

碘量法测定铜冶炼烟尘中铜含量

孔凡丽 袁梦梅 杨欣 华宏全 毛云娟 邹文

(富民薪冶工贸有限公司, 昆明 650400)

摘要 研究了铜冶炼烟尘中铜含量的测定方法, 试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸及硫酸分解, 氢溴酸除去砷、锡、锑, 硫酸除去硒的干扰。进一步对滴定条件和共存元素的干扰及消除进行了实验, 最终确定了最佳条件。按照实验方法测定6个铜冶炼烟尘样品中铜含量, 结果的相对标准偏差为0.22%~0.65%, 精密度高, 准确度好。样品加标回收率在98.9%~100%, 适用于铜冶炼烟尘中铜含量为5.00%~65.00%的样品测定。

关键词 碘量法; 铜冶炼烟尘; 铜

中图分类号: O655

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)05-0056-07

Determination of Copper in Copper Smelting Dust by Iodine Method

KONG Fanli, YUAN Mengmei, YANG Xin, HUA Hongquan, MAO Yunjuan, ZOU Wen

(Fumin Pay Smelting Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650400, China)

Abstract The determination method of copper content in copper smelting dust was studied. The samples were decomposed with hydrochloric acid, hydrofluoric acid, nitric acid, perchloric acid and sulfuric acid, hydrobromic acid removed the interference of arsenic, tin, antimony, and sulfuric acid removed the interference of selenium. The titration conditions and the interference and elimination of the coexistence elements were further tested, and the optimal conditions were finally determined. According to the experimental method, the relative standard deviation was 0.22%—0.65%, and the precision was high and the accuracy was good. The recovery rate of the sample is between 98.9%—100%, which is suitable for the determination of copper content ranging from 5.00%—65.00% in copper smelting smoke.

Keywords iodine method; copper smelting dust; copper

前言

铜冶炼烟尘是在铜冶炼生产中产生的大量冶炼烟尘。作为铜冶炼生产过程中产生的主要固体副产物, 其特点是尘量大(约占原料量的2%~50%), 元素含量波动范围广, 颗粒较细, 以硫酸盐、氧化物、砷酸盐、硫化物为主。铜冶炼烟尘中常见元素有铜、

铅、锌、铋、砷、锑、镉、金、银等有害或有害元素。如果直接丢弃, 会造成环境污染及资源浪费; 如果直接返回熔炼系统进行处理, 会降低炉处理能力, 恶化炉况, 同时造成炉料中有害成分增多, 有害杂质的积累会直接影响电铜或粗铜的质量。

在精矿资源紧张的环境下, 各铜冶炼企业纷纷把烟尘作为新的原料提取其中有价金属。做到既增

收稿日期: 2019-05-27 修回日期: 2019-06-21

作者简介: 孔凡丽, 女, 工程师, 主要从事冶金分析研究。E-mail: kfl1122@163.com

本文引用格式: 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 in Copper Smelting Dust by Iodine Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 56-62.

加经济效益,又保护环境的“双赢”局面。因此,准确测定铜冶炼烟尘中主要元素的含量,对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率并减轻对环境的污染及进行贸易的双方都有着巨大的推动作用。铜作为铜冶炼烟尘中的主要元素之一,准确测定其含量有十分重要的意义。

目前,铜的测定方法主要有原子吸收光谱法(AAS)^[1]、X 射线荧光光谱法^[2]、分光光度法^[3]、碘量法^[4-5]和电解重量法^[6-7]等。对高含量的铜,一般采用碘量法、电解重量法和螯合滴定法^[8-9]。

本文采用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸及硫酸分解试样,氢溴酸除去砷、锡、锑,硫酸除去硒的干扰。实验了滴定条件和共存元素的干扰及消除,最终确定了实验方法。将其应用于铜冶炼烟尘试样分析,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

除非另有说明,分析中仅使用确认为分析纯的试剂,所用水均为蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。

乙酸铵溶液(300 g/L):称取 90 g 乙酸铵,置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL 水和 100 mL 冰乙酸,溶解后,用水稀释至 300 mL,混匀,此溶液 pH 值为 5。

硫氰酸钾溶液(100 g/L):称取 10 g 硫氰酸钾于 400 mL 烧杯中,加入 100 mL 水溶解,加入 2 g 碘化钾,溶解后加入 2 mL 淀粉溶液(5 g/L),滴加碘溶液(0.04 mol/L)至恰好呈蓝色,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色刚好消失。

硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0.030 \text{ mol/L}]$:准确称取 75 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)于 2 000 mL 烧杯中,加入 2 g 无水碳酸钠,加入 1 000 mL 煮沸并冷却至室温的去离子水溶解完全后,移入 10 L 棕色试剂瓶中,用煮沸并冷却至室温的去离子水稀释至约 10 L,摇匀,静置两周。使用时过滤。

铜标准溶液 1(3 mg/mL):准确称取 0.300 0 g 纯铜($W_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,电热板上低温加热至溶解完全,继续加热蒸至近干,取下冷却,用水吹洗表面皿及杯壁,加热煮沸,使盐类完全溶解,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

铜标准溶液 2(6.0 mg/mL):准确称取 0.600 0 g 纯铜($W_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$)于 100 mL 烧杯中,加入 10 硝酸(1+1),盖上表面皿,于电热板上低温加热至溶解完全,继续加热蒸至近干,取下冷却,用水吹洗表面皿及杯壁,加热煮沸,使盐类完全溶解,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

铜标准储备溶液(1.00 mg/mL):准确称取 1.000 0 g 处理过的纯铜($W_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$)置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,电热板上低温加热至溶解完全,煮沸除去氮的氧化物,取下,冷却,用水吹洗表面皿及杯壁,移入 1 000 mL 容量瓶中,补加 50 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻线,混匀。铜标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):准确移取 20 mL 铜标准储备溶液于 200 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻线,混匀。

氨-氯化铵洗液:称取 1 g 氯化铵溶液溶于 98 mL 水中,加入 2 mL 氨水,混匀。

1.2 硫代硫酸钠标准滴定溶液的标定

称取 0.06 g(精确至 0.000 1 g)纯铜($W_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$)于 500 mL 三角烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1),盖上表皿,于低温电热板上加热至完全溶解,取下,用水吹洗表面皿及杯壁,加入 5 mL 硫酸(1+1),继续加热蒸至近干,取下稍冷,用 40 mL 水吹洗杯壁,加热煮沸,使盐类完全溶解,取下,冷却至室温。加 1 mL 三氯化铁溶液(100 g/L),滴加乙酸铵溶液至红色不再加深并过量 4 mL,然后滴加氟化氢铵饱和溶液至红色消失并过量 1 mL,混匀。加入 2~3 g 碘化钾,轻轻摇动溶解,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(5 g/L),继续滴定至浅蓝色,加入 5 mL 硫氰酸钾溶液,激烈摇振至蓝色加深,继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

随同标定做空白实验。

按式(1)计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol/L):

$$c = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_0) \times M} \tag{1}$$

式中:

c — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

m — 纯铜的质量, g;

V_1 — 标定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_0 — 空白实验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

M— 铜的摩尔质量, g/mol, [M=63.55 g/mol])。

平行标定四份, 所得结果保留四位有效数字, 其极差应不大于 6×10^{-5} mol/L, 取其平均值, 否则重新标定。

注: 硫代硫酸钠标准滴定溶液每隔一周必须重新标定一次。

1.3 实验方法

1.3.1 试料

按表 1 称取试料量, 精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量	
Table 1 Quantity of test material	
W _{Cu} /%	试料量/g
5.00~10.00	0.40
10.00~20.00	0.30
20.00~30.00	0.20
30.00~40.00	0.15
40.00~65.00	0.10

1.3.2 平行实验

独立地进行两次测定, 取其平均值。

1.3.3 空白实验

随同试料做空白实验。

1.3.4 测定

将试料置于 500 mL 三角烧杯中, 用少许水润湿, 加入 10 mL 盐酸及 4~6 滴氢氟酸, 于电热板上低温溶解至体积剩约 5 mL, 取下, 稍冷; 加入 5 mL 硝酸, 于电热板上继续低温溶解至体积剩约 2 mL, 取下; 稍冷。加入 5 mL 高氯酸, 1 mL 硫酸, 于电热板上加热至冒浓白烟, 取下, 稍冷; 加入 2 mL 盐酸, 2 mL 氢溴酸, 于电热板上低温加热至冒浓白烟, 取下, 稍冷; 再加入 2 mL 盐酸, 2 mL 氢溴酸, 于电热板上低温加热至冒浓白烟, 继续加热蒸至近干, 取下, 冷却至室温。

用 30 mL 水吹洗杯壁, 置于电热板上加热煮沸, 使可溶性盐类完全溶解, 取下冷至室温[若铁含量极少时, 需补加 1 mL 三氯化铁溶液(100 g/L)]。滴加乙酸铵溶液至红色不再加深并过量 4 mL, 然后滴加氯化氢铵饱和溶液至红色消失并过量 1 mL, 混匀。加入 2~3 g 碘化钾, 轻轻摇动溶解, 立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色(若铅、铋含量较高时, 需提前加入 2 mL 淀粉溶液), 加入 2 mL 淀粉溶液, 继续滴定至浅蓝色, 加入 5 mL 硫氰酸钾溶液, 激烈摇振至蓝色加深, 继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

2 结果与讨论

2.1 样品分解实验

通过 XRD 检测, 铜冶炼烟尘的主要成分有 PbSO₄、CuSO₄ · H₂O、ZnSO₄ · H₂O、Bi₂O₃、As₂O₃ 和 Sb、Fe、Sn、Si、Al 的化合物等, 所检铜冶炼烟尘试样中各元素含量上限为 Cu 65%、Pb 50%、Bi 16%、Au 50g/t、Ag 1 500 g/t、Sb 7%、Sn 3%、Cd 16%、Fe 22%、Al₂O₃ 3%、Ca 1.5%、Mg 1%、Se 1%、Te 0.1%、As 30%。按实验方法分别对 1[#]、4[#]、6[#] 样品进行溶样实验:

1) 试样经硝酸、氯酸钾、氢氟酸溶解, 盐酸、氢溴酸除去锑、锡、砷, 试样并不能完全消解, 溶液浑浊, 有黑渣, 终点变化不敏锐。结果准确性、重现性差, 不适合于铜冶炼烟尘试样的分解。

2) 按实验方法进行铜量测定, 结果准确性、重现性好, 适合于铜冶炼烟尘样品的分解。

故实验选择方式 2) 进行样品分解。

2.2 样品量的确定

按实验方法称取 1[#] 试样不同的试样量, 测定结果见表 2。

表 2 不同称样量的影响			
Table 2 Influence of different weighing samples			
样品编号	称样量/g	测得铜量/%	现象
1 [#]	0.300 0	5.62	终点变化敏锐
	0.400 0	5.63	终点变化敏锐
	0.500 0	5.61	终点颜色偏暗

由表 2 可见, 1[#] 试样称样量在 0.3~0.5 g, 测定结果一致, 但考虑终点的敏锐程度和标准溶液的浓度, 实验选择 1[#] 试样称样量为 0.4 g。

2.3 滴定条件的选择

2.3.1 硫酸用量

按实验方法在 1[#] 样品中加入不同含量硒, 按实验方法进行测定, 加入不同的硫酸用量, 结果见表 3。

表 3 硫酸用量的影响		
Table 3 Effect of sulfuric acid dosage		
加入硫酸用量/mL	硒加入量/mg	测得 Cu 量/%
0.5	40	5.62
1	40	5.64
2	40	5.65

由表 3 可见, 硫酸用量在 0.5~2 mL, 对测定结果无影响, 都能排除硒的干扰, 实验选择滴定时加入硫酸 1 mL。

2.3.2 乙酸铵加入量

按实验方法在 1[#] 样品中加入铜冶炼烟尘中各主要元素的最大量,按实验方法进行测定,加入乙酸铵溶液至红色不再加深时,加入过量乙酸铵不同的量,对铜量测定结果的影响见表 4。

表 4 乙酸铵加入量的影响

Table 4 Effect of adding amount of ammonium acetate

加入过量 乙酸铵/mL	测得 Cu 量/%	现象
2	5.54	终点变化不敏锐,颜色偏暗
3	5.62	正常
4	5.61	正常
5	5.66	正常
6	5.62	正常

由表 4 可见,滴加乙酸铵溶液至红色不再加深时,加入 3~6 mL 乙酸铵时,对测定结果无影响,本方法选择加入过量乙酸铵 4 mL。

2.3.3 饱和氟化氢铵加入量

移取 10.00 mL 铜标准溶液 1 于 500 mL 三角烧杯中,加 1 mL 三氯化铁溶液,滴加乙酸铵溶液至红色不再加深并过量 4 mL,然后滴加氟化氢铵饱和溶液至红色消失并过量 1~6 mL,混匀。加入 2~3 g 碘化钾,轻轻摇动溶解,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液,继续滴定至浅蓝

色,加入 5 mL 硫氰酸钾溶液,激烈摇振至蓝色加深,继续滴定至蓝色刚好消失为终点,结果见表 5。

表 5 饱和氟化氢铵加入量的影响

Table 5 Influence of saturated ammonium
hydrogen fluoride content

Cu 量/mg	饱和氟化氢铵加入量/mL	测得 Cu 量/mg
60.00	1	60.00
	2	59.72
	3	59.69
	4	59.61
	5	59.13

由表 5 可见,加入过量 1 mL 饱和氟化氢铵时,对测定结果无影响,过量 2~4 mL 饱和氟化氢铵时,测定结果略偏低,过量 5 mL 饱和氟化氢铵时,测定结果偏低。实验选择加入过量饱和氟化氢 1 mL。

2.4 共存元素的干扰及消除

2.4.1 锑、铅、铋元素对测定铜含量的影响

分别移取 10.00 mL 铜标准溶液 1 和铜标准溶液 2 于 500 mL 三角烧杯中,根据样品量按锑最高含量分别加入锑、铅、铋,按实验方法进行测定,测定结果见表 6。

由表 6 可见,根据样品中的锑、铅、铋含量对铜的测定没有影响。

表 6 锑、铅、铋的影响

Table 6 Effects of antimony, lead and bismuth

Cu 量/mg	Sb 加入量/mg	铅加入量/mg	铋加入量/mg	测得 Cu 量/mg	现象
30.00	40			29.82	正常
60.00	10			59.76	正常
30.00		250		29.72	终点为黄色
60.00		50		59.83	终点为黄色
30.00			75	29.85	终点为橙色
60.00			15	60.16	终点为橙色

2.4.2 砷元素对测定铜含量影响

$\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ 。此反应是可逆反应。当 $\text{pH} > 5$ 时,反应向右进行,此时碘能氧化亚砷酸根,使铜的测定结果偏低;当氢离子浓度高时,反应向左进行,砷酸根氧化碘离子析出碘,使测定结果偏高。砷对铜的测定有影响,需要消除。

分别移取 10.00 mL 铜标准溶液 1 和铜标准溶液 2 于 500 mL 三角烧杯中,根据样品中砷最高含量加入砷,按实验方法进行测定,测定结果见表 7。

由表 7 可见,按实验方法操作可以消除砷的干扰。

表 7 砷的影响

Table 7 Effects of arsenic

Cu 量/mg	As 加入量/mg	测得 Cu 量/mg
30.00	150	30.04
60.00	30	59.85

2.4.3 硒元素对测定铜含量的影响

硒与碘化钾反应生成碘,影响铜含量的测定。分别移取 10.00 mL 铜标准溶液 1 和铜标准溶液 2 于 500 mL 三角烧杯中,根据样品中硒最高含量加入硒,按实验方法进行测定,测定结果及现象见表 8。

由表 8 可见,硒对铜的测定有影响,由于硒酸沸点 260 ℃,硫酸沸点 300 ℃,利用硒酸沸点较硫酸低,实验选择加入硫酸冒烟消除硒的干扰。根据硫酸用量实验,加入 1 mL 硫酸冒烟近干可消除 40 mg 硒干扰。

表 8 硒的影响
Table 8 Effects of selenium

Cu 量/ mg	硒加入 量/mg	测得 Cu 量/mg	现象
30.00	5	29.92	终点变化不敏锐,微红
30.00	10	31.80	终点变化不敏锐,微红
60.00	5	60.60	终点变化不敏锐,微红
60.00	10	61.20	终点变化不敏锐,微红

2.4.4 锡元素对测定铜含量的影响

分别移取 10.00 mL 铜标准溶液 1 和铜标准溶液 2 于 500 mL 三角烧杯中,根据样品量按锡最高含量加入锡(Ⅱ),按实验方法进行测定,测定结果及现象见表 9。

表 10 主要元素的影响
Table 10 Effects of the main elements

样品编号	Cu 量/%	主要元素加入量/mg	测得 Cu 量/%
1#	5.63	Sb(40)+As(150)+Pb(250)+Bi(75)+Se(5)+Te(0.5)+Zn(125)+ Ag(0.75)+Fe(110)+Si(100)+In(0.5)+Ca(7.5)+Mg(5)+Cd(80)+Sn(15)	5.59
3#	27.90	Sb(40)+As(150)+Pb(250)+ Bi(75)+Se(5)+Te(0.5)+Zn(125)+Ag(0.75)+ Fe(110)+Si(100)+In(0.5)+Ca(7.5)+Mg(5)+Cd(80) +Sn(15)	27.88
6#	61.51	Sb(40)+As(150)+Pb(250)+ Bi(75)+Se(5)+Te(0.5)+Zn(125)+ Ag(0.75)+Fe(110)+Si(100)+In(0.5)+Ca(7.5)+Mg(5)+Cd(80)+Sn(15)	61.65

2.5 精密度实验

称取试样,采用拟定的实验方法对铜冶炼烟尘 1#~6# 试样进行 11 次独立地测定,测定结果见表 11。

由表 11 实验结果可知,相对标准偏差(RSD)为

表 11 精密度实验结果

Table 11 Precision test results($n=11$)

样品编号	测定结果/%											平均 值/%	标准偏 差/%	相对标准 偏差/%
1#	5.62	5.61	5.61	5.66	5.62	5.63	5.62	5.62	5.59	5.68	5.70	5.63	0.033	0.59
2#	14.22	14.19	14.03	14.32	14.08	14.17	14.28	14.29	14.31	14.21	14.20	14.21	0.092	0.65
3#	27.99	27.86	27.80	27.95	27.98	27.82	27.86	27.90	27.90	27.87	27.93	27.90	0.062	0.22
4#	38.74	38.56	38.55	38.92	39.81	38.74	38.69	38.79	38.83	38.77	38.48	38.72	0.13	0.34
5#	49.94	49.95	49.81	49.86	50.09	50.03	49.83	49.89	50.27	50.14	49.97	49.98	0.14	0.28
6#	61.56	61.45	61.37	61.40	61.42	61.49	61.86	61.71	61.65	61.51	61.82	61.57	0.17	0.28

表 12 加标回收实验 1

Table 12 Recovery of the method 1

样品编号	称样量/g	铜精矿称 样量/g	测得铜精矿标样 (YT9104)含量/%	铜精矿标样 (YT9104)标准值/%	加标回 收率/%
1#	0.400 0	0.100 0	16.60	16.69	99.5
2#	0.250 0	0.130 0	16.51		98.9
3#	0.150 0	0.100 0	16.63		99.6
5#	0.100 0	0.100 0	16.57		99.3

由表 9 可见,锡(Ⅱ)对铜的测定有严重影响,试验选择加入盐酸、氢溴酸对样品中的锡干扰进行消除。

表 9 锡的影响
Table 9 Effects of tin

Cu 量/mg	锡加入量/mg	测得 Cu 量/mg	现象
30.00	15	23.56	终点返色
60.00	15	45.52	终点返色

2.4.5 共存元素对测定铜含量的影响

分别在 1#、3#、6# 样品中加入铜冶炼烟尘中各主要元素的最大量,按实验方进行测定,测定结果见表 10。

由表 10 可见,按实验方法处理后,上述共存元素均不干扰测定,该方法满足铜冶炼烟尘中铜含量 5.00%~65.00%的测定。

0.22%~0.65%,精密度符合分析检测要求。

2.6 加标回收实验

对铜冶炼烟尘系列样品加入铜精矿标准样品(YT9104),按实验方法进行铜的加标回收实验,考察方法的准确度,结果见表 12。

对铜冶炼烟尘系列样品加入一定量的铜标准溶液,按实验方法进行铜的加标回收实验,考察方法的准确度,结果见表 13。

从表 11~13 可以看出:对铜含量 5.00%~

65.00%的铜冶炼烟尘样品,本方法的相对标准偏差为 0.22%~0.65%,加标回收率在 98.9%~100%,方法精密度高,测定结果准确。

表 13 加标回收试验 2
Table 13 Recovery of the method 2

样品编号	称样量/g	样品含铜含量/mg	加入铜量/mg	测得铜含量/mg	回收率/%
1#	0.400 0	22.52	20.00	42.36	99.2
			40.00	62.32	99.5
2#	0.300 0	42.63	20.00	62.56	99.6
			50.00	92.82	100
3#	0.200 0	55.80	40.00	95.56	99.4
			60.00	115.84	100
5#	0.100 0	49.98	30.00	79.68	99.0

3 铅、铋含量高样品的测定

由于每个人对终点变化的敏感程度不一样,当铅、铋含量高时,当终点变化不够敏锐难以判断终点时,可以用氨水-氯化铵分离滴定法。

试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸、硫酸分解,盐酸-氢溴酸除去砷、锑、锡,硫酸除去硒的干扰。当铅、铋含量高时,终点难观察。采用氨水-氯化铵沉淀分离铅与铋。在 pH 值为 3~4 氟化氢铵介质中,用氟化氢铵掩蔽铁,加入碘化钾与二价铜作用生成碘化亚铜,析出的碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定。氨分离铜后的沉淀会吸附少量铜,采用盐酸溶解沉淀,原子吸收光谱法测定被吸附铜量。

3.1 样品分解

将试料置于 500 mL 三角烧杯中,用少许水润湿,加入 10 mL 盐酸及 4~6 滴氢氟酸,于电热板上低温溶解至体积剩余约 5 mL,取下,稍冷,加入 5 mL 硝酸,于电热板上继续低温溶解至体积剩余约 2 mL,取下,稍冷;加入 5 mL 高氯酸,1 mL 硫酸,于电热板上加热至冒浓白烟,取下,稍冷;加入 2 mL 盐酸,2 mL 氢溴酸,于电热板上低温加热至冒浓白烟,取下,稍冷;再加入 2 mL 盐酸,2 mL 氢溴酸,于电热板上低温加热至冒浓白烟,继续加热蒸至近干,取下,冷却至室温;滴加 1 mL 盐酸,轻轻摇动,浸润盐类,放置 5~10 min,加入 30 mL 水及 2 g 氯化铵,于电热板上微沸溶解 3~5 min,取下,冷却至室温。滴加氨水至铜氨络离子颜色不再加深,并过量 10 mL,加热煮沸。

用快速滤纸过滤,500 mL 三角烧杯承接滤液。用氨水-氯化铵洗液洗涤烧杯 2 次和沉淀 5 次,直至滤纸和沉淀无蓝色,控制滤液体积小于 200 mL。

将 500 mL 三角烧杯置于电热板上,低温微沸至体积剩约 100 mL。取下,稍冷。滴加盐酸至蓝色消失,再滴加氨水至蓝色不再加深,加入 5 mL 冰乙酸,1 mL 氟化氢铵饱和溶液,摇匀,冷却至室温。加入 2~3 g 碘化钾,轻轻摇动溶解,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液,继续滴定至浅蓝色,加入 5 mL 硫氰酸钾溶液,激烈摇振至蓝色加深,继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

3.2 沉淀物吸附铜量的测定

将沉淀物用热水洗回原三角烧杯中,并用 10 mL 盐酸淋洗滤纸,再用水洗涤滤纸,弃去滤纸,将锥形烧杯于电热板上低温加热至沉淀溶解,取下,冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,以水调零测定试液中铜的吸光度,减去空白实验溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铜的质量浓度(ρ)。

3.3 工作曲线的绘制

移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 的铜标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。该标准溶液所对应的铜的浓度为 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 μg/mL。使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,以水调零,测量溶液的吸光度,减去“零”浓度溶液的吸光度,以铜的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

4 计算

铜含量以铜的质量分数 W_{Cu} 计,数值以%表示,铅、铋含量低的样品按公式(2)计算,铅、铋含量高的样品按公式(3)计算:

$$\omega_{Cu} = \frac{c(V_3 - V_2) \cdot M}{m_0 \times 1000} \times 100 \tag{2}$$
$$\omega_{Cu} = \frac{c(V_3 - V_2) \cdot M}{m_0 \times 1000} \times 100 + \frac{\rho \times 100 \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \tag{3}$$

上两式中：

c — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

ρ — 从工作曲线上查出相应的溶液中铜的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V_3 — 滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V_2 — 滴定空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

M — 铜的摩尔质量， $[M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g/mol}]$ ，g/mol。

m_0 — 试料的质量，g；

计算结果保留至小数点后两位。

5 两种方法测定结果对比

方法 1(铅、铋含量低样品，直接滴定法)与方法 2(铅、铋含量高样品，氨水-氯化铵分离滴定法)经多次对比实验，测定结果一致，详见表 14。

表 14 两种方法测定结果对比

Table 14 Comparison of results by two methods

样品编号	方法 1 测得铜量/%	方法 2 测得铜量/%
1#	5.63	5.62
2#	14.21	14.25
3#	27.90	27.93
6#	61.57	61.51

6 结语

通过对铜冶炼烟尘试样的溶解、干扰离子的消除及测定条件的研究，进行了样品精密度及加标回收实验，制定了铜冶炼烟尘样品的测定方法，该方法灵敏度高，重现性好，结果准确，能满足现有检测要求。

参考文献

[1]张丽荣,赵洪波. 火焰原子吸收法测定水中铜的不确定度评价[J]. 环境科学与管理,2011,36(6):104-107.

ZHANG Lirong, ZHAO Hongbo. Evaluation of uncertainty in the determination of copper in water by flame atomic absorption spectrometry[J]. Environmental Science and Managmengt,2011,36(6):104-107.

[2]李先和,万双,刘子健,等. X 射线荧光光谱法测定铜精矿中 10 种元素[J]. 冶金分析,2016,36(6):55-59.

LI Xianhe, WAN Shuang, LIU ZiJian, et al. Determination of ten elements in copper concentrates by X-ray fluorescence specteoscropy[J]. Metallurgical Anallysis, 2016, 36 (6): 55-59.

[3]闻向东,周郑,夏念平,等. 双环己酮草酰二脒分光光度法测定铁矿石中铜[J]. 广州化工,2016,44(2):112-114.

WEN Xiangdong, ZHOU Zheng, XIA Nianping, et al. Spectrophotometric determination of copper in iron ore with dicyclohexanone oxalyl dihydrazone[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016,44(2):112-114.

[4]全国有色金属标准化技术委员会. 铜阳极泥化学分析方法 第 1 部分:铜量的测定 碘量法: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 copper anode slime part 1: Determination of copper content Iodometric method: YS/T 745.1 — 2010 [S]. Beijing: Standards Press of China,2010.

[5]高学峰,张士任,郭莹. 碘滴定法测定铜的改进[J]. 冶金分析,2002,8(4):51-52.

GAO Xuefeng, ZHANG Shiren, GUO Ying. Improvement of iodine titration method for the determination of copper [J]. Metallurgical Anallysis, 2002,8(4):51-52.

[6]孙书静. 电解铜中铜的快速测定[J]. 福建分析测试, 2016,25(5):50-52.

SUN Shujing. Rapid determination of copper in electrolytic copper[J]. Fujian Analysis Test, 2016,25(5): 50-52.

[7]韩晓. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定铜原矿和尾矿中的多元素[J]. 中国无机分析化学,2016, 6(3):27-31.

HAN Xiao. Determination of multicomponents in copper raw and tailings by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016,6(3):27-31.

[8]王献科,李玉萍. 选择性释放螯合滴定法测定铜. [J]. 轻金属,2000(10):54-56.

WANG Xianke, LI Yuping. Determination of copper by selective release chelating titration [J]. Light Metals, 2000(10):54-56.

[9]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.

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