

铜冶炼物料中铜的分析质量控制方法

胡军凯¹ 于力² 施小英¹

(1 大冶有色设计研究院有限公司,湖北黄石 435005;

2 北矿检测技术有限公司,北京 102628)

摘要 目前国内铜精矿供应紧张,铜冶炼行业的原料复杂,有些偏离了认证和认可标准方法的样品,在检测时,用认证、认可文件不能很好地进行质量管控,需要对分析方法加以改进,从技术上进行管控。结合国内铜冶炼企业的实际情况和多年的实践经验,从样品的加工和保存环节、铜分析的技术环节、人员培训、质量抽查、定期开展质量分析会等方面对铜的分析质量控制进行了总结。在具体的质量控制中,针对铜冶炼行业成分复杂、易变化的物料分析,应根据实际情况进行质量管控,以提高铜分析的准确度。

关键词 铜精矿;铜冶炼;计价元素;分析质量;控制方法。

中图分类号:O653

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)05-0078-05

Review on Analysis and Quality Control of Copper in Copper Smelting Materials

HU Junkai¹, YU Li², SHI Xiaoying¹

(1. Daye Nonferrous Design and Research Institute Co. LTD., Huangshi, Hubei 435005, China;

2. BGRIMM MTC Technology Technical Co. Ltd., Beijing 102628, China)

Abstract At present, domestic copper concentrates supply is tight. The raw materials of the copper smelting are complex, and some samples deviate from the certification and accreditation standard methods. During testing, the quality control cannot be performed well by using the certification and approval documents. So, it is necessary to improve the analysis method and control it technically. Combined with the actual situation of domestic copper smelters and years of practical experience, the quality control of copper analysis was summarized from aspects of processing and preservation of samples, technical aspects of copper analysis, personnel training, quality sampling, and regular quality discussing meetings. In specific quality control, quality control should be carried out according to the actual situation to improve the accuracy of copper analysis for material analysis with complex and changeable composition in the copper smelting industry.

Keywords copper concentrates; copper smelting; pricing element; analytical quality; control method

收稿日期:2019-06-05 修回日期:2019-07-14

作者简介:胡军凯,男,正高级工程师,主要从事工业分析测试和分析方法研究。E-mail:13971771609@163.com

本文引用格式:胡军凯,于力,施小英.铜冶炼物料中铜的分析质量控制方法[J].中国无机分析化学,2019,9(5):78-82.

HU Junkai, YU Li, SHI Xiaoying. Review on Analysis and Quality Control of Copper in Copper Smelting Materials[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(5):78-82.

前言

铜是我国最紧缺的大宗有色金属,被广泛地应用于电气、轻工、国防工业等领域,随着我国经济的快速发展,铜资源的社会需求量在不断增加,而国内铜产量大约每年只有 800 多万 t,铜资源短缺。目前国内铜精矿供应紧俏,铜冶炼行业的原料主要来源于国内矿山、进口矿、回收紫杂铜、废旧线路板、工业垃圾等,成分复杂,常伴生、共生多种有害组分,因铜是计价元素,经济价值较高,分析结果的准确度就显得格外重要。

从检测样品到检验结果报出的过程中,操作人员的业务水平、所用试剂材料的质量、检测设备的性能、检测方法的选择以及检测时环境条件的变化等,由于这些因素的影响,检测结果存在很多的不确定性。

通过了 CMA 认定和 CNAS 认可的实验室,检验质量控制一般都要严格按照体系文件的要求,从人、机、料、法、环等几个方面做好质量管理。符合认证和认可项目的只要按文件规定的质控方法加以有效地控制,就能确保检测结果的准确、可靠。由于目前国内铜资源供应紧张,导致很多样品中都掺杂了其他物料,这些样品偏离了现有的国家/行业标准方法中规定的适用范围,需要对分析方法加以改进,从技术上进行管控。结合国内铜冶炼企业的实际情况和多年的实践经验,我们从样品的加工和保存环节、铜分析方法的改进环节、人员培训、质量抽查、定期开展质量分析会等方面就如何做好铜冶炼物料中铜的分析质量控制进行了如下总结。

1 样品的加工和保存环节

首先在接收样品时,要对样品的来源、含量范围及样品杂质元素情况要有大致的了解,方便后续针对不同样品选择不同的加工方式和分析方法。

样品的加工与保存正确与否是保证分析检测质量的前提。对于一些比较特殊样品要特别关注:

1)一般的铜精矿样品烘干应该放入恒温烘箱内,温度控在 105 ℃±5 ℃,烘干至恒重,这个工序应该注意的是,铜精矿样品一定要避免温度过高,因为铜精矿中含有较高的硫化物,一般硫含量的质量百分数在 15%~40%,若温度失控导致温度过高,则样品发生氧化,影响分析结果。

2)对于含水量高的样品,如环保泥、铜泥、硫化铜等,烘干时间需要更长,大致约 12~48 h,然后

制样。

3)有金属铜的样品,如冰铜、海绵铜,在破碎过筛时,有金属铜屑,则这部分铜屑需作为筛上物,不要混入筛下。

4)含酸的样品,在 105 ℃下烘不干,则需要提高温度。

5)用粉碎机加工时间过长,铜会氧化,结果偏低。一般加工 20 s,停一下,再继续加工 20 s,或者用不易发热的棒磨机加工。

6)加工样品时防止相互污染,特别是低含量铜样品,要注意清洗加工设备。

7)有些样品常常存在含酸、样品易氧化、易吸水或者含硫较高等特殊情况,使得样品中铜含量会随着放置时间而发生变化,一般放置时间越长,结果越低,有的特殊样品再复查时甚至会偏低 1%~2%。在高温高湿季节,铜品位变化尤其明显。曾做过样品存放时间的比对实验,一个季度铜的品位大约会下降 0.2%~0.3%。因此,样品开封后应及时测定。

仲裁样品在加工完成时应立即放置在铝箔袋中密封保存,确保质量争议时分析数据不会出现较大偏差。

2 铜分析的技术环节

一般接收到正规矿山或冶炼厂出厂的浮选铜精矿、粗铜、阳极铜、铜阳极泥这类符合产品标准的样品,就直接按照标准方法用碘量法测定^[1-2]。而对于不明性质的铜冶炼物料,一般先要用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法进行杂质定性,如果没有异常情况,就采用碘量法直接测定,为保证分析质量,也采用短碘法、长碘法和电解法进行方法比对。

为缩小分析误差,一般实行三人三杯制,其中至少一人必须是技术人员或经验丰富的操作人员,由其进行技术把关,针对不同的样品,采用不同的方法进行样品处理,如果样品的数据平行性不好,除了要考虑样品均匀性外,还要考虑是否含有干扰元素。在实践中总结出几点体会:

2.1 使用标准分析方法时应注意事项

2.1.1 硫代硫酸钠标准溶液

硫代硫酸钠标准溶液易与溶解在水中的二氧化碳、空气中的氧气和水中的微生物反应,使其浓度发生变化,因此,在配制硫代硫酸钠标准溶液时各部操作均应细致,各个环节应做好除去二氧化碳和杀灭

微生物工作。由于硫代硫酸钠标准溶液见光分解,应保存在棕色玻璃瓶中,在暗处放置两周,过滤后标定。储存溶液的瓶子瓶口要严密,尽量减少开盖的时间和次数。

2.1.2 淀粉和硫氰酸钾的加入时机

不宜过早加入淀粉和硫氰酸钾,应该在用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时(约终点前 1~2 mL)加入淀粉指示剂,继续滴定至浅蓝色(约终点前 0.5 mL)时再加入硫氰酸钾,充分振摇后用硫代硫酸钠滴定至溶液的蓝色消失即为终点。

2.1.3 碘化钾的用量

铜精矿标准中要求加入 2~3 g 碘化钾,粗铜标准中加入 4 g,这个用量是确保了反应完全且适当过量的,但在平时操作中,由于加入的随意性较大,造成加入的碘化钾有时少了,无法使试液中铜离子定量反应完全,有时又加入太多,而碘化钾的价格又较贵。所以平时操作中要定期称量一下碘化钾的重量,使加入的碘化钾适当过量,这是碘量法滴定铜结果可靠与否的基本保证。

2.1.4 空白实验

标准上要求随同试样带空白,但在实际工作中往往容易忽视。碘化钾、硫氰酸钾市售试剂有时质量不过关,导致铜的分析结果出现偏差。空白实验是排除所用的试剂等对铜分析结果的影响。

2.2 铜精矿样品分析

2.2.1 含钙、镁高的试样

钙、镁含量高时,短碘量法需要加入氟化氢铵,此时会形成沉淀,包裹铜,结果偏低,短碘法采用高氯酸冒烟,适当加大试液体积,稀释钙镁的浓度,可以消除干扰。但是当钙镁含量再高到一定程度时,稀释是起不到作用的,这种情况下,要采用长碘法进行分析,分离钙、镁,以消除其影响。

2.2.2 含铬、钒、锰的试样

这些多价态元素使样品结果非常不稳定,需消除其干扰。可采用盐酸、硝酸溶解,以高氯酸冒烟,将铬、钒、锰氧化为高价态的化合物,再加浓盐酸,使生成的高价铬、钒、锰化合物得到还原,避免了对结果的影响。对于只含铬高的样品,也可在高氯酸冒烟时,反复加入氯化钠多次,使铬生成易挥发的 CrO_2Cl 而除去。

2.2.3 含硅高的试样

样品经盐酸、硝酸溶解后,加氟化氢铵饱和溶液和硫酸冒烟,加热分解并蒸发至冒尽三氧化硫白烟。日常分析中,由于样品的复杂性是未知的,三人三杯

中,一人加饱和氟化氢铵,另外两人按常规分析方法做,不加氟化氢铵,如果加氟化氢铵的结果高于不加氟化氢铵的结果,说明这个样品含硅高,则另外没加氟的两人需复查加氟进行分析。若加氟化氢铵的结果不高于加氟化氢铵的结果,说明试样中不含硅,不需要加入氟化氢铵。如出现加氟化物结果偏低,可能是钙、镁高所致,此物料不必加氟化物。有些特殊样品,样品处理时,加入氟化氢铵,平行结果还是不稳定,那么可以尝试用氢氟酸溶解试料。

2.2.4 含砷、锑、锡高的试样

针对此类样品,采用氢溴酸溶解样品^[3]。在硫酸介质中,用 1:1 的盐酸和氢溴酸反复低温溶解两次,加热冒烟,用硫酸赶尽氢溴酸。

2.2.5 碳刷样品分析

对常规含碳的样品,标准中均提到用硝硫混酸和高氯酸冒烟,至无黑色残渣,对掺有工业碳刷的样品(主要成分是石墨),则需要用硝硫混酸长时间冒烟,甚至长达 8 h,必要时,在分析之前要进行高温灼烧处理。

2.2.6 铜泥样品分析

铜泥极易吸水,需要较长时间才能烘干,但烘的时间太长,样品氧化,性质发生变化,影响分析结果,故铜泥的分析应采用空气平衡样,即将试样置于空气中充分吸收水分后,同时进行品质和水份的分析,通过水份换算出样品的实际含铜量。

2.2.7 铜粉、海绵铜、冰铜样品分析

此类样品通常含有金属铜。在样品制备时需过筛,分筛上和筛下,金属铜作为筛上分析。根据含量的不同,需要调整称样量,可以考虑用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定。

2.2.8 铜尾渣样品分析

铜尾渣中的铜是金属平衡的考核指标之一,为提高铜渣选回收率,尾渣中铜含量控制在 0.24% 以下,含量低,误差要求小,对此,我们要求对铜尾渣中铜的测定按下述质控方法进行分析:

1) 高精度测量 先用常规方法在原子吸收光谱仪上测出铜试液的大致含量,再根据铜的含量在标准系列中选出三个标准溶液作为一个标准组,试液铜含量应在标准组范围内,然后进行准确的测定(用试剂空白调零),测定顺序为空白-低标-中标-高标,试液浓度与中标接近,测得一次结果,一般取 3 次结果的平均值为最后结果,避免了好点工作曲线法因曲线弯曲影响分析结果的准确度。

2) 定容体积 尽量减少稀释倍数,用大容量瓶

定容。

3)基体匹配标准系列和待测物质一定要基体匹配,因此先对样品进行杂质含量测定,确定基体元素,然后再进行匹配。根据实际情况,铜尾渣主要进行铁基体匹配。

2.2.9 粗铜、阳极铜样品分析

1)样品的均匀性 由于样品在浇铸过程中杂质元素存在偏析,导致铜分布不均匀,所以对于粗铜,称样量小,结果波动大,平行结果不好,应适当增大称样量。

2)采用称重法分取试液体积 传统的分析方法^[4]是样品处理好后用容量瓶定容,再用移液管分取铜试液,这种常规方法,对容量瓶、移液管、温度变化均需要进行校正,还有人与人之间移取的手法不一样,这些不确定因素导致分析的精密度较差,复查率高。为减少测定误差,采用天平称重法分取试液^[5],提高测定的准确度和精密度。

3)标定与滴定操作保持一致 滴定粗铜和阳极铜的硫代硫酸钠标准溶液浓度较高,通常为 0.1 mol/L,在分析时,要求滴定样品和标准溶液的操作要保持一致,人与人之间的操作也要求尽量一致,终点的判断要一致,但实际很难做到,从而引起测定误差。我们目前正在探索研究用自动电位滴定法来滴定铜,从而解决以上问题。据了解,国外仲裁机构 AHK 标定 0.1 mol/L 硫代硫酸钠时,采用的是称取不同重量的金属铜六份进行标定,金属铜质量分别为:0.1、0.12、0.14、0.15、0.16、0.18 g,计算其平均值,其目前也正在探索采用电位滴定铜的含量。

为避免操作不一致等因素带来的误差,也可采用电解重量法^[6]进行测定。国际仲裁机构一般采用的都是电解重量法。

3 人员培训

人员的专业知识、技术能力以及对工作的态度等都直接影响检验结果的质量。所以,在整个检测过程中,人员起关键性的作用。

在检测过程中选择适当的措施对影响检验结果的因素予以有效地控制,使影响控制在可以接受的程度,这些控制是通过实验过程的规范化操作来实现的。我们主要对影响分析结果的关键因素加强培训:

3.1 操作培训

着重培训对分析结果有直接影响的操作。如滴

定管的操作。滴定管可分为两种:一种是酸式滴定管,另一种是碱式滴定管。滴定管的使用要遵循:“两检、三洗、一排气,正确装液,注意手法,边滴边摇,半滴变色”的使用原则。眼睛与液面在同一水平面上,进行读数,在装好标准溶液或滴定至终点后,都必须等待 1~2 min,使溶液完全从器壁上流下后再读数。滴定时,控制滴定速度,先快后慢,快到终点时,边滴边摇。使用碱式滴定管时,左手捏玻璃珠所在部位上测,注意不能捏挤玻璃珠下方,否则会造成空气进入形成空隙。

3.2 样品处理培训

培训操作人员在样品处理时,要学会观察样品溶样过程中出现的各种现象,以便采用相应的解决措施。如:在冒高氯酸浓烟时,溶液变红,说明物料含铬高;试样分解时,溶液表面和杯壁有黑色悬浮物,说明含碳高;当物料沾杯底,不易摇散时,说明试样含硅高;物料中和时加氟化氢铵时会出现白色浑浊,则一般含钙、镁高等。

3.3 开展导师师徒等多种形式培训

为将老师傅的经验传承下去,每一位铜分析人员相互之间都结了对子。班组通过“每周一题”、“每月一讲”、“每季一赛”等活动将培训常态化(每周出一道分析检测的题目,在班组中普及理论知识;每个月就某个专题进行讨论,解决实际生产中的问题;每个季度在班组中开展标准溶液的标定、样品的分析操作等技能比赛一次)。

4 做好质量抽查,并严格考核

为提高员工的分析质量,保质保量完成分析任务,还要认真做好实验室内部质量抽查、外部质量抽查和新上岗人员的质量抽查,确保结果的精确度和准确性。

4.1 内部质量抽查

年初制定抽查计划,每月办公室按计划对各班组的相应分析元素按比例进行内部质量抽查,抽查误差严格按照国家标准的 80%进行判定,对当月抽查的数据,特别是铜、金、银,进行数据分析,通过比对,判断检测数据是否存在系统偏差,当发现结果可疑时,及时分析原因并进行纠正,保证检测结果的准确可靠。抽查结果纳入绩效考核,与职工岗位工资、奖金挂钩。

4.2 外部质量抽查

每月公司质计中心对分析测试中心进行抽样送至权威的检验机构分析比对,通过比对找出我们存

在的差距,对分析质量进行检验和管控。

检验人员在上岗前必须经过专业理论知识的考试和操作技能的考核,合格者方可持证上岗。在上岗前,要经过三次抽查,第一次随机抽取 5 个样品,在规定时间内报结果,不得有超差,这是考察新手掌握方法的程度,第二次抽查 10 个样品,第三次抽查 20 个样品,每个样品均为双杯,这是考察新手大批量操作的熟练程度。均合格后才能上岗。因为平时工作平均每人每天要做 60 个单杯,工作量小时,达到 100 个单杯,因此要求不止要快速,而且不得出质量差错。

通过内部和外部的质量抽查,发现工作中存在的不足,提高分析质量,按月考核。

5 定期开展质量分析会

出现质量差错时,召集本班技术人员和有经验的老师傅进行讨论、分析,针对具体问题,首先从理论上进行分析,再通过样品比对实验确认,确定影响分析准确度主要因素后,在分析班组就如何提高这类样品的分析质量开会,并形成制度。同时对造成质量差错实行三不放过原则:质量差错原因没找到不放过、当事人及其他人员没有受到教育不放过、没有制定相应防范措施不放过。

6 多参与技术交流

常与同行业兄弟单位,国内、国际权威机构交流学习,取长补短。经常组织技术人员进行探索性实验。通过开展与同行业间技术培训、疑难样品分析交流等各项合作,提高分析人员的技术水平。

在铜冶炼过程中铜的分析质量控制是非常重要的,因此,除了用上述必要的质控手段外,我们还采用控制图、加回收实验、管理样测试、标准物质等方式,对铜冶炼行业成分复杂、易变化的物料分析进行质量管控,以提高铜分析的准确度。在具体的质量控制中,需要根据实际情况作出具体的选择。

参考文献

[1]全国标准化管理委员会. 铜精矿化学分析方法 第 1 部分:铜量的测定:GB/T 3884. 1—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

National Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of copper concentrates part 1: Determination of copper Iodine titation method: GB/T 3884. 1—2012 [S]. Beijing: Standards Press of China,2012.

[2]胡艳巧,程文翠,支云川,等. 氨水-氯化铵二次沉淀-碘量法快速测定冰铜中铜的含量[J]. 中国无机分析化学, 2015,5(4):65-68.

HU Yanguo, CHENG Wencui, ZHI Yunchuan, et al. Rapid determination of copper in matte by ammonia-ammonium chloride secondary precipitation-iodometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical chemistry, 2015,5(4):65-68.

[3]全国有色金属标准化技术委员会. 阳极泥化学分析方法 第 1 部分:铜量的测定:YS/T 745. 1—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Methods for chemical analysis of anode slime part 1: Determination of copper content: YS/T 745. 1—2010 [S]. Beijing: Standards Press of China,2010.

[4]全国有色金属标准化技术委员会. 粗铜化学分析方法 第 1 部分:铜量的测定:YS/T 521. 1—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Chemical analysis of crude copper part 1: Determination of copper content: YS/T 521. 1—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China,2009.

[5]全国有色金属标准化技术委员会. 阳极铜化学分析方法 第 1 部分:铜量的测定:YS/T 1230. 1—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.

National Technical Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Anode copper chemical analysis method part 1: Determination of copper content: YS/T 1230. 1—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China,2018.

[6]刘久苗. 电解重量法测定混合铜矿中自由氧化铜[J]. 中国无机分析化学,2014,4(2):32-35.

LIU Jiumiao. Determination of free copper oxide in mixed copper minerals by electrolytic gravimetry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical chemistry ,2014, 4(2):32-35.