基于 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定法的湿法炼锌溶液中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度测定

姚依玲[1]，彭晓华[2,3]，李建科[1]，刘维维[2,3]，杨栋松[1]，邹　维[2,3]，保佳懿[2,3]

（1.易门铜业有限公司，云南 玉溪　651199；
2.昆明冶金研究院有限公司，云南 昆明　650021；
3.有色金属强化冶金新技术全国重点实验室，云南 昆明　650021）

摘要：研究采用 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴法测定湿法炼锌氧压浸出液、中和后液和除铁后液中的Fe^{2+}/Fe^{3+}浓度。结果表明：该法在测定 10～20 g/L 高铁浓度样品时，相对误差可控制在 2%以内，相对标准偏差（RSD）小于 1%；对于 1 g/L 左右的低铁浓度样品，相对误差仍低于允许标准；加标试验回收率达100.1%，RSD 为0.32%。该法通过精准控制"钨蓝"指示终点，有效提升了终点判断的准确性；利用氨水分离铜离子等干扰元素，减少了其他金属离子对测定的影响。同时，采用清晰、简单的两步氧化还原程序：先将过剩的 Ti^{3+} 用空气氧化，避免钛离子干扰，使体系中仅剩下待测的 Fe^{2+}，再用重铬酸钾进行滴定，滴定终点以二苯胺磺酸钠作指示剂，溶液颜色由绿变为紫/蓝，颜色变化敏锐且稳定，有效降低了主观误差，从而实现了对复杂多金属溶液中Fe^{2+}/Fe^{3+}的快速、准确测定。该法特别适用于高含量铁体系，可为湿法炼锌工艺控制提供可靠分析手段。

关键词：湿法炼锌；铁；氧化还原滴定；重铬酸钾；三氯化钛；测定；分析

中图分类号：TF813；O652.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2026)02-0264-09

DOI：10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.017

湿法炼锌是通过水溶液中的化学反应从矿石中提取有价金属的重要工艺，目前全球 85%以上的金属锌由湿法炼锌工艺生产[1]。硫化锌精矿是锌冶炼的主要原料，而铁是硫化锌精矿中伴生的主要杂质元素之一，其质量分数通常为 3%～18%。因此，在锌冶炼过程中，实现杂质铁与主金属锌的分离是关键步骤。在湿法炼锌过程中，锌和铁都会被硫酸浸出而进入锌浸出液，即便是在锌焙砂中性浸出过程中几乎不溶解的铁酸锌，在热酸浸出时也会被硫酸溶解进入溶液。这些溶解进入溶液的杂质铁离子会对后续净化、电积等工序造成不利影响。以在锌电积过程为例，由于存在电位差异，新液中 Fe^{2+} 易在阳极被氧化为 Fe^{3+}，而 Fe^{3+} 易在阴极被还原为 Fe^{2+}，如此循环往复，使电流效率显著降低。由此可见，快速准确测定铁浓度非常重要，几乎贯穿整个生产流程：在浸出工序可控制锌、铁浸出率和除铁效率，保障锌浸出率、回收率与渣量；在净化工序可减少锌粉消耗，提高净化效率，保障净化渣价值；在电积工序可保障电流效率，降低电耗，确保阴极锌质量；从全流程来看，可降低综合成本，减少环境污染风险。综上，建立一种快速、准确、可靠的铁浓度（Fe^{2+} 和 Fe^{3+}）分析方法，并在此基础上严格工艺控制，是湿法炼锌企业实现高效、节能、优质、环保生产运行的有力支撑。

目前，针对铁离子的定量分析已有多种技术，根据其应用场景可大致分为仪器分析法和化学滴定法两大类，但这两类方法在湿法炼锌这一特定工业分析场景中均面临不同的挑战。以电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-OES）、原子吸收光谱（AAS）为代表的现代仪器方法具有灵敏度高、多元素同时检测的优势，已被提议用于建立湿法

收稿日期：2025-12-03；**修订日期**：2025-12-19

基金项目：云南省重大科技专项计划项目（202302AB080012）。

第一作者简介：姚依玲（1993—），女，本科，工程师，主要研究方向为冶金检验分析。

通信作者简介：刘维维（1985—），女，硕士，高级工程师，主要研究方向为有色金属冶炼过程污染控制。E-mail：3802802@163.com。

炼锌溶液杂质分析的行业标准。但这些方法通常依赖昂贵的大型设备，需要专业的操作人员，样品前处理及分析周期较长，难以满足生产现场对铁浓度（特别是价态）进行快速、在线反馈的需求[2]。此外，如催化动力学光度法等痕量检测技术，虽灵敏度极高，但往往受溶液中共存离子干扰严重，在组分复杂多变的冶金溶液中重现性不佳[3]。光度滴定（比色法）设备相对简单，但极易受 Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 等有色共存离子的严重干扰，终点难以识别[4-5]。新兴电位滴定法（自动滴定）终点判断客观，可在线分析，但仪器投资较高，且针对高酸、多离子共存的炼锌溶液，电极的稳定性和抗污染能力是关键制约因素[6]。近年来兴起的基于纳米材料（如碳量子点、金属有机框架）的光学与电化学传感器，在痕量、选择性检测方面展现出一定潜力，但其稳定性、批量制备的一致性，以及在强酸、高盐冶金介质中的长期耐受性仍是产业应用的巨大障碍[2,7]。氧化还原滴定法，尤其是经典的重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）滴定法，因其具有成本低廉、操作简便、准确度高等特点，长期以来在钢铁、矿石及冶金行业的铁含量分析中占据主导地位[8-10]。其基本原理是利用强氧化剂 $K_2Cr_2O_7$ 直接滴定溶液中的 Fe^{2+}，因此若要测定全铁（Fe^{2+} + Fe^{3+}）含量，必须预先将 Fe^{3+} 全部还原为 Fe^{2+}。传统的 $SnCl_2$ 还原-$K_2Cr_2O_7$ 滴定法存在明显不足，$SnCl_2$ 还原 Fe^{3+} 时终点（黄色褪去）不明显，过量 $SnCl_2$ 须用 $HgCl_2$ 氧化，易造成污染[11]。因此，当前湿法炼锌行业亟待研发一种能够精准区分与测定 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}、抗复杂基质干扰能力强、操作便捷高效且环境友好的专属分析方法。

试验提出了一种基于 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定分析方法，并对其进行优化后用于快速测定湿法炼锌溶液中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度。首先，建立了基于 $TiCl_3$ 还原与 $K_2Cr_2O_7$ 滴定的耦合分析新流程，选择性地将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，通过安全消除过量 Ti^{3+} 后滴定总 Fe^{2+} 并结合差减计算，实现 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 浓度的精确区分测定；其次，为解决高浓度铜离子的干扰问题，通过优化“钨蓝”指示终点控制及采用氨水分离铜离子等干扰元素，实现对复杂多金属溶液中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的快速、准确测定。

1 试验部分

1.1 化学试剂及仪器设备

试验用化学试剂见表 1。

试验仪器包括分析天平（可精确称量至 0.000 1 g），50 mL 滴定管，1 mL 移液管，100 mL 烧杯，100、1 000 mL 量筒，500 mL 洗瓶，500 mL 锥形瓶、磁力搅拌子、磁力搅拌器、滴定架及水浴锅。

表 1 试验用化学试剂

Table 1 Chemical reagents used in experiments

试剂名称	化学式	等级	生产厂家
重铬酸钾	$K_2Cr_2O_7$	GR	国药集团化学试剂有限公司
三氯化钛	$TiCl_3$	AR	国药集团化学试剂有限公司
二苯胺磺酸钠	$C_{12}H_{10}NNaO_3S$	AR	国药集团化学试剂有限公司
钨酸钠，二水	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H_2SO_4	AR	重庆川东化工（集团）有限公司
盐酸	HCl	AR	重庆川东化工（集团）有限公司
磷酸	H_3PO_4	AR	成都市科隆化学品有限公司
无水乙醇	C_2H_5OH	AR	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
五水合硫酸铜	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	AR	国药集团化学试剂有限公司
无砷锌粒	Zn	AR	国药集团化学试剂有限公司
铁标准溶液	Fe	AR	国药集团化学试剂有限公司

1.2 分析方法

在硫-磷混酸介质中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，以重铬酸钾溶液氧化还原滴定液体样品的铁离子浓度。规范性引用文件：1）量和单位参考国标《量和单位》（GB 3102）；2）化学试剂标准滴定溶液的配制参考国标《化学试剂标准滴定溶液的制备》（GB/T 601—2016）；3）化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备参考国标《化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备》（GB/T 603—2023）。分析方法主要涉及三氯化钛还原三价铁

离子的还原反应和重铬酸钾氧化亚铁离子的氧化反应，具体化学反应式如下[12-13]：

$$Ti^{3+}+Fe^{3+}+H_2O \longrightarrow TiO^{2+}+Fe^{2+}+2H^+ \quad (1)$$

$$6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O \quad (2)$$

1.3 试剂溶液配制

1)三氯化钛溶液配制：用量筒准确量取 25 mL 三氯化钛和 25 mL 浓盐酸并置于 100 mL 烧杯中混合，加入 10 g 无砷金属锌，待金属锌溶解完全后，将混合溶液倒入 100 mL 容量瓶并用去离子水定容，备用；

2)10%钨酸钠溶液配制：用电子天平准确称取 100 g 钨酸钠固体并置于 500 mL 烧杯中，用 600 mL去离子水溶搅拌溶解，然后倒入 1 000 mL 容量瓶中并用去离子水定容；

3)重铬酸钾溶液配制：用电子分析天平准确称取 1.755 9 g 重铬酸钾固体并置于 250 mL 烧杯中，用去离子水溶解，将溶液倒入 2 L 容量瓶并用去离子水定容，得到的滴定系数(α)为 1 的重铬酸钾溶液($K_2Cr_2O_7$ 浓度：0.002 985 mol/L)；

4)6.0 mol/L 盐酸溶液配制：用量筒准确量取 500 mL 浓盐酸和 500 mL 去离子水混合配制即可；

5)硫-磷混酸溶液配制：用量筒准确量取 150 mL浓硫酸稀释到 500 mL 去离子水中，待硫酸溶液冷却后，搅拌加入 150 mL 磷酸，去离子水定容至 1 000 mL；

6)二苯胺磺酸钠指示剂配制：用电子天平准确称取 0.5 g 二苯胺磺酸钠并置于 50 mL 烧杯中，用少许去离子水溶解，之后倒入 100 mL 容量瓶并用去离子水定容；

7)1%硫酸铜溶液配制：用电子天平称取 1 g 无水硫酸铜并置于 50 mL 烧杯中，用少许去离子水溶解，之后倒入 100 mL 容量瓶并用去离子水定容。

1.4 铁浓度滴定分析

1)Fe^{2+}浓度滴定步骤：(1)用移液管准确移取 1 mL待测液并置于 100 mL 烧杯中；(2)添加10 mL 硫磷混酸溶液；(3)添加 4～5 滴二苯胺磺酸钠指示剂；(4)用重铬酸钾溶液滴定至溶液由无色变为紫色(30 s 不褪色)为终点，所消耗重铬酸钾溶液体积为 V_1(mL)；(5)1 个样品平行滴定 3 次。

2)全 Fe(Fe^{2+} + Fe^{3+})浓度滴定步骤：(1)用移液管准确移取 1 mL 待测液并置于 500 mL 锥形瓶；(2)添加 15 mL 6.0 mol/L 盐酸溶液；(3)将盛有待测液的锥形瓶放入 60 ℃水浴锅中加热 1 min；(4)添加 10 mL 硫磷混酸溶液，然后冷却至室温；(5)若待测液中原本不含铜离子，可在此环节添加 1 滴 1%硫酸铜溶液，少量铜离子的存在能起到催化作用，促进后续补水过程中水中溶解氧对过量 $TiCl_3$ 的氧化，从而避免残余的 Ti^{3+} 在后续步骤中消耗 $K_2Cr_2O_7$ 试剂，确保滴定结果的准确性；(6)添加 2 mL 10%钨酸钠溶液；(7)边滴加三氯化钛溶液边手摇烧杯，直至烧杯中溶液呈现“钨蓝”色；(8)用去离子水冲洗杯壁一圈，补水至 200 mL 左右褪去“钨蓝”色，使溶液变为无色；(9)为避免 Fe^{2+} 被水中溶解氧氧化，褪去“钨蓝”色的溶液须在 1 min 内用重铬酸钾溶液进行滴定，以溶液由无色变为紫色(30 秒不褪色)为终点，所消耗重铬酸钾溶液体积为 V_2(mL)；(10)1 个样品平行滴定 3 次。

3)铁离子质量浓度的计算：

Fe^{2+}质量浓度计算公式：

$$\rho(Fe^{2+})=\alpha V_1 \quad (3)$$

全 Fe(Fe^{2+} + Fe^{3+})质量浓度计算公式：

$$\rho(TFe)=\alpha V_2 \quad (4)$$

Fe^{3+}质量浓度计算公式：

$$\rho(Fe^{3+})=\rho(TFe)-\rho(Fe^{2+}) \quad (5)$$

1.5 排除高浓度铜离子干扰

在全铁(Fe^{2+} + Fe^{3+})浓度的滴定分析中，对于待测样品中铜离子质量浓度超过 0.5 g/L 的情况，须在滴定前采用氨水分离法去除铜离子干扰，操作步骤如下：1)取适量待测液，加入几滴双氧水(H_2O_2)彻底氧化亚铁离子，然后在通风橱内边搅拌边缓慢滴加 15 mol/L 浓氨水，至溶液 pH 为 8～9，此时 Fe^{3+} 生成沉淀；2)继续加入过量浓氨水并充分搅拌，直至溶液变为稳定的深蓝色，确保所有铜离子转化为可溶性四氨合铜络离子 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$；3)用中速定量滤纸过滤，以 0.3 mol/L稀氨水洗涤原烧杯及沉淀 2～3 次，收集全部滤渣；4)用 6.0 mol/L 稀盐酸溶液将沉淀全部淋洗至原烧杯，然后加热至沉淀完全溶解；5)将溶液煮沸以驱尽过量过氧化氢，冷却后全部转移至锥形瓶；6)此溶液即为待滴定液，可直接用于 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_2$滴定流程测定铁浓度。

2 试验结果与讨论

2.1 湿法炼锌溶液中 Fe^{2+} 浓度分析

待测溶液样品由某湿法炼锌企业提供，样品来自氧压浸出、中和和除铁工序，共 10 个（1# ～10#）。按照上述试验步骤对 10 个溶液样品进行滴定，分析 Fe^{2+} 浓度，并与委托分析结果进行对比，结果见表 2。

表 2 Fe^{2+} 质量浓度测定结果对比分析

Table 2 Comparative analysis of detection results of Fe^{2+} concentration

样品编号	实验室分析值/（g·L^{-1}）	外委分析值/（g·L^{-1}）	平均值/（g·L^{-1}）	绝对误差/（g·L^{-1}）	相对误差/%	允许相对误差/%
1#	15.44	15.35	15.40	0.09	0.58	1.30
2#	15.81	15.77	15.79	0.04	0.25	1.27
3#	15.33	15.20	15.27	0.13	0.85	1.31
4#	14.92	14.75	14.84	0.17	1.15	1.35
5#	14.84	14.81	14.83	0.03	0.20	1.35
6#	14.52	14.61	14.57	0.09	0.62	1.37
7#	14.73	14.66	14.70	0.07	0.48	1.36
8#	＜0.5	＜0.5	—	—	—	—
9#	＜0.5	＜0.5	—	—	—	—
10#	＜0.5	＜0.5	—	—	—	—

注：允许相对误差 =［质量浓度区间对应的允许绝对误差/平均值］× 100%，铁质量浓度在 15～16 g/L 区间，允许绝对误差取 0.2 g/L；铁质量浓度在 1～2 g/L 区间，允许绝对误差取 0.1 g/L。

由表 2 看出：样品 1# ～7# 的 Fe^{2+} 质量浓度在 14.52～15.81 g/L 范围内，有具体的测定值；样品 8# ～10# 的 Fe^{2+} 质量浓度较低，均低于0.5 g/L，无法计算平均值、绝对误差和相对误差；1# ～7# 样品，绝对误差在 0.03～0.17 g/L之间，均小于允许绝对误差（0.2 g/L），绝对偏差较小，相对误差范围在 0.20%～1.15%之间，均低于允许相对误差（1.27%～1.37%），表明实验室分析 Fe^{2+} 质量浓度的精密度较高；1# ～3# 样品的 Fe^{2+} 质量浓度在 15～16 g/L 范围内，相对误差较小（0.25%～0.85%），精密度较高，样品 4# ～7# 的铁质量浓度在 14.52～14.92 g/L 范围内，相对误差稍高（0.20%～1.15%），但仍符合要求，这可能是由于质量浓度接近方法测定限时波动性略有增加，但整体控制良好。

对于样品 1# ～7#，实验室分析结果与外委分析结果的相对误差均小于允许相对误差，表明采用 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定分析 Fe^{2+} 质量浓度较高的溶液，其分析结果的准确度符合质量控制要求，结果可靠。

对 10 个溶液样品的 Fe^{2+} 质量浓度进行 10 次实验室重复分析，结果见表 3。可以看出：1# ～7# 的 Fe^{2+} 质量浓度在 14.57～15.80 g/L 范围内；标准偏差（SD）较小（0.09 g/L～0.11 g/L），说明滴定分析结果的离散度低，$TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定分析方法表现稳定；相对标准偏差（RSD）值均低于 1%，在0.58%～0.73%范围内，表明 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定分析方法的重复性耗、精密度高、数据可靠，符合化学分析的质量控制要求，适用于湿法炼锌溶液的 Fe^{2+} 质量浓度测定。

2.2 湿法炼锌溶液中全 Fe 浓度分析结果

按照上述试验步骤对某湿法炼锌企业提供的 10 个溶液样品进行滴定分析全 Fe 质量浓度，并与委托分析结果进行对比，结果见表 4。

表 3 Fe^{2+} 质量浓度测定的精密度分析

Table 3 Precision analysis of Fe^{2+} concentration determination

样品编号	实验室分析值/(g·L^{-1})										平均值/(g·L^{-1})	SD	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
1#	15.37	15.51	15.31	15.53	15.38	15.42	15.29	15.56	15.35	15.43	15.42	0.09	0.60
2#	15.67	15.81	15.89	15.75	15.62	15.86	15.95	15.73	15.79	15.88	15.80	0.10	0.66
3#	15.15	15.30	15.37	15.09	15.26	15.33	15.14	15.39	15.22	15.31	15.26	0.10	0.68
4#	14.70	14.87	14.96	14.68	14.83	14.77	14.92	14.99	14.74	14.86	14.83	0.11	0.73
5#	14.79	14.95	14.77	14.97	14.82	14.73	14.89	14.78	14.95	14.85	14.85	0.09	0.58
6#	14.46	14.67	14.58	14.72	14.46	14.58	14.67	14.39	14.54	14.61	14.57	0.11	0.73
7#	14.62	14.78	14.69	14.82	14.69	14.54	14.77	14.66	14.85	14.71	14.71	0.10	0.65
8#	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	—	—	—
9#	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	—	—	—
10#	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	＜0.5	—	—	—

注：SD=sqrt(Σ(x_i－平均值)^2/(n－1))，其中 n=10；RSD=(SD/平均值)×100%。

表 4 全 Fe 质量浓度测定的精密度分析

Table 4 Precision analysis of total Fe concentration determination

样品编号	实验室分析值/(g·L^{-1})	外委分析值/(g·L^{-1})	平均值/(g·L^{-1})	绝对误差/(g·L^{-1})	相对误差/%	允许相对误差/%
1#	15.94	15.91	15.93	0.03	0.19	1.26
2#	16.01	16.11	16.06	0.10	0.62	1.25
3#	15.83	15.60	15.72	0.23	1.46	1.27
4#	15.42	15.33	15.38	0.09	0.59	1.30
5#	15.41	15.21	15.31	0.20	1.31	1.31
6#	14.96	15.15	15.06	0.19	1.26	1.33
7#	15.08	15.20	15.14	0.12	0.79	1.32
8#	1.05	1.13	1.09	0.08	7.34	9.17
9#	0.99	1.02	1.01	0.03	2.99	9.95
10#	1.21	1.15	1.18	0.06	5.08	8.47

注：铁质量浓度在 15～16 g/L 区间，允许相对误差取 0.2 g/L；铁质量浓度在 1～2 g/L 区间，允许相对误差取 0.1 g/L。

由表 4 看出，10 个样品的分析结果相对误差均小于允许相对误差，说明实验室分析结果与外委分析结果具有良好的一致性，实验室数据的准确度符合既定质量控制要求。

对于高浓度组（样品 1#～7#，全 Fe 质量浓度～15 g/L），绝对误差范围在 0.03 g/L～0.23 g/L之间，绝对偏差的绝对值较小；相对误差范围在 0.19%～1.46%之间，均远低于允许相对误差（～1.3%），表现较优秀。因此，在高浓度下，即使绝对误差值相对较大（如 3# 的 0.23 g/L），其相对误差（1.46%）仍然很小，实验室分析显示出较高的分析精密度。

对于低浓度组（样品 8#～10#，全 Fe 质量浓度～1 g/L），绝对误差范围在 0.03～0.08 g/L 之间，绝对偏差的绝对值比高浓度组更小；相对误差范围在 2.99%～7.34%之间，虽然数值上远高于高浓度组，但同样全部低于允许相对误差（8.47%～9.95%）。在低浓度下，微小的绝对误差会被放大，导致相对误差显著升高，这是分析化学中的普遍现象。样品 9#（相对误差 2.99%）的结果最佳，而样品 8#（相对误差 7.34%）已接近允许上限。

实验室分析和外委分析 2 组数据的变化趋势基本一致，没有出现系统性偏差。高浓度组的精密度控制得较好，低浓度组的精密度在可接受范围内，但有优化空间。研究使用的 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定分析方法对于高浓度样品（～15 g/L）精密度高，相对误差较小，分析水平稳定，对于低浓度样品（～1 g/L），结果在允许范围内。说明实验室分析质量符合控制标准，结果可靠。

对这 10 个溶液样品的全 Fe 质量浓度进行 10 次实验室重复分析，结果见表 5。

表 5　精密度试验结果

Table 5　Precision experiment results

样品编号	实验室分析值/(g·L^{-1})										平均值/(g·L^{-1})	SD	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
1#	15.92	15.91	15.98	16.03	16.12	15.75	15.75	16.02	15.88	15.73	15.91	0.14	0.88
2#	15.93	16.17	16.08	15.97	16.21	15.89	16.17	16.16	16.01	16.21	16.08	0.12	0.75
3#	15.72	15.61	15.83	15.67	15.82	15.57	15.72	15.81	15.63	15.75	15.71	0.09	0.57
4#	15.26	15.37	15.51	15.57	15.25	15.41	15.49	15.54	15.31	15.22	15.39	0.13	0.84
5#	15.41	15.27	15.39	15.21	15.33	15.47	15.23	15.36	15.29	15.19	15.32	0.10	0.65
6#	15.07	14.91	15.20	15.04	14.89	15.18	15.07	14.92	15.15	15.01	15.04	0.10	0.66
7#	15.02	15.21	15.19	14.97	15.19	15.05	15.26	15.15	14.99	15.21	15.12	0.10	0.66
8#	1.05	1.13	1.09	0.99	1.15	1.08	1.11	1.04	1.12	1.05	1.08	0.05	4.63
9#	0.99	1.01	1.03	0.94	1.03	0.98	1.07	1.11	0.93	1.08	1.02	0.06	5.88
10#	1.22	1.15	1.09	1.26	1.12	1.19	1.24	1.17	1.10	1.16	1.17	0.06	5.13

注：SD 为标准偏差，SD=sqrt(Σ(x_i−平均值)^2/(n−1))，其中 n=10；相对标准偏差(RSD)：RSD=(SD/平均值)×100%。

对于高浓度样品(1#～7#，15～16 g/L)，SD 较小(0.09～0.14 g/L)，数据离散度低，RSD 均低于 1%(0.57%～0.88%)，精密度较高，表明在高浓度范围内 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定分析方法的重复性很好。对于低浓度样品(8#～10#，1.0～1.2 g/L)，SD 相对较小(0.05～0.06 g/L)，但相对于浓度水平来说较大，RSD 明显较高(4.63%～5.88%)，符合低浓度分析的特点。对于低浓度样品，绝对误差虽不大，但相对误差较大，主要因为浓度在接近其测定下限时，仪器固有误差、恒定背景干扰与主观判断误差共同被比例性放大的必然结果，这也从根本上决定了该方法的适用浓度范围。所有样品的精密度控制良好，高浓度样品的精密度优于低浓度样品，这与分析化学的普遍规律一致。RSD 的变化趋势与浓度水平密切相关，浓度越低，RSD 越高。

2.3　误差控制

2.3.1　$TiCl_3$ 还原剂用量控制

在全铁(Fe^{2+}+Fe^{3+})浓度的滴定分析中，使用 $TiCl_3$ 还原 Fe^{3+} 时选择钨酸钠作为指示剂是基于其明确、敏锐的还原型显色机制。还原 Fe^{3+} 时，随 $TiCl_3$ 溶液添加量增加，Fe^{3+} 全部被还原为 Fe^{2+}；$TiCl_3$ 过量时，因其具有强还原性，可将钨酸钠(Na_2WO_4)中的钨从无色的六价(W^{6+})还原为蓝色的五价(W^{5+})，而五价钨化合物显蓝色，俗称“钨蓝”[14-15]。“钨蓝”显色涉及的化学反应如下：

$$WO_4^{2-}+2Ti^{3+}+4H^+ \rightleftharpoons W^{5+}(\text{蓝色化合物})+2TiO^{2+}+2H_2O \quad (6)$$

在 Fe^{3+} 被 Ti^{3+} 定量还原后(以“钨蓝”出现为标志)，须除去过量的 Ti^{3+}，否则会消耗后续加入的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液，导致正误差。若溶液中存在 Cu^{2+}，其会先与过量的 Ti^{3+} 反应，生成惰性的 Ti^{4+} 和 Cu^+，而 Cu^+ 极不稳定，会被去离子水或溶液中的溶解氧迅速重新氧化为 Cu^{2+}，形成 Cu^{2+}/Cu^+ 催化循环。上述反应速率远高于溶解氧直接氧化 Ti^{3+} 的速率，从而能在短时间内(以“钨蓝”褪色为直观标志)完全除去过量的还原剂，且不必引入外来氧化剂，避免了由此引发的干扰。操作要点：若样品本身不含 Cu^{2+}，则须在取样后额外添加 1 滴 1%硫酸铜溶液，以引入催化中心，确保该清除步骤能快速、定量完成。涉及的化学反应如下[16-18]：

$$Ti^{3+}+Cu^{2+} \rightleftharpoons Ti^{4+}+Cu^+ \quad (7)$$

$$4Cu^++O_2+4H^+ \rightleftharpoons 4Cu^{2+}+2H_2O \quad (8)$$

在过量 Ti^{3+} 被清除(“钨蓝”褪去)后，溶液中全部铁均以 Fe^{2+} 形式存在，体系不稳定，Fe^{2+} 易被空气和水中溶解氧氧化[19-20]：

$$4Fe^{2+}+O_2+4H^+ \rightleftharpoons 4Fe^{3+}+2H_2O \quad (9)$$

此反应虽然缓慢，但放置时间过长则会导致 Fe^{2+} 浓度降低，使后续 $K_2Cr_2O_7$ 滴定消耗量减少，从而产生负误差。因此，“钨蓝褪去后须在 1 min 内滴定”是一条严格的操作指令，其目的在于将 Fe^{2+} 暴露在空气中的时间标准化并缩至最短，使误差减小且恒定，从而可忽略或包含在方法系统误差内。

2.3.2　铜离子干扰的排除

在采用 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 滴定法测定湿法炼锌溶

液中全铁($Fe^{2+}+Fe^{3+}$)浓度时,共存离子的干扰必须予以消除。当待测样品中铜离子(Cu^{2+})质量浓度超过 0.5 g/L 时,超出部分的 Cu^{+} 会被 $K_2Cr_2O_7$ 重新氧化,消耗额外的 $K_2Cr_2O_7$ 试剂,从而导致铁浓度的测定结果偏高[21]。为消除此干扰,滴定前须对高铜样品进行预处理,可利用铁、铜氢氧化物在氨水中的溶解性及络合行为的差异,采用氨水沉淀分离法去除铜离子。在 pH 为 8～9 的氨性环境中,Fe^{3+} 会定量生成红棕色的 $Fe(OH)_3$ 沉淀,该沉淀不溶于过量氨水[22]。在此过程中,Cu^{2+} 会首先生成浅蓝色的 $Cu(OH)_2$ 沉淀,但此沉淀可溶于过量氨水,与氨分子配位形成深蓝色的可溶性四氨合铜(Ⅱ)络离子$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$[23]。

因此,操作的关键在于必须加入足量浓氨水。加入氨水时,应先使铁离子沉淀完全,然后继续加入,直至体系由浑浊变为清澈、稳定的深蓝色溶液,这标志着铜已全部转化为$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$并进入液相。若氨水用量不足,部分铜将以 $Cu(OH)_2$ 形式与 $Fe(OH)_3$ 发生共沉淀,在后续步骤中被一并计入铁含量,导致测定结果异常偏高。完成沉淀与络合后,过滤,固液分离,收集含铁的氢氧化物沉淀,经溶解、还原后,即可用 $K_2Cr_2O_7$ 溶液进行准确滴定,从而获得不受高浓度铜干扰的全铁浓度。此预处理步骤有效拓展了方法的适用范围,使其能适用于成分复杂的实际工业样品。

2.4 加标回收

为验证 $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定分析方法的准确度,用 $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ 试剂和铁标准溶液配制含 130 g/L Zn^{2+}、10～20 g/L Fe^{3+} 的 $ZnSO_4$-$FeSO_4$ 溶液进行滴定测定,结果见表 6。

表 6 加标回收试验结果

Table 6 Recovery experiment results

样品编号	配制液中 $\rho(Fe^{3+})$/(g·L^{-1})	实测液中 $\rho(Fe^{3+})$/(g·L^{-1})	Fe^{3+} 回收率/%
1#	10.00	10.02	100.2
2#	10.00	9.97	99.7
3#	10.00	10.05	100.5
4#	10.00	10.00	100.0
5#	15.00	15.03	100.2
6#	15.00	15.10	100.7
7#	15.00	15.05	100.3
8#	15.00	14.95	99.7
9#	20.00	20.03	100.2
10#	20.00	20.05	100.3
11#	20.00	19.95	99.8
12#	20.00	19.95	99.8

由表 6 看出:所有样品的回收率均在 99.7%～100.7%之间,紧密围绕理论最佳值 100%分布,完全满足甚至远超常规分析的质量控制要求(通常在 95%～105%之间)。经计算可知,平均回收率为 100.1%,与 100%的偏差较小,说明该方法不存在明显系统性偏差,即不存在整体偏高或偏低的趋势,准确度较高;SD 为0.32%,RSD 为 0.32%,远小于 1%,说明该方法重复性(精密度)较好,测定结果较稳定且一致。

综上可知,$TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定测定湿法炼锌溶液样品中 Fe^{3+} 浓度的方法具有较高的准确度和出色的精密度。在 10.00～20.00 g/L 的质量浓度范围内,方法稳定可靠,分析结果可信度较高。该方法可用于湿法炼锌溶液样品中铁浓度的常规测定。

3 结论

$TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定法在测定湿法炼锌溶液铁浓度(Fe^{2+}/Fe^{3+})方面性能优异。首先,通过以 $TiCl_3$ 还原和 Cu^{2+}/Cu^{+} 催化氧化消除步骤替代传统的 $SnCl_2$-$HgCl_2$ 体系,能彻底避免剧毒汞盐的使用,更加环保和安全。其次,采用“钨蓝”指示与铜离子催化相结合的终点控制技术,并针对高铜样品(>0.5 g/L)建立氨水分离预处理流程,可系统性地消除过量还原剂和主要共存离子的干扰,保障方法的专属性与准确性。验证结果表明,该方法精密度高(RSD<1%),加标回收率理想(平均 100.1%),可完全满足湿法炼锌工艺对中高浓度铁(>10 g/L)的快速、常规测定需求,具有重要的实践价值。

该方法的核心优势在于实现了绿色、准确与实用的统一。但该方法也存在一定局限性,如在铁质量浓度较低(<1 g/L)时,由于滴定读数误差、指示剂终点主观判断等固有因素被比例性放大,方法的 RSD 会升高,导致适用浓度范围受限;此外,方法的操作仍一定程度依赖分析者经验。该法分析性能佳、环境友好且操作成本低,可作为传统汞盐法的可靠替代。下一步可通过引入电位滴定等客观终点判断技术,进一步拓展方法的低浓度测定下限与自动化潜力。

参考文献:

[1] 刘洋,谭军,尹周澜,等.湿法炼锌沉铁渣和浸锌渣的焙烧预

处理[J]. 中国有色金属学报，2016，26(1)：212-222.
LIU Yang，TAN Jun，YIN Zhoulan，et al. Roasting pretreatment of iron-sinking slag and zinc leaching residue in zinc hydrometallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2016，26(1)：212-222.

[2] ESFANDIARI N，ALIOFKHAZRAEI M. Advances in the determination of trace amounts of iron cations through electrochemical methods：a comprehensive review of principles and their limits of detection[J]. Talanta，2024，277. DOI：10.1016/j.talanta.2024.126365.

[3] 张诺，李燕，孙韶华，等. 催化动力学分光光度法测定痕量铜的研究与应用[J]. 化学分析计量，2011，20(5)：96-98.
ZHANG Nuo，LI Yan，SUN Shaohua，et al. Research and application on determination of trace Cu(Ⅱ) by catalytic kinetics photometric method[J]. Chemical Analysis and Meterage，2011，20(5)：96-98.

[4] 郭玉国，张亚利，郭国霖，等. 铁镍镀层中铁镍组成的紫外-可见分光光度分析法[J]. 分析测试学报，2002，21(3)：21-24.
GUO Yuguo，ZHANG Yali，GUO Guolin，et al. Spectrophotometric study of the composition of nickel-iron alloy in electro-deposited films[J]. Journal of Instrumental Analysis，2002，21(3)：21-24.

[5] 陈永兆，陈焕光. 光度络合滴定：Ⅰ 微量铁(Ⅲ)的滴定[J]. 高等学校化学学报，1982，3(3)：319-326.
CHEN Yongzhao，CHEN Huanguang. Spectrophotometric-complexometric titration：Ⅰ the titration of micro-quantities of iron(Ⅲ)[J]. Chemical Journal of Chinese Universities，1982，3(3)：319-326.

[6] 李艳霞，李敏，谢红，等. 自动电位滴定法测定铁矿石中全铁含量[J]. 周口师范学院学报，2008(2)：77-79.
LI Yanxia，LI Min，XIE Hong，et al. Automatic potentiometric titration determination content of the iron ore[J]. Journal of Zhoukou Normal University，2008(2)：77-79.

[7] 刘冰枝，罗志勇，郑怀礼，等. 痕量铁(Ⅲ)的催化光度法测定及动力学机制研究[J]. 光谱学与光谱分析，2016，36(4)：1139-1144.
LIU Bingzhi，LUO Zhiyong，ZHENG Huaili，et al. Study on the catalytic kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of iron(Ⅲ) and its reaction mechanism[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis，2016，36(4)：1139-1144.

[8] 王李鑫，庞江天. 重铬酸钾滴定铁矿石中全铁含量测定不确定度评定[J]. 四川冶金，2021，43(6)：61-63.
WANG Lixin，PANG Jiangtian. Evaluation of uncertainty in determination of total iron content in iron ore by potassium dichromate titration[J]. Sichuan Metallurgy，2021，43(6)：61-63.

[9] 丁仕兵，刘稚. 重铬酸钾滴定法测定铁矿石中铁含量不确定度的评估和计算[J]. 冶金分析，2002，22(1)：63-65.
DING Shibing，LIU Zhi. Evaluation and calculation of the uncertainty for the determination of iron content in iron ore by $K_2Cr_2O_7$ titration[J]. Metallurgical Analysis，2002，22(1)：63-65.

[10] 陈新焕，陈燕，傅明. 分光光度法直接测定硫酸铬中铬(Ⅵ)[J]. 冶金分析，2002，22(1)：61-63.
CHEN Xinhuan，CHEN Yan，FU Ming. Direct determination of chromium in chromium sulfate by spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis，2002，22(1)：61-63.

[11] 张洪波，田鹏，秦雨，等. 滴定分析法测定铁矿石中铁含量[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版)，2011，29(4)：546-548.
ZHANG Hongbo，TIAN Peng，QIN Yu，et al. Measuring iron content in iron ore by titrimetric analysis[J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science)，2011，29(4)：546-548.

[12] 赵春志，孙瑞靖，高军杨，等. 重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁含量的研究[J]. 金属材料与冶金工程，2025，53(3)：61-64.
ZHAO Chunzhi，SUN Ruijing，GAO Junyang，et al. Research on the determination of total iron content in iron ore by potassium dichromate volumetric method[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering，2025，53(3)：61-64.

[13] 罗大芳，叶元顺，陈军. 无汞盐重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁含量的不确定度评定[J]. 世界有色金属，2017(7)：108-109.
LUO Dafang，YE Yuanshun，CHEN Jun. Mercury-free salt potassium dichromate volumetric method in which the uncertainty of determination of total iron content in iron ore[J]. World Nonferrous Metals，2017(7)：108-109.

[14] 薛明浩，王俊秀，张小燕，等. 硫酸铜催化代替氯化汞氧化重铬酸钾滴定法测定铁矿石中 TFe[J]. 冶金标准化与质量，2010，48(6)：30-32.
XUE Minghao，WANG Junxiu，ZHANG Xiaoyan，et al. Determination of TFe in iron ore instead of with copper sulfate suifate as catalyst potassium dichromate titrimetric method[J]. Metallurgical Standardization & Quality，2010，48(6)：30-32.

[15] 张连祥. 重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁含量[J]. 科技创新与应用，2014(6)：33.
ZHANG Lianxiang. Determination of total iron content in iron ore by potassium dichromate volumetric method[J]. Technology Innovation and Application，2014(6)：33.

[16] CHEN C S，CHEN T C，CHEN C C，et al. Effect of Ti^{3+} on TiO_2-supported Cu catalysts used for CO oxidation[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids，2012，28(26)：9996-10006.

[17] RAO B K S，LADDHA G S. Simultaneous determination of dichromate and cupric ions[J]. Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie，1960，174(5)：324-328.

[18] CHEN C，WU T，YANG D，et al. Catalysis of photooxidation reactions through transformation between Cu^{2+} and

Cu^{+} in TiO_2-Cu-MOF composites[J]. Chemical Communications,2018,54(47):5984-5987.

[19] PENG X,LI X,WEI C,et al. Mineralization process of ferrous ions from $ZnSO_4$-$FeSO_4$ solution at a temperature range of 368.15－423.15 K[J]. Minerals Engineering,2022,186. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107769.

[20] 彭晓华,陆占清,陈国木,等. $ZnSO_4$-$FeSO_4$ 溶液 120～180 ℃的矿化沉铁行为及机理[J]. 中国有色金属学报,2024,34(11):3843-3855.
PENG Xiaohua, LU Zhanqing, CHEN Guomu, et al. Behavior and mechanism of iron mineralization precipitation in $ZnSO_4$-$FeSO_4$ solution at 120－180 ℃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(11): 3843-3855.

[21] 陈占生,杨理勤,谢璐,等. 重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁的方法改进[J]. 中国无机分析化学,2015,5(3):41-44.
CHEN Zhansheng, YANG Liqin, XIE Lu, et al. An improved method for potassium dichromate determination of total iron in iron ore[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2015,5(3):41-44.

[22] FURCAS F E, MUNDRA S, LOTHENBACH B, et al. Speciation controls the kinetics of iron hydroxide precipitation and transformation at alkaline pH[J]. Environmental Science & Technology,2024,58(44). DOI:10.1021/acs.est.4c06818.

[23] MARKOV V F, YUSUPOV R A, BAKHTEEV S A, et al. Modeling a heterogeneous Cu(Ⅱ)-H_2O-OH^{-}-NH_3 system with data from measuring pH[J]. Russian Journal of Physical Chemistry,2020,94(12):2459-2466.

Redox Titration Analysis of Fe^{2+}/Fe^{3+} Concentration in Zinc Hydrometallurgical Solution Using $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$

YAO Yiling[1], PENG Xiaohua[2,3], LI Jianke[1], LIU Weiwei[2,3], YANG Dongsong[1], ZOU Wei[2,3], BAO Jiayi[2,3]

(1. *YIMEN Copper Co., Ltd., Yuxi* 651199, *China*;
2. *Kunming Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Kunming* 650021, *China*;
3. *State Key Laboratory of New Technology of Non-ferrous Metal Strengthening Metallurgy, Kunming* 650021, *China*)

Abstract: The $TiCl_3$-$K_2Cr_2O_7$ redox titration method is used to determine the concentrations of Fe^{2+}/Fe^{3+} in the solution after oxygen pressure leaching, neutralization, and iron removal of zinc hydrometallurgy. The results show that for samples with high iron concentrations (10－20 g/L), the relative error of this method is controlled within 2%, and the relative standard deviation (RSD) is less than 1%. For low iron concentration samples (around 1 g/L), the relative error remains below the permissible standard. The spike recovery test achieves a recovery rate of 100.1% with RSD of 0.32%. This method effectively improves the accuracy of endpoint judgment by accurately controlling the endpoint of 'tungsten blue'. The interference elements such as copper ions are separated by ammonia water, which reduces the influence of other metal ions on the determination. At the same time, a clear and simple two－step redox procedure is adopted: the excess Ti^{3+} is first oxidized with air to avoid the interference of titanium ions, so that only Fe^{2+} to be measured remains in the system, and then the titration is carried out with potassium dichromate. The titration end point is determined with sodium diphenylamine sulfonate as the indicator. The color of the solution changes from green to purple/blue, and the color change is sensitive and stable, which effectively reduces the subjective error, thus realizing the rapid and accurate determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} in complex polymetallic solution. This method is especially suitable for high－content iron systems, which can provide a reliable analysis method for zinc hydrometallurgy process control.

Key words: zinc hydrometallurgy; iron; redox titration; potassium dichromate; titanium trichloride; determination; analysis