

# 湿法炼锌铜渣中镉量的测定方法与研究

武逸云

(白银有色集团股份有限公司 西北铅锌冶炼厂, 甘肃 白银 730900)

**[摘要]** 在湿法炼锌生产过程中,对产品铜渣中镉量的测定一般采用原子吸收分光光谱法测定镉量,该方法分析误差大、干扰因素多;ICP-AES法测定结果相对稳定可靠,但分析成本高,不宜推广应用。为了在工艺生产中及时提供准确可靠的数据,克服以上两种方法的不足,研究开发了一种用盐酸-乙酸铵为底液示波极谱仪测定铜渣中镉量的分析方法。该方法底液为10%盐酸-10%乙酸铵,利用示波极谱仪有较高的分辨能力和抗先还原离子的干扰等特点来快速测定铜渣中的镉量。为了消除三价铁离子对测定的干扰,需加抗坏血酸进行还原,同时作为除氧剂。其测定含量范围广0.1%~15%,加标回收率99.30%~100.50%,相对标准偏差 $\leq 0.60\%$ 。本文通过实验数据分析该方法切实可行、准确度高、成本低,具有较高的推广应用价值。

**[关键词]** 示波极谱法;铜渣;盐酸-乙酸铵底液;镉

**[中图分类号]** X758; TF803

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1003-8884(2022)05-0046-05

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.05.011

## 0 引言

锌湿法冶炼过程均会产生一定量的铜渣,由于价值较高,其产量、回收率及铜渣质量等指标倍受企业的关注。综合回收这些有价值金属元素,不仅能综合利用原料、保护环境,而且可以提高金属回收率、降低生产成本。一般情况下,锌精矿中的铜经流态化焙烧以铜氧化态的形态转入锌焙砂,在浸出过程中又以硫酸铜的形态进入硫酸锌溶液,硫酸锌溶液在净化过程中,多采用锌粉置换原理除去其中的铜,同时溶液中的镉也一并进入渣(铜镉渣),在铜镉渣回收系统,铜镉渣采用稀硫酸再浸出,铜镉渣中锌及镉大部分进入溶液,而铜则富集于渣,即铜渣。铜渣主要成分为金属态的铜、镉及锌,一般铜含量在40%以上,镉及锌小于10%。多年来,西北铅锌冶炼厂对铜渣中镉量测定均借助于原子吸收分光光谱法,但误差较大,对生产指导意义不大,导致铜渣指标难以提高。为此,开展铜渣中镉量的测定新方法

的探索和研究具有重要意义。

铜渣中镉量的测定本方法针对于ICP-AES法分析成本高和原子吸收分光光谱法分析结果偏差大等缺点,以盐酸-乙酸铵为底液,利用示波极谱仪有较高的分辨能力和抗先还原离子的干扰等特点测定铜渣中镉量的分析方法。

## 1 实验

### 1.1 仪器

仪器使用JP-2c型示波极谱仪。

### 1.2 试剂

(1) 盐酸:  $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ 。

(2) 硝酸:  $\rho 1.42 \text{ g/mL}$ 。

(3) 极谱底液:称取适量乙酸铵用蒸馏水加热溶解,稍冷,加入适量盐酸,待溶液冷却后以水稀释至1000 mL,摇匀。分别配置成10%乙酸铵—5%盐酸、10%乙酸铵—9%盐酸、10%乙酸铵—10%盐酸、10%乙酸铵—12%盐酸、10%乙酸铵—15%盐酸、10%盐酸—5%乙酸铵、10%盐酸—9%乙酸铵、10%盐酸—10%乙酸铵、10%盐酸—15%乙酸铵、10%盐酸—20%乙酸铵底液。

(4) 抗坏血酸。

(5) 镉标准溶液:取金属镉(99.999%)1.0000 g于300 mL烧杯中,加入20 mL硝酸(1+1)加热溶

**[收稿日期]** 2022-05-19

**[作者简介]** 武逸云(1978—),女,甘肃靖远人,工程师,大学学历,主要从事工业分析化学及有色冶炼烟气制酸技术工作。

**[引用格式]** 武逸云.湿法炼锌铜渣中镉量的测定方法与研究[J].有色设备,2022,36(5):46-50.

解至近干,加入 10 mL 盐酸(1 + 1),冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,定容,摇匀,此标准每毫升含镉 1 mg。

### 1.3 实验方法

称取 0.100 0 g 铜渣于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)加热数分钟后,再加 3 mL 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)使试样完全分解,蒸至小体积,再加 3 ~ 5 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)蒸至近干;用水吹洗表皿和杯壁,微沸使可溶盐完全溶解,取下;加抗坏血酸使溶液中三价铁的黄色完全消失并过量约 0.1 g。将溶液移入盛有 25 mL 的 10% 盐酸-10% 乙酸铵底液的 50 mL 容量瓶中,洗净烧杯,并稀释至刻度,摇匀,备用。随同试样移取 5.00 mL 镉标准溶液(1 mg/mL)于盛有 25 mL 的 10% 盐酸-10% 乙酸铵底液的 50 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,备用。将上述配置好的试样溶液分别倒入电解杯中,进行示波极谱仪摄图,阳极化,二极导数波,经试验论证在零点电位 - 224 mV,出峰电位为 - 600 mV 区域,出现稳定的镉波,测其出峰峰值。纯镉的极谱波峰图如图 1 所示,铜渣试样的极谱波峰图如图 2 所示,图中横坐标为出峰电位(mv),纵坐标为出峰峰值( $\mu$ A)。

## 2 结果讨论

### 2.1 条件试验

#### 2.1.1 盐酸用量对极谱波峰峰值的影响

称取 0.100 0 g 铜渣 5 份于 100 mL 烧杯中,分别加入 5、8、10、12、15 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)加热数分钟后,再加 3 mL 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)使试样完全分解。蒸至小体积,加 3 ~ 5 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)蒸

表 1 盐酸用量对极谱波出峰峰值的影响

盐酸用量/mL	5	8	10	12	15
试样出峰峰值/ $\mu$ A	52.574 9	52.887 5	52.914 2	53.902 8	52.736 9

从表 1 可以看出盐酸加入量在 8 ~ 12 mL 时可以获得最大、最稳定的极谱波峰,对测结果无明显的影 响,而且此处波形良好,因此本方法选用加入盐酸 10 mL 进行测定。

#### 2.1.2 硝酸用量对极谱波出峰峰值的影响

称取 0.100 0 g 铜渣 5 份于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)加热数分钟后,再分别

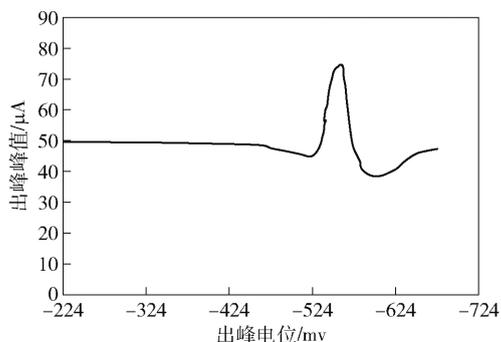


图 1 纯镉的极谱波峰图

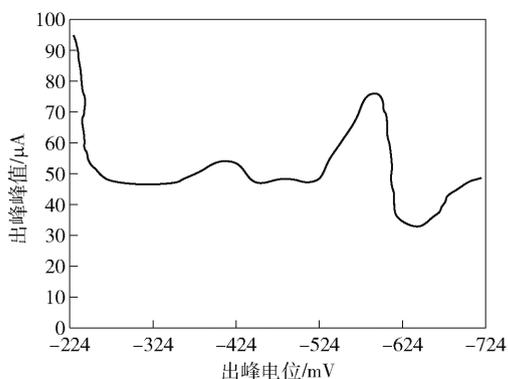


图 2 铜渣试样的极谱波峰图

至近干。用水吹洗表皿和杯壁,微沸使可溶盐溶解。取下,加抗坏血酸使溶液中三价铁的黄色完全消失并过量约 0.1 g。将溶液移入盛有 25 mL 的 10% 盐酸-10% 乙酸铵底液的 50 mL 容量瓶中,洗净烧杯,并稀释至刻度,摇匀,备用。将上述配置好的试样溶液倒入电解杯中,进行示波极谱仪摄图。阳极化,二极导数波,原点电位 - 224 mV,出峰电位 - 600 mV 左右,测其出峰峰值。其实验结果如表 1 所示。

加入 1、2、3、4、5 mL 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)使试样完全分解,蒸至小体积,加 3 ~ 5 mL 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)蒸至近干。以下方法同 2.1.1,测其出峰峰值。其实验结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出硝酸加入量在 3 mL 时即可以获得最大、最稳定的极谱波峰,而且此处波形良好,因此本方法采用加入硝酸 3 mL 时测定效果最好。

表2 硝酸用量对极谱波出峰峰值的影响

硝酸用量/mL	1	2	3	4	5
试样出峰峰值/ $\mu\text{A}$	52.625 0	52.861 1	52.889 4	52.799 9	52.900 1

### 2.1.3 底液浓度的选择对出峰峰值的影响

称取0.100 0 g铜渣10份于100 mL烧杯中,加入10 mL盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )加热数分钟后,再分别加3 mL硝酸( $\rho 1.42 \text{ g/mL}$ )使试样完全分解,以下方法同2.1.1,将溶液分别移入预先盛有25 mL浓度分别是10%乙酸铵—5%盐酸、10%乙酸铵—9%盐酸、10%乙酸铵—10%盐酸、10%乙酸铵—12%盐酸、10%乙酸铵—15%盐酸、10%盐酸—5%乙酸铵、10%盐酸—9%乙酸铵、10%盐酸—10%乙酸铵、10%盐酸—15%乙酸铵、10%盐酸—20%乙酸铵底液的50 mL容量瓶中,洗净烧杯,并稀释至刻度,摇匀,备用。将上述配置好的试样溶液倒入电解杯中,进行示波极谱仪摄图。阳极化,二极导数波,原点电位-224 mV,出峰电位-600 mV左右,测其出峰峰值。其实验结果如表3所示。

表3 底液浓度的选择对出峰峰值的影响

洗涤液浓度	测得镉波出峰峰值/ $\mu\text{A}$
10%乙酸铵—5%盐酸	51.999 9
10%乙酸铵—9%盐酸	52.503 9
10%乙酸铵—10%盐酸	52.897 9
10%乙酸铵—12%盐酸	52.880 3
10%乙酸铵—15%盐酸	52.788 0
10%盐酸—5%乙酸铵	53.043 9
10%盐酸—9%乙酸铵	52.996 9
10%盐酸—10%乙酸铵	52.899 4
10%盐酸—15%乙酸铵	52.980 0
10%盐酸—20%乙酸铵	52.642 8

表4 10%盐酸—10%乙酸铵底液用量对出峰峰值的影响

10%盐酸—10%乙酸铵底液用量/mL	15	20	25	30	35
试样出峰峰值/ $\mu\text{A}$	52.634 0	52.801 4	52.915 0	52.916 0	52.850 6

(10%盐酸—10%乙酸铵底液)50 mL的5个容量瓶中,以下按试样分析步骤进行,将溶液倒入电解杯中,进行示波极谱仪摄图。阳极化,二极导数波,原点电位-224 mV,出峰电位-600 mV左右,测其出

从表3中表明固定乙酸铵的浓度为10%时,仅改变盐酸用量从5%~15%,其它按操作步骤进行操作,由实验结果可知,盐酸用量在9%~12%时,极谱峰高较稳定。本法采用10%的盐酸用量。固定盐酸的用量为10%时,相应的改变乙酸铵的浓度从5%~20%,实验结果表明,乙酸铵的浓度对铜渣的测定影响不大,因溶液粘度增大,波峰电流值稍见降低,故采用10%乙酸铵的浓度比较合适。

### 2.1.4 10%盐酸—10%乙酸铵底液用量对出峰峰值的影响

称取0.100 0 g试样5份于100 mL烧杯中,加入10 mL盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )加热数分钟后,再加3 mL硝酸( $\rho 1.42 \text{ g/mL}$ )使试样完全分解,蒸至少体积,加3~5 mL盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )蒸至近干。用水吹洗表皿和杯壁,微沸使可溶盐溶解。取下,加抗坏血酸使溶液中三价铁的黄色完全消失并过量约0.1 g。将溶液分别移入预先盛有15、20、25、30、35 mL的10%盐酸—10%乙酸铵底液的50 mL容量瓶中,洗净烧杯,并稀释至刻度,摇匀,备用。将上述配置好的试样溶液倒入电解杯中,进行示波极谱仪摄图。阳极化,二极导数波,原点电位-224 mV,出峰电位-600 mV左右,测其出峰峰值,如表4所示。

根据表4可知,底液用量改变时对出峰峰值有不同程度的影响,在25 mL时波峰稳定,故采用25 mL底液。

## 2.2 标准试验

### 2.2.1 纯标准用量的出峰峰值的线性

做纯镉标准实验,分别移取浓度为1 mg/mL的镉标准溶液1、2、3、5、10 mL到预先盛有25 mL底液

峰峰值。其实验结果如表5所示。

根据表5可知,镉标准加入量在1~10 mL之间,标准线性好。

表5 纯标准用量的出峰峰值的线性

镉标准加入量/mL	1	2	3	5	10
标准出峰峰值/ $\mu\text{A}$	9.002 4	18.135 8	27.853 8	45.247 3	89.200 2

### 2.2.2 测定步骤

称取 0.100 0 g 铜渣于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )加热数分钟后,再加 3 mL 硝酸( $\rho 1.42 \text{ g/mL}$ )使试样完全分解,蒸至小体积,再加 3~5 mL 盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )蒸至近干。用水吹洗表皿和杯壁,微沸使可溶盐完全溶解。取下,加抗坏血酸使溶液中三价铁的黄色完全消失并过量约 0.1 g。将溶液移入盛有 25 mL 的 10% 盐酸-10% 乙酸铵底液的 50 mL 容量瓶中,洗净烧杯,并稀释至刻度,摇匀,备用。将上述配置好的试样溶液倒入电解杯中,进行示波极谱仪摄图,阳极化,二极导数波,原点电位 -224 mV,出峰电位为 -600 mV 左右,测其出峰峰值,随同试样移取 5.00 mL 镉标准溶液(1 mg/mL)于盛有 25 mL 的 10% 盐酸-10% 乙酸铵底液的 50 mL 容量瓶中,以下按试样分析步骤进行操作,测其出峰峰值;用标准对照法根据镉标准溶液的浓度和出峰峰值计算出试样溶液的镉含量,进一步得出铜渣试样的含镉量。

### 2.2.3 分析结果的计算

$$Cd(\%) = \frac{M \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

式中  $M$ —所测试样浓度,  $\mu\text{g}$ ;

$M$ —试样质量, g。

例如铜渣样品 0.100 0 g 按以上测定步骤的测定结果显示如表 6 所示。

表6 一铜渣样品 0.100 0 g 测定结果表

峰点位/ mV	标准出峰 峰值/ $\mu\text{A}$	标准浓度/ $\mu\text{g}$	试样出峰 峰值/ $\mu\text{A}$	试样浓度/ $\mu\text{g}$
-600	45.405 6	5 000	52.908 7	6 223.851 2

根据以上公式计算  $Cd(\%) = 6.22\%$ 。

### 2.2.4 纯标准用量对铜渣结果的影响

分别称取 0.100 0 g 铜渣 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )加热数分钟后,再加 3 mL 硝酸( $\rho 1.42 \text{ g/mL}$ )使试样完全分解,蒸至小体积,加 3~5 mL 盐酸( $\rho 1.19 \text{ g/mL}$ )蒸至近干。用水吹洗表皿和杯壁,微沸使可溶盐溶解。取下,加抗坏血酸使溶液中三价铁的黄色完全消失并过量约

0.1 g。将溶液移入预先盛有 25 mL 的 10% 盐酸-10% 乙酸铵底液的 50 mL 容量瓶中,洗净烧杯,并稀释至刻度,摇匀,备用。随同试样做纯镉标准实验,分别移取浓度为 1 mg/mL 的镉标准溶液 1、2、3、5、10 mL 到预先盛有 25 mL 底液(10% 盐酸-10% 乙酸铵底液)50 mL 的 5 个容量瓶中,以下按试样分析步骤进行,将溶液倒入电解杯中,进行示波极谱仪摄图。阳极化,二极导数波,原点电位 -224 mV,出峰电位 -600 mV 左右,测其含量。分析结果按标准对照法计算如表 7 所示。

表7 隔标准加入量对结果的影响

镉标准加入量/mL	1	2	3	5	10
铜渣 1 <sup>#</sup> /%	6.19	6.18	6.23	6.22	6.25
铜渣 2 <sup>#</sup> /%	8.20	8.15	8.19	8.16	8.18

由表 5、6、7 可知,加入镉标准溶液(1 mg/mL),1 mL 到 10 mL 都比较稳定,本方法中加入镉标准溶液 5 mL 测定时的量程与出峰峰值与样品更为接近,可有效地减少测定误差,故选用加入 5 mL 的镉标准溶液。

### 2.3 方法的精密度与准确度试验

#### 2.3.1 方法的精密度

将同一样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>按以上 2.2.2 测定步骤平行做 11 次。实验结果如表 8 所示。

表8 精密度

试样	测得镉量	平均 值/%	精密 度/%
铜渣 1 <sup>#</sup>	6.23、6.16、6.18、6.16、6.25、6.25、 6.24、6.26、6.23、6.25、6.20	6.22	0.60
铜渣 2 <sup>#</sup>	8.17、8.25、8.16、8.14、8.17、8.16、 8.14、8.15、8.16、8.12、8.13	8.16	0.42

#### 2.3.2 方法的准确度

与 ICP-AES 测定结果比较如表 9 所示。

#### 2.3.3 回收率

称取 0.100 0 g 的铜渣 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>各 2 份,处理好样品后分别移入预先盛有 25 mL 底液(10% 盐酸-10%

表9 示波极谱法测定结果与 ICP-AES 测定结果比较

试样名称	ICP-AES 法 结果/%	催化极谱法 结果/%
铜渣 1 <sup>#</sup> (%)	6.21	6.22
铜渣 2 <sup>#</sup> (%)	8.20	8.16

乙酸铵底液)的 50 mL 的四个容量瓶中,向后两个容量瓶中 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>分别加入 2.00 mL 镉标准溶液(1 mg/mL),随同试样做纯标准试验,以下按试样分析步骤进行操作。分析结果按标准对照法计算结果,回收率如表 10 所示。

表10 回收率

试样	含镉量/ $\mu\text{g}$	镉含量/%	加标量/ $\mu\text{g}$	测得镉量/ $\mu\text{g}$	回收量/ $\mu\text{g}$	回收率/%
铜渣 1 <sup>#</sup>	6 221.568 4	6.22	2 000	8 207.568 5	1 986.000 1	99.30
铜渣 2 <sup>#</sup>	8 162.753 8	8.16	2 000	10 172.755 0	2 010.001 2	100.50

回收率在 99.30% ~ 100.50%,符合分析要求。

### 3 结论

该方法研究了高铜物料铜渣中镉量的测定方法,此方法与经典的盐酸底液法、氨性底液法相比较,具有波形稳定、准确度高、成本低的优点,同时也免除了氨气对人体的伤害。通过以上实验数据分析可知,本方法较原子吸收分光光谱法和 ICP-AES 法准确度和精密度较高、回收率好、分析速度快、成本低,可以准确可靠的测定铜渣中的镉量,在实际应用

中效果好。因此,该分析方法无论是从分析结果的可靠程度、成本控制还是长期生产应用考虑,优先选用该方法是科学合理的,不仅在生产工艺流程中起到了很好的指导作用,而且具有较高的推广应用价值。

#### [参考文献]

- [1] 桂义军.示波极谱法同时测定铅精矿中的铜镉锌[J].山东化工,2013,42(3):60-62.
- [2] 陈梅安,张天祥,殷晋尧.单扫描示波极谱法直接测定废水、矿渣、矿石中的铀及其机理的初步探讨[J].铀矿冶,1983(1):47-53.

## Determination Method and Study of Cadmium Amount in Copper Slag in Zinc Hydrometallurgy

WU Yi-yun

**Abstract:** In the production process of zinc hydrometallurgy, the determination of cadmium in the product copper slag generally adopts atomic absorption spectroscopy, which has a large error margin and numerous interfering factors. Another method, the ICP-AES method, produces relatively stable and reliable results, but with high analytical cost posing difficulty for widespread application. In order to overcome the above mentioned shortcomings and provide accurate and reliable data in production, an analytical method for the determination of cadmium in copper slag by oscillometric polarimetry with hydrochloric acid-ammonium acetate as the substrate was developed. The method is based on 10% hydrochloric acid and 10% ammonium acetate, and uses the characteristics of oscillometric polarimeter with high resolution and resistance to the interference of first reducing ions to quickly determine the amount of cadmium in copper slag, while adopting ascorbic acid as the reducing agent to eliminate the interference of  $\text{Fe}^{3+}$  on the determination as well as to facilitate deoxidation. This method has a determination content range as wide as 0.1% ~ 15%, with spiked recovery up to 99.30% ~ 100.50%, and relative standard deviation  $\leq$  0.60%. Via analysis of experimental data, this paper illustrates the practicality, accuracy and cost-efficiency of this method, and argues for its suitability for general application.

**Key words:** Oscillometric polarimetry; copper slag; hydrochloric acid-ammonium acetate substrate; cadmium

