doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2014.04.014

碘量法连续测定选矿废水中的铜铁

高倩倩　刘海波　张　园

（厦门紫金矿冶技术有限公司，福建 厦门 361101）

摘　要　针对选矿废水中的铜离子和铁离子，在滴定铜离子含量的基础上，向滴定液中继续加入三氯化铝溶液作为解蔽剂将铁离子解蔽，此时溶液呈深棕色，以硫代硫酸钠标准溶液继续滴定铁，溶液深棕色消失转为奶白色即为滴定终点，避免了单独滴定铜铁含量的麻烦，且在滴定铁离子含量时无需除铜。经实验验证，对选矿废水中铁含量进行滴定与重铬酸钾滴定铁含量的结果一致，相对误差小于 2.03%，加标回收率在 95.80%～101.9%，相对标准偏差（RSD，n＝10）在 0.48%～1.5%。方法精密度高，重现性好，简便快捷，可以满足选矿废水中铜、铁含量的测定要求。

关键词　选矿废水；碘量法；重铬酸钾；铜；铁

中图分类号：O655.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2014)04-0000-00

Continuous Determination of Copper and Iron in Flotation Wastewater by Iodometric Method

GAO Qianqian, LIU Haibo, ZHANG Yuan

(*Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co. Ltd*, *Xiamen*, *Fujian* 361101, *China*)

Abstract　In this paper, experiments were on flotation wastewater containing copper and iron ions, Based on the determination of copper content, aluminum chloride solution was added to unmask the ferric icon. At this point, the solution was dark-brown and the titration end point was ended when the solution color turned from dark-brown solution to milk white. This method avoided the troubles of individual titration of copper and iron ions. In addition, removal of copper ions was not required when iron ions were titrated. The determination results were consistent with those obtained by the potassium dichromate titrimetricmethod. The relative error was less than 2.03%, and the recovery was in the range of 95.80% ～101.9%, with the relative standard deviations (n＝10) of 0.48%～1.5%. The method is of high precision, and good reproducibility, and it is simple and efficient to meet the requirements for the determination of copper and iron contents in flotation wastewater.

Keywords　mineral processing wastewater; iodimetry; potassium dichromate; copper; iron

0　引言

选矿废水中常常需要对铜离子和铁离子的含量进行测定，通常采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）、原子吸收光谱法等，但对于高含量离子的测定，溶液因需稀释，可能引入系统误差，因此滴定法在高含量离子的测定中，应用较为广泛。目前，测定铜离子的方法以碘量法最为经典[1-4]，也是国家标准（GB/T 14353.1—2010）采用的方法，铁离子的测定方法有硫代硫酸钠滴定法[5]、重铬酸钾滴定法（GB/T6730.5—2007）及 EDTA 滴定法[6]等。但这些方法均无法满足铜铁离子含量同时测定的需求，

收稿日期：2014-07-20　　**修回日期**：2014-08-12

作者简介：高倩倩，女，助理工程师，主要从事矿冶产品分析研究。E-mail：xiaomihuqianqian@126.com

且在以重铬酸钾法滴定铁离子含量时还需将铜离子除去，较为麻烦。在以经典碘量法对铜离子含量测定的基础上，对铁离子的含量进行滴定，节省了大量的时间，避免了很多不必要的麻烦，且经实验验证，该方法满足选矿废水中铜、铁离子同时测定的需要，可以用于选矿废水中铜、铁离子的测定。

1　实验部分

1.1　主要试剂

乙酸铵溶液（pH＝5）：称取 90 g 乙酸铵置于 400 mL 烧杯中，加入 100 mL 冰乙酸和 15 0mL 水，搅拌溶解，稀释至 300 mL，混匀，待用。

饱和氟化氢铵：在不断搅拌下向纯水中加入氟化氢铵直至不再溶解为止。

碘化钾溶液（500 g/L）：称取 500 g 碘化钾于 1 000 mL 烧杯中，加水溶解，溶解后稀释至 1 000 mL，混匀，转移至棕色瓶中贮存，待用。

淀粉溶液：称取 5 g 淀粉于 1 000 mL 烧杯中，以少量水润湿后，加入沸水使其溶解，稀释至 1 000 mL，混匀，待用。

硫氰酸钾溶液：于 400 mL 烧杯中称取 10 g 硫氰酸钾，以 100 mL 水溶解，加入 2 g 碘化钾溶解后加入 2 mL 淀粉溶液，以约 0.04 mol/L 的碘溶液滴加至恰好蓝色，再以硫代硫酸钠标准溶液滴至蓝色恰好消失。

氯化铝溶液（300 g/L）：称取 300 g 三氯化铝与 1 000 mL 烧杯中，加水至三氯化铝溶解，稀释至 1 000 mL，混匀，待用。

铜标准储备溶液（2.000 mg/mL）：准确称取 1.0 g（精确至 0.000 1 g）铜片于 500 mL 的锥形瓶中，加 40 mL 硝酸溶解，加盖表面皿，低温使其溶解，以水冲洗表面皿及杯壁，冷却至室温，将此溶液转移至 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，备用。

硫代硫酸钠溶液：于 1 000 mL 烧杯中称入 100 g 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$），同时加入 500 mL 无水碳酸钠溶液，将此溶液转移至 10 L 的棕色试剂瓶内，以冷却后的煮沸蒸馏水定容至刻度，静置两周，使用时过滤，混匀，静置 2 h。

1.2　实验原理

样品经处理后，加入乙酸铵调整酸度，加入氟化氢铵与铁形成络合物，达到掩蔽铁的目的，利用铜离子与碘化钾之间的反应，以淀粉为指示剂，以硫代硫酸钠溶液对铜离子进行滴定。在滴定铜离子含量后，加入三氯化铝溶液解蔽溶液中的铁离子，以硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定样品中的铁含量。

1.3　实验方法

移适量溶液于锥形瓶中，加入 5 mL HNO_3，在电热板上低温处加热至近干，取下稍冷，用水冲洗表面皿及杯壁，加水至 40 mL，冷却，待滴定；向烧杯中加入乙酸铵溶液至红色并过量 3～5 mL，加入饱和氟化氢铵溶液至红色消失并过量 1 mL，摇匀，再加入 5 mL 的碘化钾溶液，迅速以硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加入 2 mL 的淀粉溶液，滴定至蓝紫色消失，加入 5 mL 的硫氰酸钾溶液，观察蓝紫色是否返回，若返回，滴定至蓝紫色刚好消失即为终点。以此计算样品中铜含量。在上述溶液中，加入 20 mL 解蔽剂三氯化铝溶液，摇匀，静置 5 min，使铁离子完全解蔽，此时溶液呈深棕色，以硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至深棕色消失转至奶白色，即为滴定终点。以此计算样品中铁含量。

1.4　标定

移取三份 20.00 mL 的铜标准储备溶液于 500 mL 锥形烧瓶中，加入 5 mL HNO_3，在电热板低温处加热至近干，取下稍冷，用水冲洗表面皿及杯壁，加水至 40 mL，冷却至室温。按实验方法进行标定，并以式（1）对硫代硫酸钠标准溶液的实际浓度进行计算：

$$c = \frac{c_0 \cdot V_1}{M \cdot V_2} \tag{1}$$

式中：c—硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

c_0—铜标准储备溶液浓度，mg/mL；

V_1—铜标准储备溶液的体积，mL；

V_2—标定时消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

M—铜的摩尔质量，g/mol。

1.5　选矿废水中铜、铁含量的计算

样品中铜、铁含量的计算公式如式（2、3）。

$$\rho_{(Cu)/g \cdot L} = \frac{c(V - V_0)}{V} \times M_{(Cu)} \tag{2}$$

$$\rho_{(Fe)/g \cdot L} = \frac{c(V_2 - V_0)}{V} \times M_{(Fe)} \tag{3}$$

式中：$\rho_{(Cu)}$ —溶液中铜的含量，g/L；

$\rho_{(Fe)}$—溶液中铁的含量，g/L；

V_1—消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_2—测定时，滴定铁离子所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_0—测定时，滴定空白试液所消耗的硫代硫酸

钠标准滴定溶液的体积,mL;

V—移取试液的体积,mL

M—摩尔质量,g/mol;

c—硫代硫酸钠标准溶液的实际浓度,mol/L。

2 结果与讨论

2.1 氯化铝加入量的选择

配制含有一定浓度的铜、铁离子的样品溶液,向滴定铜含量后的样品溶液中分别加入 5,10,15,20,25 mL 的氯化铝溶液(300 g/L),在滴定过程中发现,在加入 5,10,15 mL 后的溶液,溶液在未到达滴定终点时深棕色已经消失呈黄色,无法滴至终点。加入 20,25 mL 的溶液则可正常滴定至终点,由此可知,氯化铝的加入量至少应在饱和氟化氢铵加入量的 3 倍以上才能达到完全解蔽铁离子的目的,根据实验现象及结果,选择氯化铝溶液(300 g/L)最佳加入量为 20 mL。

2.2 准确度实验

选取某选矿废水,将碘量法测定的铁含量与重铬酸钾法测定的铁含量进行对比,结果见表 1。

根据表 1 的测定结果可知,应用碘量法与重铬酸钾法对样品中铁含量进行测定,结果无明显差异,相对误差小于 2.03%,准确度满足分析要求,可以采用碘量法对选矿废水中铁含量进行测定。

表 1　不同方法滴定结果对比

Table 1　Comparison of analytical results with different methods　/($g \cdot L^{-1}$)

样品	重铬酸钾滴定法	碘量法	相对误差/%
1#	10.55	10.13	2.03
2#	11.33	10.94	1.80
3#	7.79	7.62	1.17
4#	13.35	13.19	0.60

2.3 加标回收实验

对某选矿废水 4 个样品进行加标回收实验,回收率在 95.80%～101.9%之间。

表 2　加标回收实验

Table 2　Recovery tests of the method　/($g \cdot L^{-1}$)

样品	测定值	加入量	测定总量	回收率/%
1#	10.13	10.00	19.98	98.50
2#	10.94	10.00	20.52	95.80
3#	7.62	7.00	14.75	101.9
4#	13.19	13.00	26.00	98.54

2.4 精密度实验

对某选矿废水,每个样品平行测定 10 次,按照实验方法,对废水中铜、铁含量进行滴定,结果见表 3。由表 3 可以看出,方法的相对标准偏差在 0.48%～1.5%,满足分析要求。

表 3　方法精密度实验

Table 3　Precision tests of the method(n=10)　/($g \cdot L^{-1}$)

样品	测定项目	测定值										平均值	RSD/%
1#	铜含量	5.75	5.70	5.80	5.82	5.78	5.64	5.61	5.90	5.82	5.76	5.76	1.5
	铁含量	10.13	10.16	10.25	10.20	10.24	10.26	10.23	10.24	10.19	10.26	10.22	0.48
2#	铜含量	6.50	6.42	6.47	6.60	6.54	6.44	6.48	6.62	6.46	6.57	6.51	1.1
	铁含量	10.94	10.86	10.79	10.80	10.81	10.92	10.78	10.76	10.87	10.79	10.83	0.57

3 结语

在以碘量法滴定铜的基础上,向溶液中加入氯化铝解蔽铁离子,此时溶液呈深棕色,继续以硫代硫酸钠标准溶液滴定铁,溶液深棕色消失转为奶白色即为滴定终点。以重铬酸钾滴定铁含量的方法为参照,对样品中铁含量的滴定结果与之一致,相对误差小于 2.03%。以某选矿废水为例,加标回收率在 95.80%～101.9%,样品的相对标准偏差(n=10)在 0.48%～1.5%,满足分析要求,方法简便、快速,可用于选矿废水中铜、铁含量的连续滴定。

参考文献

[1] 赵树宝,赵剑文. 多聚磷酸钠掩蔽碘滴定法测定铜矿石中铜[J]. 冶金分析,2013,33(8):76-80.

[2] 李风,席永婷. 碘量法测定铜矿石中铜方法的改进[J]. 岩矿测试,2009,28(1):77-78.

[3] 宋飞,丁仕兵,闵国华,刘稚,张庆建. 碘量法测定铜锍中铜含量[J]. 中国无机分析化学,2013,3(3):24-26.

[4] 佡云. 碘量法与电重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,2013,3(2):43-45.

[5] 姚贵兰. 铜精矿中铁含量的测定[J]. 青海科技,2006(5):31-32.

[6] 李成虹. 镀铜溶液中硫酸铜铁离子及氯离子测定方法的改进[J]. 电镀与精饰,2005,27(1):41-42.