

铜精矿中铜的电解重量法测定及其与碘量法测定的比较

颜立新 刘金优* 杨琛 冯晓青 程堆强

(通标标准技术服务有限公司,天津 300457)

摘要 采用电解重量法,以硝酸、硫酸消解试样,加入氢溴酸除去杂质元素,氨水分离过滤,含铜滤液进行电解称重,并辅以电感耦合等离子体原子发射光谱法测定残渣、残液中的回收铜,得到铜精矿中的铜含量。通过标准样品准确度实验,可知电解重量法测定铜精矿铜含量准确可靠,并对抽取的10个铜精矿样品进行测定,并将其测定结果与经典碘量法测定结果对比,绝对偏差均在 $\pm 0.15\%$ 以内,测定结果吻合。通过精密度比较发现,电解重量法所得标准样品 GBW07166 和检测样 Cu-10 相对标准偏差分别为 0.20% 、 0.19% ,均较碘量法 0.34% 、 0.28% 小,具有更高的精密度。因此,推广电解重量法测定铜精矿中铜含量很有必要。

关键词 铜精矿;电解重量法;铜含量;碘量法

中图分类号:O655.2 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2019)04-0000-00

Determination of Copper Content in Copper Concentrates by Electrogravimetric Method and Its Comparison with Iodometric Method

YAN Lixin, LIU Jinyou*, YANG Chen, FENG Xiaoqing, CHENG Duiqiang
(SGS-CSTC Standards Technical Services Co., Ltd, Tianjin, 300457, China)

Abstract In this paper, the copper content in copper concentrates is determined by electrogravimetric method. The sample is digested with nitric acid and sulfuric acid. Impurity elements are removed by adding hydrobromic acid. The solution is added with excess ammonia and filtered. The copper-containing filtrate is then electrolyzed and deposited copper weighted. The trace of copper in the residue and residual liquid is determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. From the experiment of accuracy, it can be concluded that electrogravimetric method is accurate and reliable. The results of 10 copper concentrate samples are in consistent with those by iodometric method, with deviations all less than 0.15% . In the precision experiment, the RSD results by electrogravimetric method of sample GBW07166

收稿日期:2019-03-08 **修回日期**:2019-04-02

基金项目:国家自然科学基金重点项目(U1663202);中石化科技部攻关项目(P16079)

作者简介:颜立新,男,高级工程师,主要从事石化、矿产检验研究。E-mail:lisson.yan@sgs.com

通信作者:刘金优,男,工程师,主要从事岩石矿物化学分析研究。E-mail:larry-jy.liu@sgs.com

本文引用格式:颜立新,刘金优,杨琛,冯晓青,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):-.

YAN Lixin, LIU Jinyou, YANG Chen, FENG Xiaoqing, et al. Determination of Copper Content in Copper Concentrates by Electrogravimetric Method and Its Comparison with Iodometric Method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4) :-.

and Cu-10 are 0.20%, 0.19%, respectively, less than 0.34%, 0.28% by iodometric method, indicating a higher precision of electrogravimetric method. Therefore, it is necessary to promote the electrogravimetric method to determine the copper content in copper concentrates area.

Keywords copper concentrates; electrogravimetric method; copper content; iodometric method

前言

铜作为一种过渡金属元素,它的单质和合金具有延展性好,导热和导电性高,耐腐蚀等优点,因此在电子元件、电气、机械、交通和建筑等诸多领域应用广泛。我国从 2002 年开始便是世界上最大的精炼铜消费国,但铜矿资源存储却严重不足,作为铜冶炼过程中重要的原材料——铜精矿,在我国有超过 70% 还依赖进口^[1]。铜精矿中铜含量的高低与品位直接关系着铜精矿的等级与价格,因此在进行铜精矿贸易时,对相应的铜精矿检测结果准确性和稳定性提出越来越高的要求。

目前我国铜精矿铜含量检测多采用碘量法^[2-3],也有文献报道可采用 X 射线荧光光谱法(XRF)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[4],但不常见。而国际上主要铜精矿资源生产国及贸易仲裁机构多采用电解重量法^[5]。碘量法影响因素较多,包括滴定溶液 pH 值,还原剂 KI 加入形式、加入量,KSCN 加入时机,硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度与保存条件等^[6]。同时,碘量法采用肉眼观察滴定终点,受基体本身颜色与操作者经验影响较大。这造成碘量法测试铜精矿铜含量时,不同实验室间允许差可达 $\pm 0.3\%$ 。而电解重量法采用电解称重,在试样前处理时,通过添加掩蔽剂及沉淀剂,进行分离过滤,可将铜电解过程中杂质元素的影响控制到最小,电解重量法不同实验室间允许差可保持在 $\pm 0.15\%$ ^[7]。这对铜精矿贸易双方交易不确定性影响更小。以 2018 年我国铜精矿进口 1 972 万 t 为例,0.1% 的铜含量误差在我国引起的铜精矿进口贸易误差一年便超过 3 000 万美元(以铜精矿铜含量 25%,7996 美元/金属吨计^[8])。因此采用电解重量法测定铜精矿中铜含量意义重大。目前,国内已有不少关于电解重量法测定铜及铜合金^[9-10]、氧化铜矿^[11-12]中铜含量的报道,对于铜精矿中电解重量法测铜含量则报道较少,本文通过电解重量法(电解称重,并辅以 ICP-AES 法测定消解残渣、电解残液中的回收铜),测得铜精矿中铜含量,与经典碘量法相比,电解重量法具有更高的精密度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

101A-3S 电热恒温干燥箱(天津市盛源金星实验电炉有限公司),SX-G12133 节能箱式电炉(天津中环电炉股份有限公司),CT1462-30 电热板(天津拓至明实验仪器技术开发有限公司),44B 电解分析器(上海雷磁创益仪器仪表有限公司),网状铂阴极,螺旋状铂阳极,铂坩埚,Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

铜精矿标准样品(GBW07166、ZBK 338、ZBK 340),硝酸(1+1),硫酸(1+1),盐酸(1+1),氢溴酸,氯化钠溶液(10 g/L),氨水,乙醇($V_{乙醇} \geq 95\%$)。

纯铜片($\omega_{Cu} \geq 99.999\%$),盐酸,硝酸混酸(7+3),溴素,氟化氢铵,氟化氢铵饱和溶液,FeCl₃ 溶液(100 g/L),乙酸铵溶液(300 g/L, pH=5),淀粉溶液(5 g/L),碘化钾,KSCN 溶液(100 g/L),硫代硫酸钠标准滴定溶液(0.04 mol/L)。

1.2 实验方法

1.2.1 电解重量法

称取 1~2 g 样品,精确至 0.1 mg,置于 300 mL 锥形烧杯中,加入 20 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,低温加热 10 min,再加入 40 mL 硫酸(1+1),缓慢加热至试样完全分解,并继续加热至冒浓白烟,取下冷却。加入 5 mL 水,10 mL 氢溴酸,加热至冒浓白烟,冷却。再补加 5 mL 硫酸(1+1)和 10 mL 氢溴酸,加热至冒白烟,除去试样中砷、锑、锡、硒等杂质,冷却。加入 100 mL 水,煮沸溶解,加入 1 mL 氯化钠溶液(10 g/L)可使试样中少量杂质银以氯化银形式沉淀,冷却。用慢速滤纸过滤到 300 mL 锥形烧杯,保留滤纸及残渣 1。

上述滤液一边搅拌一边加入氨水至氢氧化铜沉淀,继续加入氨水至沉淀溶解,过量 30 mL,中速滤纸过滤。滤液收集在 500 mL 烧杯中,沉淀洗涤至原烧杯,加 10 mL 硫酸(1+1)溶解沉淀,加水稀释至 100 mL。再边搅拌边加入氨水,直至出现氢氧化铁沉淀并过量 30 mL,用原滤纸过滤,滤液合并到 500 mL 烧杯中,保留滤纸及沉淀 2。

将上述合并的滤液,加热蒸发至 250 mL,加入 20 mL 硫酸(1+1)、20 mL 硝酸(1+1),用电解分析器电解,恒定电流 1 A,电解 2~3 h。待电解液变为无色后,继续电解 1 h。电解完成后,取下铂阴极,先用水冲洗,再用乙醇冲洗,然后置于 80 °C 烘箱中干燥 5 min,称量电解前后阴极增重,计算电解铜含量。电解残液保留。

滤纸及沉淀 2 上的沉淀用少量水冲洗至原烧杯,并加入 15 mL 盐酸(1+1)煮沸溶解沉淀,溶液并入上述电解残液。所剩滤纸 2 和滤纸及残渣 1 一同放入铂坩埚,800 °C 马弗炉灰化,酸洗,并入上述电解残液,最后再一并定容到 500 mL 容量瓶。而后在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定回收铜含量。

1.2.2 电解重量法结果计算

电解重量法所得总的铜含量 = 电解铜含量 + ICP-AES 法测定所得回收铜含量

$$\omega_{\text{Cu}}(\%) = \frac{m_2 - m_1 + m_3}{m} \times 100$$

m —称样质量, g;

m_1 —电解前阴极质量, g;

m_2 —电解后阴极质量, g;

m_3 —ICP-AES 回收铜的质量, g。

1.2.3 碘量法

称取 0.5~1 g 样品,精确至 0.1 mg,置于 300 mL 锥形烧杯中,加入 20 mL 盐酸,低温加热 3~5 min,加入 5 mL 溴素,约 2~3 min,加入 0.5 g 氟化氢铵,继续加热,加入 10 mL 硝硫混酸(7+3)蒸发近干,补加 1~2 mL 硝硫混酸(7+3),蒸干。加 30 mL 水,1~2 mL 盐酸,煮沸溶解,取下冷却。

上述锥形烧杯中加入 1 mL FeCl_3 溶液(100 g/L),并滴加乙酸铵溶液至红色不再加深并过量 3~5 mL,滴加氯化氢铵饱和溶液至红色消失并过量 1

mL,摇匀。向溶液中加入 2~3 g 碘化钾摇匀,迅速用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色,加入 2 mL 淀粉溶液,临近终点时,加入 1 mL KSCN 溶液,激烈摇至蓝色加深,再滴定至蓝色消失为终点。

1.2.4 碘量法结果计算

碘量法所得铜含量为:

$$\omega_{\text{Cu}}(\%) = \frac{T \cdot V_1}{m} \times 100$$

m —称样质量, g;

T —滴定度, 1 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当的铜的质量, g/mL;

$$T = \frac{M}{V} \quad (V \text{ 为按上述碘量法步骤消解质量为 } m$$

的纯铜片,滴定所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL);

V_1 滴定样品消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 电解重量法前处理用酸量的影响

铜精矿试样前处理时,一般采用多种酸,其中消解用硝酸、硫酸量以及去除杂质所用氢溴酸量对最终铜含量结果影响较明显。选取铜精矿标准样品 GBW07166 进行用酸量条件实验,结果如表 1 所示。通过实验发现,消解用酸量过少,消解不彻底,最终电解铜结果会偏低;去除杂质用 HBr 用量过少,试样杂质去除不完全,最终电解铜结果又会偏高;两者酸用量过量时,结果也较稳定,但过量存在一定的原材料浪费,因此实验最终选择为消解用酸量为 20 mL HNO_3 (1+1)、40 mL H_2SO_4 (1+1),去除杂质用酸 HBr 20 mL,此条件下电解重量法结果较理想。

表 1 电解重量法前处理用酸量的影响

Table 1 The effect of acid amount in the pre-process of electrogravimetric method

用酸量	测试值/%	标准值/%	偏差/%	允许差/%
10 mL HNO_3 (1+1)+20 mL H_2SO_4 (1+1)	23.73	24.20	-0.47	±0.20
20 mL HNO_3 (1+1)+40 mL H_2SO_4 (1+1)	24.22	24.20	0.02	±0.20
30 mL HNO_3 (1+1)+50 mL H_2SO_4 (1+1)	24.25	24.20	0.05	±0.20
10 mL HBr	24.43	24.20	0.23	±0.20
20 mL HBr	24.22	24.20	0.02	±0.20
30 mL HBr	24.19	24.20	-0.01	±0.20

2.2 电解重量法准确度实验

利用电解重量法对铜精矿标准样品 GBW07166、ZBK338、ZBK340 进行重复测定($n=8$),验证方法准确度,结果如表 2 所示。测定平均值

与标准值吻合,准确度高,相对标准偏差(RSD)均小于 0.5%,精密度好^[13]。这表明电解重量法测定铜精矿铜含量准确、可靠。

表2 电解重量法准确度实验

Table 2 Accuracy experiment of electrogravimetric

method ($n=8$) /%

标准样品	测试平均值	标准值	RSD
GBW07166	24.23	24.20±0.20	0.20
ZBK338	20.58	20.56±0.09	0.18
ZBK340	16.58	16.60±0.05	0.15

2.3 电解重量法同碘量法方法比较

电解重量法采用恒电流法电解铜,并辅以 ICP-AES 法测定残渣、残液中的回收铜。电解溶液中如有杂质金属元素的存在,会影响最终电解沉积物的质量。因此在样品前处理时需加入足量掩蔽剂及沉淀剂等,多次过滤分离,除去杂质元素。由于步骤较多,电解重量法测定周期较碘量法长,但后续称量影响因素少。电解重量法测定不确定度主要来源于微量回收铜的测定,总的不确定度小,精密度高。有文献报道电解重量法测定铜及铜合金中铜含量不确定度仅为 0.025%^[14]。

碘量法通过硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定铜离子氧化所得的 I₂,由消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积计算 I₂ 的量,间接推算出铜的含量。此法不需要重复过滤分离,不需要仪器辅助测定,因而测定周期

相对较短,但由于碘量法涉及两步氧化还原反应,受样品前处理,溶液环境 pH 值,滴定溶液及添加辅料等众多因素影响^[15],碘量法测定不确定度来源较多,总的不确定度相对较大,精密度相对较低。标准值为 24.20% 的铜精矿标准样品 GBW07166,文献报道碘量法不确定度可达 0.24%^[16]。

2.4 电解重量法同碘量法测定结果比较

随机抽取了 10 个实验室铜精矿检测样品进行电解重量法测定铜含量,并同碘量法测定结果作对比,测定结果(取两次平行实验平均值)如表 3 所示。10 个样品电解重量法同碘量法的绝对偏差均在 ±0.15% 内,两种方法测定结果基本吻合。

2.5 电解重量法同碘量法测试精密度比较

以铜精矿标准样品 GBW07166(铜含量标准值 24.20%±0.20%)为例,并选取实验室检测样品 Cu-10 分别采用电解重量法和碘量法进行 8 次平行实验,比较两种方法精密度,结果如表 4 所示。电解重量法同碘量法相比,具有更低的相对标准偏差(RSD),精密度更高。这也证实了上述方法讨论中电解重量法影响因素少,不确定度小等优点。

表3 电解重量法同碘量法测定结果比较

Table 3 Comparison of testing results by electrogravimetric method and iodometric method

样品编号	电解重量法/%	碘量法/%	绝对偏差/%
Cu-1	29.40	29.49	-0.09
Cu-2	29.64	29.54	0.10
Cu-3	29.33	29.21	0.12
Cu-4	29.09	29.05	0.04
Cu-5	29.23	29.12	0.11
Cu-6	29.17	29.15	0.02
Cu-7	29.25	29.34	-0.09
Cu-8	26.82	26.84	-0.02
Cu-9	28.83	28.79	0.04
Cu-10	28.73	28.65	0.08

表4 电解重量法同碘量法精密度比较

Table 4 Comparison of precision of electrogravimetric method and iodometric method

测定方法	GBW07166						Cu-10					
	测定值				平均值	RSD	测定值				平均值	RSD
电解重量法	24.22	24.19	24.25	24.28	24.23	0.20	28.75	28.71	28.79	28.67	28.75	0.19
	24.26	24.30	24.19	24.16			28.77	28.82	28.78	28.68		
碘量法	24.17	24.24	24.19	24.33	24.24	0.34	28.78	28.66	28.85	28.63	28.72	0.28
	24.26	24.21	24.39	24.15			28.69	28.65	28.81	28.73		

3 结论

本文通过电解重量法测定铜精矿中的铜含量,

并同经典碘量法比较。电解重量法分析结果准确度可靠,相比于碘量法,测定周期稍长,但测定结果影响因素少,具有更高的精密度。电解重量法在铜精

矿进出口贸易中,不仅能提供更稳定的分析结果,降低由于检测偏差造成的贸易不确定性,还可以减少同国际铜精矿贸易仲裁机构检测方法不一致带来的被动性,具有很好的推广应用价值。

参考文献

- [1]彭勃,马骏,王华俊. 我国铜消费情况及发展趋势[J]. 资源再生(*Resource Recycling*),2018(2):34-36.
- [2]肖玉萍,张旭,曹宏杰. 碘量法测定铜精矿中的铜[J]. 光谱实验室(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*),2011,28(5):2317-2319.
- [3]邱海鸥,郑洪涛,汤志勇. 岩石矿物分析[J]. 分析实验室(*Chinese Journal of Analysis Laboratory*),2014,33(11):1349-1364.
- [4]侯晋,窦怀志,吕翔. 我国进口铜精矿检验方法的研究进展[J]. 理化检验-化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis*),2010,46(10):229-1232.
- [5]DANIEL C H. Quantitative Chemical Analysis 8th Ed[M]. New York: W. H. Freeman and Company, 2010: 367-368.
- [6]黄宗权,周建红,钟秀琴. 铜精矿中铜品位化验结果产生偏差的原因分析[J]. 广东化工(*Guangdong Chemical Industry*),2017,44(9):120-121.
- [7]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(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2014,4(2):32-35.
- [8]冯天龙. 铜精矿定价分析[J]. 有色矿冶(*Non-Ferrous Mining and Metallurgy*),2012,28(4):63-68.
- [9]吕茜茜,张钊,王晋平. 电解重量法测定阳极铜中铜[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2017,37(5):30-33.
- [10]宋楠,李鲜红. 电解重量法与 ICP-OES 联用测定阴极铜中铜及杂质元素[J]. 科技创新导报(*Science and Technology Innovation Herald*),2018(22):238-240.
- [11]佺云. 碘量法与电解重量法测定氧化铜矿中酸溶铜的方法比较[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2013,3(2):43-45.
- [12]刘子良,杜微. 碘量法与电解重量法测定氧化铜矿中铜的方法对比[J]. 科技创业家(*Technological Pioneers*),2012,8(15):174.
- [13]中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规范: DZ/T 0130—2006[S]. 北京: 中国标准出版社,2006.
- [14]郭寿鹏. 电解法测定铜含量的不确定度评估[J]. 山东冶金(*Shandong Metallurgy*),2009,31(5):133-135.
- [15]杨荣清. 浅析碘量法测定铜精矿中铜含量的影响因素[J]. 科学技术创新(*Scientific and Technological Innovation*),2018(29):9-10.
- [16]李海华. 碘量法测定铜精矿中铜量的不确定度评定[J]. 西部探矿工程(*West-china Exploration Engineering*),2015(12):132-134.