RSD%
硫酸标液	99.98	99.96	100.02	99.96	99.92	99.94	100.01	99.97	99.97	0.04
硫酸(样品)	—	167.37	164.86	163.89	163.98	165.05	165.96	164.25	165.05	0.76
锌离子标液	10.00	9.98	9.97	10.01	9.96	10.01	9.98	9.94	9.98	0.26
锌离子(样品)	—	51.15	51.52	51.5	51.91	51.18	49.95	51.11	51.19	1.20

3.2.2 样品加标回收率验证

为进一步验证方法的准确性及可靠性, 针对样品溶液中硫酸和锌离子含量的测定分别进行低、中、高 3 个不同浓度的加标试验, 已知硫酸标准溶液浓度为 1/2 H₂SO₄ 2.040 mol/L, 锌离子标准溶液浓度为 10 mg/mL, 进行加标回收率测试, 结果见表 5。数据显示, 加标回收率分别为 98.4% ~ 101% 和 99.1% ~ 99.8%。

3.3 硫酸和锌含量在线检测准确性验证

在线滴定分析系统能够实现自动取样、传输及

表5 样品加标回收率测试结果

Table 5 Sample recovery rate test results

测定项目	取样体积/mL	标液体积/mL	加标量/ 10 ⁻³ N	测定量/ 10 ⁻³ N	加标回 收率/%
硫酸	1	0.85	0.87	2.56	101
		1.65	1.68	3.34	98.4
		2.45	2.50	4.15	98.6
锌离子	2	4.50	0.69	0.84	99.4
		9.80	1.51	1.65	99.1
		14.3	2.20	2.35	99.8

分析,为验证方法可行性、结果准确度及仪器运行稳定性,将上述锌电解液样品一分为二,一部分用于在线滴定系统全流程运行,一部分用于手动滴定,结果见表6。采用 t 检验方法检验二者间的系统差,硫酸和锌离子两种滴定方式数据并无显著差异性($t = -0.1094, p = 0.9147; t = -0.08955, p = 0.9301$),表明测试结果准确可靠。此外,在生产过程中样品浓度不断变化,为验证该分析系统能够较好的用于实际生产,在仪器在线取样的同时,由人工直接在同一时间取样现场分析,时间间隔为2 h,试验共进行7组,结果见表7。两种方式对于硫酸及锌离子的结果测定并无明显差异($t = -0.02119, p = 0.9834; t = -0.02641, p = 0.9794$),且准确度和稳定性较好,该系统可以完全代替人为操作实现自动化分析。

表6 实际样品测定对比结果

Table 6 Comparison of determination results of actual samples

测定序列	硫酸/(g·L ⁻¹)		锌离子/(g·L ⁻¹)	
	在线滴定	人工滴定	在线滴定	人工滴定
样品1	167.37	167.75	51.15	51.26
样品2	164.86	165.02	51.52	51.25
样品3	163.89	163.93	51.50	51.47
样品4	163.98	164.05	51.91	52.02
样品5	165.05	164.93	51.18	51.25
样品6	165.96	165.89	49.95	50.08
样品7	164.25	164.32	51.11	51.19
均值	165.05	165.13	51.19	51.22
RSD%	0.76	0.81	1.20	1.13

表7 实际样品在线测定对比结果

Table 7 Comparison results of on-line determination of actual samples

分析时间	硫酸/(g·L ⁻¹)			锌离子/(g·L ⁻¹)		
	在线滴定	人工滴定	相对偏差/%	在线滴定	人工滴定	相对偏差/%
06:00	175.03	175.47	0.25	45.52	45.17	0.77
08:00	162.75	162.01	0.46	49.28	49.47	0.38
10:00	158.39	158.22	0.11	48.74	49.12	0.77
12:00	165.67	165.98	0.19	47.82	47.34	1.01
14:00	169.52	168.95	0.34	52.55	52.89	0.64
16:00	179.81	180.01	0.11	50.79	50.01	1.56
18:00	182.57	181.79	0.43	46.37	46.77	0.86

4 结论

本文对光度滴定在线检测系统的分析过程及原理进行了介绍,并通过优化取样速度、等待时间等仪器参数和指示剂用量、缓冲液用量,滴定步长等方法参数,利用吸光度突变确定酸度和锌离子含量,该方法不仅提高了测试的精确性,也提高了分析的时效性,实现了快速自动检测酸度和锌离子含量。

1)在取样速度设定为30 mL/min、取液后等待时间2 s的条件下,可保证样品取样精度;锌离子含量的测定方法采用EDTA络合滴定,以二甲酚橙作为指示剂,用量为0.2 mL,六次甲基四胺缓冲溶液为50 mL,在525 nm波长下对锌离子测定;硫酸含量测定采用酸碱滴定,以甲基红-次甲基蓝指示剂,用量为0.2 mL,控制在420 nm波长下测定,通过指示剂颜色变化判定滴定终点。

2)通过对标准溶液分析及稳定性测试,重复性相对标准偏差为0.04%~1.20%,加标回收率为98.4%~101%,表明本研究方法测定酸度及锌离子重复性好,系统稳定,可靠性较高。

3)经过对比试验分析,在线检测系统与人工离线检测数据相比并无显著差异性。采用光度滴定在线检测系统不仅检测所需时间短、精确度高,还可实现自动化在线实时检测,稳定精确地控制生产工艺过程参数,最终实现高质量、高经济效益的目的,适用于电镀行业、稀土行业等系统化多点实时检测分析领域,具有较好的应用前景。

[参考文献]

- [1] 王彦军,谢刚,杨大锦,等. 锌电积液的密度研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(4): 31-32, 52.
WANG Yanjun, XIE Gang, YANG Dajin, et al. Study on the density of zinc sulfate electrolyte [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2006(4): 31-32, 52.
- [2] 杨龙. 溶剂萃取-传统湿法炼锌工艺联合处理氧化锌矿[J]. 中国有色冶金, 2007(4): 16-18, 62.
YANG Long. Solvent-extracting and traditional hydrometallurgy combined treatment to zinc oxide ore. [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2007(4): 16-18, 62.
- [3] 施振岩. 电位滴定法电镀液在线检测系统[J]. 中国测试, 2015, 41(9): 82-86.
SHI Zhenyan. Potentiometric plating solution online detection system with titration [J]. China Measurement & Test, 2015, 41(9): 82-86.
- [4] 石镇泰,牛艳红. X射线荧光光谱法测定锌精矿中7组分[J].

- 甘肃冶金, 2013, 35(6): 77-78, 99.
- SHI Zhentai, NIU Yanhong. X-ray fluorescence and zinc concentrate 7 component [J]. Gansu Metallurgy, 2013, 35(6): 77-78, 99.
- [5] 严煜, 韩乃旭, 卢水森, 等. 工业在线-电感耦合等离子体发射光谱法分析湿法冶炼硫酸锌溶液中铜镉钴铁[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 153-159.
- YAN Yu, HAN Naixu, LU Shuimiao, et al. Industrial on-line ICP-OES Analysis of copper, cadmium, cobalt and iron in hydrometallurgical zinc sulfate solution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 153-159.
- [6] 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 Helian, XU Fang, HUANG Haiping. Determination of copper and zinc in brass by EDTA complexometric titration [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(5): 70-73.
- [7] 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 Binbin, 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.
- [8] 华森, 朱子平. 电镀锌溶液中硫酸和锌离子浓度联合测定方法及测定装置: CN114965861A [P]. 2022-08-30.
- HUA Ben, ZHU Ziping. Combined determination method and determination device of sulfuric acid and zinc ion concentration in electroplating zinc solution: CN114965861A [P]. 2022-08-30.
- [9] 李红, 郭景玉. EDTA 滴定法测定工业循环冷却水锌离子方法研究[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(7): 3.
- LI Hong, GUO Jingyu. EDTA Titration Determination of Industrial Circulating Cooling Water Zinc Ions Method Research [J]. Total corrosion control, 2017, 31(7): 3.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业硫酸: GB/T 534—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standardization Administration of the People's Republic of China. Sulphuric acid for industrial: GB/T 534—2014 [S]. Beijing: Standards press of China, 2014.
- [11] 马立利, 丁奇, 许雯, 等. 光度滴定法在分析化学中的应用[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 97-102.
- MA Lili, DING Qi, XU Wen, et al. Application of photometric titration method in analytical chemistry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 97-102.
- [12] 王立芹, 邢伶, 王艳, 等. 电位滴定法测定对甲基苯磺酸中硫酸[J]. 化学分析计量, 2023, 32(3): 22-25.
- WANG Liqin, XING Ling, WANG Yan, et al. Determination of sulfuric acid in p-toluenesulfonic acid by potentiometric titration [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2023, 32(3): 22-25.
- [13] 杨孟智, 史军歌, 蔺玉贵, 等. 光度滴定法测定石油馏分与石油产品中碱性氮含量[J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(10): 100-104.
- YANG Mengzhi, SHI Junge, LIN Yugui, et al. Determination of basic nitrogen in petroleum distillates and petroleum products by photometric titration [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2022, 53(10): 100-104.

Determination of sulfuric acid and zinc ion content in zinc electrolyte by photometric titration on-line analysis system

LI Yingying¹, YU Xiaofeng¹, HAN Naixu¹, LI Ying¹, LI Jian¹, HAN Zhanhua², WANG Qingxiang¹

(1. Hangzhou Puyu Technology Development Co., Ltd., Hangzhou 311300, China;

2. Inner Mongolia Baogang Steel Pipe Co., Ltd., Baotou 014030, China)

Abstract: The content of sulfuric acid and zinc ion in zinc electrolyte directly affects the purity and product quality of zinc. At present, the detection of sulfuric acid and zinc ion content in electrolyte depends on offline detection, the degree of automation is low, and the research and application of combined determination device is less. In this paper, the photometric titration on-line analysis system is introduced, and the content of sulfuric acid and zinc ion is determined by optimizing the detection parameters and the absorbance mutation. Under the conditions of sampling speed of 30 mL/min and waiting time of 2 s after liquid extraction, the sampling accuracy of the sample can be guaranteed. Zinc ion was determined by EDTA complexometric titration, with xylenol orange as the indicator, the amount of 0.2 mL, the amount of hexamethylenetetramine buffer solution was 50 mL, and the zinc ion was determined at the wavelength of 525 nm. Sulfuric acid was determined by acid-base titration with methyl red-methylene blue indicator at a dosage of 0.2 mL, and the wavelength was controlled at 420 nm. The titration end point was determined by the color change of the indicator. The results showed that it was feasible to determine the

titration end point according to the absorbance mutation by using the photometric sensor to collect the signal under the optimized experimental conditions. The stability test of the standard sample was carried out in the experiment, and the actual value was basically consistent with the identified value, indicating that the device and method were accurate and reliable. According to the method, the precision of the actual sample ($n=7$) and the recovery rate of the standard addition were tested and compared with the manual off-line detection. The overall RSD of the precision was less than 1.2%, and the recovery rate of the standard addition was 98.4% ~ 101% and 99.1% ~ 99.8%, respectively. The t test proves that there is no difference between the instrument test results and the manual test. The device can realize automatic analysis, simple operation, and the analysis items are carried out at the same time, which can meet the needs of online continuous production detection.

Key words: electroplating zinc solution; determination of sulfuric acid; determination of zinc ion; on-line titration analysis system; photometric titration; acid-base titration; automation analysis

深化绿色低碳铝标准体系及评价流程 铝行业可持续发展未来可期

为促进绿电铝的消纳,推进铝行业以绿色低碳为底色和特征的高质量发展,中国有色金属工业协会和中国有色金属学会于6月27日发布了团体标准 T/CNIA 0245—2024《绿色低碳铝评价导则及追溯指南》,该标准于9月1日实施。为响应国家政策,满足行业要求以及适应市场需要,中国有色金属工业协会绿色产品评价中心(以下简称评价中心)依据该标准,完善了相关评价流程,制定了材料清单。目前,绿色低碳铝评价的全部准备工作已经就绪,自10月8日起,铝行业相关生产企业可向评价中心提交绿色低碳铝评价申请。

全国有色金属标准化技术委员会主任委员、评价中心主任马存真介绍,绿电铝和再生铝均具备鲜明的绿色低碳属性,促进二者的融合发展是中国铝工业绿色低碳发展的必由之路。根据该标准的定义,绿色低碳铝是指绿电铝原料与再生铝原料在熔铸环节结合而成的首个商业铝产品。绿色低碳铝相关标准的制定,厘清了绿色低碳铝的概念,解决了许多在市场中无法解决的问题。绿色低碳铝评价将优先聚焦市场需求迫切、外贸压力严峻、减排贡献突出、数据收集完整、产业链供应链带动明显的铝产品。

据中国有色金属工业协会统计,2023年,我国绿电铝理论产量超过1000万t、再生铝产量达到950万t,中国铝工业已具备了绿电铝和再生铝融合发展的良好基础和条件。开展绿色低碳铝评价,可为市场提供具备足够信誉背书的绿色低碳铝产品,满足国内相关应用领域迅速增长的绿色低碳铝需求。同时,也将为中国铝产品进军国际市场、应对绿色贸易壁垒提供充分依据,进一步增强中国铝产品在国际市场上的话语权和竞争力。

(资料来源:中国有色金属报)