

碘量法测定含铜物料中铜含量

王小垒 王利* 闫雪松 李海刚 王晓娟 白利杰 李昊泽

(赤峰云铜有色金属有限公司, 内蒙古 赤峰 024000)

摘要 酸消解是测定铜精矿中铜最为理想的检测方法,常用盐酸和硝酸进行处理,但是对于一些难溶的含铜物料样品,采用酸溶法进行溶解,溶解后期始终有处理不掉的黑色残渣,并且在分析滴定前调酸度后加饱和氟化氢铵会产生黑紫色絮状沉淀,对滴定分析造成严重的影响,使分析结果偏差较大,分析结果不准确。通过酸溶法对含铜物料进行溶解,对不溶物进行过滤分离,分析结果进行回渣补正,对过滤后的滤渣溶解所用氢氟酸的使用量、硝酸的用量等条件进行了实验优化,确立了最终的实验方法,测定结果与实验室外委结果一致,相对标准偏差(RSD)为0.060%~0.16%,用建立的方法测定铜物料中铜含量准确、快速、稳定、可靠,方法适用于含铜物料中铜含量在12.5%~24.5%的检测分析。

关键词 碘量法;过滤;黑紫色絮状沉淀;含铜物料

中图分类号:O655.2 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2024)10-1452-05

Determination of Copper Content in Copper-Containing Materials by Iodometry

WANG Xiaolei, WANG Li*, YAN Xuesong, LI Haigang, WANG Xiaojuan, BAI Lijie, LI Haoze

(Chifeng Yuntong Nonferrous Metals Co., Ltd., Chifeng, Inner Mongolia 024000, China)

Abstract Acid digestion is the most ideal detection method for the determination of copper in copper concentrate, which is commonly treated with hydrochloric acid and nitric acid. However, for some insoluble copper-containing material samples, there is always black residue that cannot be treated in the later stage of dissolution, and adding saturated ammonium fluoride after adjusting acidity before titration can produce dark purple flocculent precipitation, which seriously affect the titration analysis, resulting in large deviation and inaccurate analysis results. In this study, copper-containing material was dissolved by acid dissolution, insoluble material was filtered and separated, and the residue was analyzed and corrected. The conditions such as the amount of hydrofluoric acid and the amount of nitric acid used in the dissolution of filtered filter residue were optimized by experiments, and the final experimental method was established. The determination results were consistent with the results of laboratory outsourcing, and the relative standard deviation (RSD) was 0.060%–0.16%, which showed that this method was accurate, rapid, stable and reliable for the determination of copper content in copper materials in the range of 12.5%–24.5%.

Keywords iodimetry; filter; black purple flocculent precipitate; copper-containing material

收稿日期:2022-12-12 修回日期:2024-03-05

作者简介:王小垒,男,助理工程师,主要从事铜精矿中铜检测研究。E-mail:466987213@qq.com

引用格式:王小垒,王利,闫雪松,等. 碘量法测定含铜物料中铜含量[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(10): 1452-1456.

WANG Xiaolei, WANG Li, YAN Xuesong, et al. Determination of Copper Content in Copper-Containing Materials by Iodometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(10): 1452-1456.

铜是我国最为紧缺的金属之一,主要应用于汽车、轻工、国防工业等领域。近年来,随着国内冶炼企业的不断发展和产能的不断提高,对铜精矿原料的需求量也越来越大,而我国铜资源有限,国内铜精矿供应紧缺,铜冶炼原料主要来自于国内矿山、国外进口矿(蒙古和智利等)、工业废旧垃圾等。而很多企业为了控制生产成本,除了采购进口铜精矿外,也会采购一些小贸易公司原料,这类原料会掺杂一些冰铜、铜渣、浮渣、铜电解残料等物料混合在一起形成含铜物料,由于含铜物料与一般铜精矿存在差异,这种物料成分较为复杂,而铜精矿中铜含量的测定基本参照国家标准方法《铜精矿化学分析第 1 部分:铜碘法的测定》(GB/T 3884.1—2012),对于这类掺杂含铜物料的分析测定,一是样品溶解不完全,溶解后期始终有处理不掉的黑色残渣;二是影响滴定终点,一些含铜物料样品在溶解完成后,在滴定前加完所需试剂后会产生大量黑紫色絮状沉淀,滴定终点不明显,严重影响滴定分析。这些因素造成铜含量的分析测定结果偏差较大,导致分析结果并不准确。因此,铜物料的检测数据可靠性尤为重要。建立快速、准确的含铜物料中铜含量的检测方法迫在眉睫。目前,我国文献中关于铜精矿的分析方法较多,铜精矿分析方法包括碘量法^[1-4]、X 射线荧光光谱(XRF)法^[5-6]、红外吸收光谱法^[7]、原子吸收光谱法^[8-9]、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[10-11]等。而国内目前没有关于含铜物料的检验方法,相关文献报道也较少。由于铜作为经济价值很高的计价元素,分析结果的准确性显得尤为重要。本文对含铜物料中铜含量测定进行了分析方法研究,有效地解决了这类样品在测定分析中遇到的这两种问题,提高了含铜物料中铜含量分析测定结果的准确度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

原子吸收光谱仪(A3F-12,北京普析),万分之一电子天平(ME104TE/02,梅特勒-托利多),盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氢溴酸、冰乙酸均为分析纯,氟化氢铵饱和溶液,碘化钾溶液(200 g/L),淀粉溶液(10 g/L),实验用水为去离子水。

硫氰酸钾溶液(100 g/L):称取 20 g 硫氰酸钾置于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 去离子水溶解,再加入 10 mL 碘化钾溶液和 2 mL 淀粉溶液,滴加碘液(浓度约 0.04 mol/L)至刚好呈蓝色,再用硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液至蓝色刚好消失。

乙酸-乙酸钠溶液(300 g/L):称取 90 g 乙酸钠,置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL 去离子水和 100 mL 冰乙酸,用水稀释至 300 mL,混匀,溶液 pH=5。

硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.04 \text{ mol/L}$:称取 100 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)置于 1 000 mL 烧杯中,加入 2 g 碳酸钠,移入 10 L 棕色试剂瓶中。用煮沸且冷却的去离子水稀释至约 10 L,加入 1 mL 三氯甲烷,静置两周,使用前过滤,并静置 2 h;硫代硫酸钠标准溶液按国家标准(GB/T 3884.1—2012)进行标定和计算。

铜标准储备溶液 $c(\text{Cu})=1.00 \text{ mg/mL}$:称取 0.500 0 g 金属铜(>99.99%),置于 500 mL 锥形瓶中,盖上表面皿,沿杯壁加入 10 mL 硝酸,待全部溶解后,取下冷却,用水冲洗表面皿及杯壁,冷却后转入 500 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,摇匀。

铜标准溶液 $c(\text{Cu})=100.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$:分取 25.00 mL 铜标准储备溶液,置于 250 mL 容量瓶中,用盐酸(1+99)稀释至刻度,摇匀。

铜标准溶液 $c(\text{Cu})=10.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$:分取 20.00 mL 铜标准溶液,置于 250 mL 容量瓶中,用盐酸(1+99)稀释至刻度,并摇匀。

1.2 仪器工作参数

原子吸收光谱仪工作参数见表 1。

表 1 原子吸收光谱仪工作参数
Table 1 Working parameters of flame atomic fluorescence spectrometer

Technical parameter	Set values
Lamp current/mA	3.0
Negative high pressure/V	300.0
Wavelength/nm	324.75
Slit/nm	0.2
Gas flow/(mL · min ⁻¹)	1 500
Band width/nm	0.4
Burner position/mm	-4.0
Burner height/mm	4.0

1.3 样品制备

将含铜物料试样产品经研磨混匀,在 105 ℃ 干燥,经过 0.75 μm 不锈钢筛,保证样品足够干燥。

1.4 实验方法

1.4.1 方法一

称取三份不同样品,每份称取平行样品 5 份,称样量分别为 0.30 g(精确至 0.000 1 g),同时做空白试样一份,称取样品后分别置于 500 mL 的收口锥形瓶中,用少量水润湿,加入 10 mL 盐酸,置于电热板上低温加热 3~5 min,取下冷却,加入 10 mL 硝

酸和 0.5~1 mL 氢溴酸, 盖上表皿, 低温加热至小体积取下冷却, 加 5 mL 硫酸、3 mL 高氯酸, 样品溶解后期有黑色残渣, 用硝硫混酸(3+7)进行多次处理后, 样品溶解至杯底有少量烟为宜, 取下稍冷, 用少量纯水洗涤表皿及杯壁, 继续加热煮沸。

对溶液滴加乙酸-乙酸铵溶液至红色不再加深并过量 3~5 mL, 此时溶液 pH=3~4, 滴加氟化氢铵

饱和溶液至红色消失并过量 1 mL, 混匀后出现黑紫色絮状沉淀, 加 2 mL 过氧化氢, 低温加热至沉淀消失后继续加热 2~3 min, 冷却, 加入 10 mL 碘化钾溶液, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 标准溶液滴定至浅黄色, 加入 2 mL 淀粉溶液, 继续滴定至浅蓝色, 加入 10 mL 硫氰酸钾溶液, 激烈摇振至蓝色加深, 再滴定至蓝色刚好消失为终点。结果见表 2。

表 2 不同方法对含铜物料中铜的测定结果

Table 2 Determination results of copper in copper materials($n=5$)

/%

Method 1						Method 2								Outsourced test results
Sample number	Detection value			Average value	RSD	Filtrate			Filter residue			Average value	RSD	
YP001	15.35	15.42	15.26	15.38	0.53	15.48	15.51	15.47	0.11	0.09	0.12	15.60	0.060	15.57
	15.38	15.48				15.53	15.49		0.08	0.10				
YP002	18.61	18.73	18.65	18.72	0.45	18.71	18.75	18.70	0.10	0.10	0.08	18.82	0.16	18.83
	18.80	18.79				18.77	18.74		0.07	0.11				
YP003	19.11	19.29	19.14	19.21	0.46	19.28	19.26	19.30	0.07	0.08	0.08	19.36	0.15	19.38
	19.31	19.19				19.31	19.25		0.10	0.10				

1.4.2 方法二

称取三种不同样品, 每种称取平行样品 5 份, 称样量分别为 0.40 g(精确至 0.000 1 g), 同时做空白试样一份, 称取样品后分别置于 500 mL 的收口锥形瓶中, 用少量水润湿, 加 3~4 滴饱和氟化氢铵溶液, 加入 10 mL 盐酸, 置于电热板上低温加热 3~5 min, 取下冷却, 加入 10 mL 硝酸和 0.5~1 mL 氢溴酸, 盖上表皿, 低温加热至小体积取下冷却, 加 5 mL 硫酸、3 mL 高氯酸, 样品溶解至杯底有少量烟为宜, 取下稍冷, 用少量纯水洗涤表皿及杯壁, 继续加热煮沸。

趁热通过快速定性滤纸过滤到 500 mL 的收口锥形瓶中, 使用盛有纯水的细口洗瓶洗涤烧瓶及杯壁 5~6 次, 冲洗滤纸 7~8 次, 此时滤液保持在 150 mL 左右, 加热浓缩至 30 mL 左右, 如果在浓缩滤液时出现红色沉淀物, 可加 1 mL 浓盐酸, 继续加热液体澄清。

对滤液滴加乙酸-乙酸铵溶液至红色不再加深并过量 3~5 mL 此时溶液 pH=3~4, 然后滴加氟化氢铵饱和溶液至红色消失并过量 1 mL, 混匀, 此时溶液不出现黑紫色沉淀, 且溶液较澄清, 加入 10 mL 碘化钾溶液, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 标准溶液滴定至浅黄色, 加入 2 mL 淀粉溶液, 继续滴定至浅蓝色, 加入 10 mL 硫氰酸钾溶液, 激烈摇振至蓝色加深, 再滴定至蓝色刚好消失为终点。结果见表 2。

将滤渣连同滤纸一起转移到 400 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入硝酸 15 mL, 待滤纸溶解完全后, 加入 1 mL 氢氟酸、2 mL 硫酸、2 mL 高氯酸, 低温蒸干, 加 5 mL 盐酸水洗煮沸冷却后, 用纯水稀释定容

至 100 mL 容量瓶。分别移取铜标准溶液 0、2、4、6、8、10 mL 到 100 mL 容量瓶中, 加盐酸 5 mL, 以水稀释至刻度, 摇匀后, 使用空气-乙炔火焰, 原子吸收光谱仪的参数调至 327.80 nm(波长), 测量以上 6 个标液, 以铜量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线, 测量滤渣中铜含量。

2 结果与讨论

2.1 干扰物质的影响

按照实验方法将样品进行溶解, 样品溶解不完全, 溶解后始终有处理不掉的黑色残渣, 并且在滴定前加完所需试剂后会产生出大量黑紫色絮状沉淀, 处理后滴定终点不明显, 严重影响分析结果, 样品平行结果误差较大, 数据结果不准确(表 5)。本研究通过对溶解不溶物过滤, 滤渣进行回渣补正, 滴定前加完所需试剂后不再产生出黑紫色絮状沉淀, 消除了滴定干扰的影响(表 2)。

2.2 氢氟酸的用量选择

由于氢氟酸的腐蚀性较强, 操作时必须十分小心。氢氟酸在溶解滤渣起到了一定的作用, 考察所加氢氟酸的量对检测结果的影响, 研究结果发现, 氢氟酸的用量选择 0.5~1 mL 为宜(表 3)。

表 3 氢氟酸的用量对结果的影响

Table 3 Effects of hydrofluoric acid dosage on results

The dosage of hydrofluoric acid/mL	0.5	1	3	4
Detection of copper content/%	16.61	16.58	16.50	16.51
	16.62	16.59	16.52	16.50
	16.62	16.61	16.53	16.52

2.3 滤渣中硝酸的选择

为了使残留在滤纸上的残渣充分溶解,本研究对硝酸的加入量进行了讨论(表 4)。结果显示,在硝酸使用量低于 15 mL 时,检测结果偏低。在硝酸用量在 20 mL 时,检测结果和硝酸使用量为 15 mL 时结果相近,为了节约实验检测成本,选择硝酸使用量为 15 mL。

2.4 全分析结果

表 5 中样品 MgO 含量较高,不符合铜精矿化学成分的标准,这类样品较难溶解,所以需要 对滤渣

进行处理。对滤渣进行回渣补正,提高了分析结果的准确度。

表 4 滤渣中硝酸的用量对结果的影响
Table 4 Influences of the amount of nitric acid in filter slag on the results

The dosage of nitric acid/mL	8	10	15	20
Detection of copper	18.22	18.46	18.70	18.68
content in B# sample/%	18.27	18.51	18.65	18.71
	18.21	18.50	18.68	18.69

表 5 分析样品的主要化学成分

Table 5 The main chemical components of the analyzed samples determined								/%
Sample number	Cu	As	Pb+Zn	MgO	Bi+Sb	Hg	F	Cd
YP001	15.55	0.19	1.64	13.65	0.37	0.01	0.10	0.05
YP002	18.85	0.16	1.36	21.12	0.22	0.01	0.10	0.05
YP003	19.34	0.20	1.25	9.49	0.29	0.01	0.10	0.05

2.5 不同方法结果比较

对过滤的残渣进行二次加硝酸、氢氟酸、硫酸和高氯酸处理,比较不同的方法对检测结果的影响。结果见表 2,方法一受到样品溶解不完全和滴定前干扰杂质的影响,样品平行结果误差较大,RSD 值为 0.46%~0.53%,数据结果不准确,并且检测结果与外委检测结果差别较大。方法二将滤渣进一步处理后,样品平行结果误差较小,RSD 值为 0.060%~0.16%,与外委结果相近(误差允许范围之内),提高了分析结果的准确度。

3 结论

通过对溶解样品不溶黑渣以及干扰杂质不溶盐类的分离,测定结果进行回渣补正,滤液浓缩调酸度后不会再出现黑紫色絮状沉淀,滴定终点明显,对一些难溶解的样品进行二次处理,解决了复杂含铜物料中铜检测偏低的情况,更加符合含铜物料中铜的真实含量,该实验方法的精密度值在 0.060%~0.16%,符合实验要求,提高了含铜物料中铜含量测定分析结果的准确性和稳定性。

参考文献

[1] 孔凡丽,袁梦梅,杨欣,等. 碘量法测定铜冶炼烟尘中铜含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(5):56-62.
KONG Fanli, YUAN Mengmei, YANG Xin, et al. Determination of copper content in copper smelting dust by iodometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 56-62.

[2] 颜立新,刘金优,杨琛,等. 铜精矿中铜的电解重量法测

定及其与碘量法测定的比较[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 31-35.

YANG Lixin, LIU Jinyou, YANG Chen, et al. Determination of copper in copper concentrate by electrolytic gravimetric method and its comparison with iodometric method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 31-35.

[3] 孙寒. 基于碘量法的难溶铜精矿中铜含量测定分析[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(10): 31-34.

SUN Han. Determination and analysis of copper content in refractory copper concentrate based on iodometric method[J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2021, 39(10): 31-34.

[4] 姜艳水,党宏庆,陈东阳,等. 碘量法测定含铜物料中铜的改进[J]. 黄金, 2017, 38(12): 69-71.

JIANG Yanshui, DANG Hongqing, CHEN Dongyang, et al. Improvement of iodometric determination of copper in copper-containing materials[J]. Gold, 2017, 38(12): 69-71.

[5] 宋祖峰,陆向东,王忠乐,等. 高频熔融制样-X 射线荧光光谱法测定镍-铜-铁合金中镍铜铁锡磷硫[J]. 冶金分析, 2020, 40(9): 31-37.

SONG Zufeng, LU Xiangdong, WANG Zhongle, et al. Determination of Ni, Cu, Fe, Sn, P, S in Ni-Cu-Fe alloy by high frequency melting sample preparation-X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(9): 31-37.

[6] 郝丽萍,王再田. 熔融制样法对硫铁矿、铜精矿和方铅矿主量元素的 XRF 光谱测定[J]. 兵器材料科学与工程, 2002(5): 58-59.

HAO Liping, WANG Zaitian. XRF spectrum determination of major elements in pyrite, copper concentrate and

- galena by melting sample preparation method [J]. *Weapon Materials Science and Engineering*, 2002(5): 58-59.
- [7] 孙春晓, 吕新明, 宁海龙, 等. 红外吸收光谱法鉴定进口中亚铜矿和含铜物料[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(5): 34-37.
- SUN Chunxiao, LYU Xinming, NING Hailong, et al. Identification of imported copper ores and copper-bearing materials in Central Asia by infrared absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(5): 34-37.
- [8] 杨丽飞, 苏明跃, 郭芬. 铜精矿样品的高压密封微波消解方法研究[J]. *冶金分析*, 2011, 31(11): 58-62.
- YANG Lifei, SU Mingyue, GUO Fen. Study on high-pressure sealed microwave digestion method of copper concentrate samples[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(11): 58-62.
- [9] 叶叶昌, 云作敏. 火焰原子吸收光谱法测定钼精矿中铜含量的测量不确定度评定[J]. *湖南有色金属*, 2020, 36(6): 75-77, 82.
- YE Yichang, YUN Zuomin. Evaluation of measurement uncertainty in determination of copper content in molybdenum concentrate by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2020, 36(6): 75-77, 82.
- [10] 黎香荣, 陈永欣, 马丽方, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定含铜物料中多种杂质元素[J]. *冶金分析*, 2009, 29(3): 24-27.
- LI Xiangrong, CHEN Yongxin, MA Lifang, et al. Simultaneous determination of various impurity elements in copper-containing materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, 29(3): 24-27.
- [11] 高莲军, 季晶. 铜矿石中铜含量的碘量法测定[J]. *丹东化工*, 1995(1): 1.
- GAO Lianjun, JI Jing. Determination of copper content in copper ore by iodimetry [J]. *Dandong Chemical Industry*, 1995(1): 1.