

检测分析

灰化-酸分解碘量法测定含树脂铜原料中铜含量

田强坤, 李 超, 施艳艳, 李 娟, 杨琳娟, 左仕新

(楚雄滇中有色金属有限责任公司, 云南 楚雄 675000)

[摘 要] 云南某冶炼厂进厂铜原料中有部分批次原料中含树脂粉末, 因树脂具有良好的耐酸碱性质, 几乎不与所有的酸碱溶剂发生反应, 因此采用酸分解碘量法测定含树脂铜原料中铜含量时, 存在样品分解不完全、分析结果重复性和准确度无法满足要求的问题。本文先对样品进行 200 ℃ 固化、500 ℃ 碳化、900 ℃ 灰化处理, 然后再采用酸分解碘量法检测分析, 试验表明: 在严格控制灰化温度、时间的条件下, 样品中树脂结构被完全破坏, 有效避免了样品分解不完全的问题; 测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n=5$) 为 0.20% ~ 0.41%、相对误差 (RE) 为 0.06% ~ 0.27%、加标回收率为 99.01% ~ 101.16%, 该方法精密度和准确度高, 回收率高, 可用于含树脂铜原料中铜含量的测定。

[关键词] 含树脂铜原料; 铜含量; 分析检测; 灰化-酸分解碘量法; 精密度; 加标回收率

[中图分类号] TF801⁺.3

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)01-0059-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.011

云南某冶炼厂进厂铜原料中有部分批次原料中含树脂粉末, 对该批次原料制成的成分检测样品铜含量进行测定, 在检测前处理过程中, 发现样品分解不完全, 分析结果重复性、准确性也均不符合评定要求。对该类样品进行电镜扫描, 发现树脂粉末中夹杂有单质铜。

目前, 含铜原料中常用的铜含量测定方法较多, 除国家标准方法碘量法^[1]和电解法^[2]外, 还有黎香荣等^[3]提出的光度滴定法、杨丽飞等^[4]提出的高压密封微波消解法及其他一些酸分解试样处理方法^[5-10]。廉惠萍^[11]提出的酸处理阶段加入氟化氢铵对含硅较高试样、硅铝晶体包裹试样的处理方式, 有效解决了难溶元素硅对样品中铜含量测定的影响。现有方法虽测量原理不尽相同, 但均以将试样中待测元素铜的不同形态转化为 Cu^{2+} 为测定基础。

然而, 对于含树脂的铜原料, 因树脂具有良好的耐酸碱性质, 几乎不与所有的酸碱溶剂发生反应, 从而隔绝了树脂粉末中夹杂的单质铜与样品分解试剂接触的机会, 故采用上述测定方法均不能将试样分解完全, 存在分析结果重复性、准确度无法满足要求的问题。因此, 如何使试样分解完全是含树脂铜原料中铜含量准确测定的关键。

本文采用灰化-酸分解法对试样进行处理, 实现了含树脂铜原料样品的完全分解, 再衔接碘量法进行滴定, 取得了精密度好、准确度高的分析结果, 且该处理方式成本低、操作简单, 具有推广应用价值。

1 试验设备及试剂

1.1 分析试样

1) 铜精矿标准物质 GBW07166, 来源于地球物理地球化学勘查研究所, $\omega(\text{Cu}) = 24.20\%$ 。

2) 含树脂铜原料, 来源于配混矿, 主要成分: Cu 12% ~ 16%, Fe 18% ~ 20%, SiO_2 11% ~ 14%, CaO 4% ~ 7%, Al_2O_3 2% ~ 4%, 树脂 8% ~ 12%。

[收稿日期] 2021-11-26 [修订日期] 2022-01-02

[录用日期] 2022-01-05 [出版日期] 2022-02-28

[作者简介] 田强坤(1987—), 男, 云南曲靖人, 大学本科, 工程师, 主要从事矿石及冶金产品等的化学分析技术工作。

[引用格式] 田强坤, 李超, 施艳艳, 等. 灰化-酸分解碘量法测定含树脂铜原料中铜含量[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 59-63.

3) 大矿山铜精矿,来源于使用浮选工艺生产的铜精矿,主要成分:Cu 10% ~ 32%, Fe 20% ~ 35%, SiO₂ 1% ~ 20%, CaO 1% ~ 5%, Al₂O₃ 1% ~ 5%。

1.2 主要仪器

试验用到的主要设备为 5E-MF6100K 智能马弗炉(开元仪器),最高使用温度 999 ℃,温度分辨率 0.1 ℃,可自由设置升温时间。

1.3 主要试剂

1) 氢氟酸(AR),浓度为 1.15 g/mL。

2) 盐酸(AR),浓度为 1.19 g/mL。

3) 硝酸(AR),浓度为 1.42 g/mL。

4) 高氯酸(AR),浓度为 1.67 g/mL。

5) 溴(AR)。

6) 硝硫混酸。由 700 mL 硝酸(AR)和 300 mL 硫酸(AR,浓度 1.84 g/mL)混合配制而成。

7) 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(300 g/L)。称取 90 g 乙酸铵(AR),置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL 水和 100 mL 冰乙酸(AR,浓度 1.05 g/mL),溶解后,用水稀释至 300 mL,混匀,溶液 pH 值为 5。

8) 氟化氢铵饱和溶液,贮存于聚乙烯瓶中。

9) 碘化钾(AR)。

10) 淀粉(AR)溶液,浓度为 5 g/L。

11) 三氯化铁(AR)溶液,浓度为 150 g/L。

12) 硫氰酸钾(AR)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,再加入 2 g 碘化钾溶解,然后加入 2 mL 淀粉溶液,并滴加碘溶液(约 0.04 mol/L)至恰好呈蓝色,再用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色刚好消失。

13) 高纯铜片,ω(Cu) ≥ 99.999%,使用前进行前处理,方法为将铜片置于微沸的乙酸中,微沸 1 min,取出后用水和无水乙醇分别冲洗两次以上,在 100 ℃烘箱中烘 4 min,冷却,置于磨口瓶中备用。

1.4 硫代硫酸钠(AR)标准滴定溶液的配制和标定

1.4.1 配制

称取 100 g 五水硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)置于加有 500 mL 无水碳酸钠(AR)(4 g/L)的 1 L 烧杯中,溶解后移入 10 L 棕色试剂瓶中;用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约 10 L,加入 10 mL 三氯甲烷(AR),静置 2 周;使用时过滤,补加 1 mL 三氯甲烷,混匀,静置 2 h,标定。该溶液每隔 1 周必须重新标定一次。

1.4.2 标定

1) 方法一。称取 3 份经前处理的高纯铜片

0.05 ~ 0.06 g(精确至 0.000 01 g)。分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入 15 mL 硝酸(1+1)(1+1 指的是 1 体积硝酸和 1 体积水的混合溶液),低温分解完全,溶至体积约 1 mL,取下,稍冷,吹水约 30 mL,加入 0.5 g 尿素,煮沸取下至室温。加入 1 mL 三氯化铁溶液(150 g/L)混匀,滴加乙酸-乙酸铵溶液(300 g/L)至红色不再加深并过量 3 ~ 4 mL,然后滴加氟化氢铵溶液(250 g/L)至红色消失并过量 2 mL,摇匀,沿杯壁吹少量水。向溶液中加入 2 g 碘化钾,轻摇使其混匀,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(5 g/L),继续滴定至浅蓝色,加入 2 mL 硫氰酸钾溶液(400 g/L)激烈振摇至蓝色加深,再滴定至蓝色恰好消失为终点。随同做空白试验,以消除系统误差。

2) 方法二。移取 3 份 25.00 mL 浓度 2.0 mg/mL 铜标准贮存溶液分别置于 250 mL 锥形瓶中,各加入 5 mL 硝酸,于电热板低温处蒸至溶液体积约 1 mL。取下稍冷,用约 30 mL 水吹洗杯壁,冷至室温后进行标定。

平行标定三份,其极差值不大于 5×10^{-5} mol/L 时,取其平均值,否则重新标定。

2 试验原理及方法

2.1 试验原理

试样按升温程序经过 200 ℃固化、500 ℃碳化、900 ℃灰化后,可以破除试样中树脂,使其以 CO₂ 气体形式溢出,从而使包裹的铜暴露;再经盐酸、硝硫混酸分解;然后用乙酸铵溶液调节溶液 pH 值为 3.0 ~ 4.0,用氟化氢铵掩蔽铁,加入碘化钾与二价铜作用,析出的碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

2.2 试验方法

试验方法中所指试样为经过研磨且粒度不大于 100 μm 的样品。

2.2.1 固化-碳化-灰化

称取 0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,小心转移至垫有 6 层 Φ30 mm 定性滤纸的 30 mL 瓷坩埚中,并在样品上方覆盖 6 层 Φ20 mm 定性滤纸,压实,采用马弗炉固化-碳化-灰化样品,具体程序见表 1。

2.2.2 酸分解

灰化结束后,取出坩埚,冷却后将样品转移到 250 mL 烧杯中,用水润湿,加入 10 mL 盐酸;在瓷坩

表 1 马弗炉固化-碳化-灰化样品的温度控制程序

过程	步骤	时间/min	温度/℃
固化	升温 1(关闭炉门)	30	200
	恒温 1	30	200
碳化	升温 2	30	500
	恒温 2	30	500
灰化	升温 3	30	900
	恒温 3(开启炉门)	30	900

坩中滴入 1~2 滴 HF,5 mL 盐酸,低温溶解至 1 mL 左右后加入 5 mL 硝酸,溶解并蒸发至体积 2 mL 左右后,将溶液转入对应盛装试样的 250 mL 烧杯中,并用 5 mL 硝酸冲洗坩锅内壁及杯口两次并转移至对应 250 mL 烧杯中。将烧杯置于低温电炉上加热 3~5 min,取下稍冷,再加入 15 mL 硝硫混酸和 1 mL 溴,加热至冒白烟时取下冷却,加入 5 mL 高氯酸,溶解并蒸发至近干。

需要注意的是,若试样中含硅较高时,需在低温加热前加入 0.5 g 氟化氢铵。

2.2.3 滴定

用 30 mL 水吹洗表皿和杯壁,盖上表皿,置于电热板上煮沸,取下冷至室温,滴加乙酸-乙酸钠溶液至红色不再加深并过量 3~5 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,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,剧烈摇振至蓝色加深,再滴定至蓝色刚好消失计为终点。随同试样进行空白试验。

2.2.4 计算

铜质量分数计算式见式(1)。

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{c(V_1 - V_2) \times 63.55}{1\,000m_0} \times 100\%$$

(1)

式中: $\omega(\text{Cu})$ 为铜质量分数,%; c 为硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, mol/L; V_1 为试料消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; V_2 为空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL; m_0 为试料质量, g; 63.55 为铜摩尔质量, g/mol。

3 结果与讨论

3.1 灰化温度-时间的影响

为确定灰化温度-时间对样品分解及分析结果

的影响,试验选用 3 个含树脂样品(TJK-01,TJK-02,TJK-03),分别采用 3 种方式进行试样处理。

1)无灰化过程。试料滴加 1~2 滴 HF,15 mL 盐酸,低温溶解至体积 3~5 mL,取下稍冷,加入 15 mL 硝硫混酸和 1 mL 溴,加热至冒白烟时取下冷却,加入 5 mL 高氯酸,溶解至近干。

2)快速灰化。样品小心转移至垫有 6 层滤纸的 30 mL 瓷坩锅中,并在样品上方覆盖 6 层滤纸,采用表 2 温度-时间程序进行灰化,灰化结束后按 2.2.2~2.2.4 步进行。

3)缓慢灰化。按 2.2.1~2.2.4 步骤对样品进行处理。各试样分别平行测定 5 次,试验结果见表 3。

表 2 快速灰化温度-时间程序

步骤	时间/min	温度/℃
升温 1	30	900
恒温 1	30	900

表 3 不同灰化温度-时间程序下分析结果

样品编号	方式	测定值 $\omega/\%$	RSD/%
TJK-01	1)	10.32,10.98,12.71,11.11,12.99	10.02
	2)	13.32,13.56,13.00,13.99,12.97	3.17
	3)	14.59,14.65,14.48,14.53,14.61	0.46
TJK-02	1)	11.95,12.37,10.16,13.75,10.74	11.96
	2)	13.36,14.11,13.65,13.88,13.57	2.11
	3)	14.78,14.80,14.71,14.67,14.75	0.36
TJK-03	1)	11.76,12.56,10.54,13.99,12.11	10.29
	2)	14.01,13.51,12.71,13.05,13.63	3.80
	3)	14.11,14.05,13.99,14.09,14.02	0.35

表 3 数据表明,不灰化的样品分析结果较快速灰化及缓慢灰化严重偏低,其测定结果的相对标准偏差(RSD,n=5)高达 10.02%~11.96%,精密度差,原因是未经灰化样品中的树脂大分子有机聚合物包裹的铜未全部反应转化为 Cu^{2+} ;快速灰化的样品测定结果较不灰化有所提高,但测定结果的相对标准偏差(RSD,n=5)为 2.11%~3.80%,精密度仍不理想,原因一方面是升温过快,样品、垫层滤纸和覆盖滤纸迅速爆燃,致使样品损失,另一方面是因为灰化时间短,灰化不完全,仍有部分树脂大分子有机聚合物存在,致使后续酸溶过程样品分解不完全;缓慢灰化的样品,分析结果重复性好,精密度高。

缓慢灰化的样品分析结果精度高的机理为:样品在 200℃下固化,避免后序碳化、灰化过程中造成粉末损失;样品在 500℃下碳化,在缺氧状态下将树脂大分子有机聚合物全部碳化成碳质;样品在

900 ℃下灰化,在在有氧状态下使碳质全部灼烧生成二氧化碳逸出,完全消除树脂有机物对铜溶解的影响。因此,在对含树脂铜原料中的铜含量进行检测分析时,需先对样品进行固化-碳化-灰化处理,且过程中应严格控制温度和时间,以避免灰化不完全和样品喷溅损失。

3.2 滤纸层的选择

为确定滤纸垫层及覆盖层的最佳数量,试验选用含树脂样品 TJK-01,分别垫入及覆盖0层、2层、4层、6层、8层、10层滤纸,按表1程序进行灰化处理,按照上文试验方法步骤进行处理及测定,分别平行测定5次,滤纸垫层及覆盖层数量对测定结果的影响见表4。

由表4可知,当滤纸垫层及覆盖层数量为0层、2层、4层时,灰化完成后样品与坩埚底部有不同程度的粘接,铜测定结果偏低,且精密度较差,这是因为滤纸垫层及覆盖层数量过少,在灰化过程中样品与坩埚底部粘结,转移不完全所致。当滤纸垫层及覆盖层为6层、8层、10层时,灰化完成后样品与坩埚底部基本无粘接,铜测定结果趋于平稳,且多次分

析结果精密度好。但加入滤纸垫层及覆盖层数量较多时,灰化后灰分较多,增加酸分解难度,故确定滤纸垫层及覆盖层的数量分别为6层。

表4 滤纸垫层及覆盖层数量对测定结果的影响

滤纸垫层及覆盖层数量/层	测定值 ω/%								平均值 ω/%	RSD/%
0	13.54	14.00	13.86	13.11	13.59	13.62			13.62	2.52
2	13.67	13.85	14.03	14.15	14.20	13.98			13.98	1.57
4	14.52	14.28	14.10	14.27	14.33	14.30			14.30	1.05
6	14.61	14.56	14.55	14.63	14.51	14.57			14.57	0.33
8	14.53	14.59	14.63	14.49	14.60	14.57			14.57	0.39
10	14.62	14.50	14.57	14.68	14.55	14.58			14.58	0.33

4 样品分析

4.1 方法的精密度试验

试验选用6个试样(3个为含树脂铜原料,3个为大矿山铜精矿)及1个国家一级标准物质GBW07166,按照试验方法进行测定。每个样品平行测定5次,验证本方法的精密度和准确度。试验结果见表5。

表5 方法的精密度和准确度试验结果

样品性质	样品编号	参考值 ω/%	测定值 ω/%	平均值 ω/%	RSD/%	RE/%
含树脂铜原料	TJK-01	—	14.60,14.51,14.59,14.63,14.67	14.60	0.41	—
含树脂铜原料	TJK-02	—	14.81,14.76,14.69,14.73,14.79	14.76	0.32	—
含树脂铜原料	TJK-03	—	14.08,14.13,14.05,14.17,14.04	14.09	0.39	—
铜精矿	TJK-04	10.81 ^b	10.85,10.76,10.83,10.77,10.76	10.79	0.40	0.18
铜精矿	TJK-05	30.54 ^b	30.55,30.64,30.51,30.69,30.61	30.60	0.23	0.20
铜精矿	TJK-06	20.43 ^b	20.31,20.45,20.39,20.42,20.30	20.37	0.33	0.27
铜精矿标准物质	GBW07166	24.20 ^a	24.16,24.24,24.17,24.27,24.23	24.21	0.20	0.06

注:a为标准样品标示值;b为国家标准方法 GB/T 3884.1—2012 测定值

4.2 加标回收试验

试验选用上述精密度试验的3个为含树脂铜原料作为本底样品,以国家一级标准物质GBW07166作为加标样品,进行样品加标回收试验,通过回收率,再次验证方法准确度,结果见表6。

由表5、表6可以看出:本方法测定结果的相对标准偏差(RSD,n=5)为0.20%~0.41%,加标回收率为99.01%~101.16%,相对误差RE为0.06%~0.27%,精密度好、准确度高,满足分析检测要求。

5 结论

针对目前检测方法在含树脂铜原料中铜含量测

表6 加标回收试验结果

样品编号	本底样品量/g	加标样品量/g	测定值/%	回收率/%
TJK-01	0.100 0	0.050 0	17.75	99.38
	0.100 0	0.080 0	18.94	100.68
	0.100 0	0.120 0	19.94	100.79
TJK-02	0.100 0	0.050 0	18.00	101.16
	0.100 0	0.080 0	18.89	99.39
	0.100 0	0.120 0	20.00	100.69
TJK-03	0.100 0	0.050 0	17.38	99.01
	0.100 0	0.080 0	18.64	100.53
	0.100 0	0.120 0	19.51	99.28

定中存在的问题,本文在总结分析国家标准方法和其他一些湿法处理方式的基础上,创新性地采用灰化-酸分解的方法对被检测样品进行处理,得到了满意的测定结果。

1)灰化-酸分解方法包括灰化和酸解两部分。灰化即于 200 ℃ 固化、500 ℃ 碳化、900 ℃ 灰化,目的是使样品中树脂结构完全破坏,以消除对铜溶解的影响;酸解是采用强酸对样品进行分解,尽量使得铜溶解完全。

2)在灰化过程中,对滤纸垫层及覆盖层进行了试验,结果表明,滤纸垫层和覆盖层分别为 6 层比较合适。

3)在试验条件精准控制的前提下,对样品进行了精密度、准确度及加标回收试验,结果表明,本试验方法测定结果的相对标准偏差(RSD, $n = 5$)为 0.20% ~ 0.41%,加标回收率为 99.01% ~ 101.16%、相对误差 RE 为 0.06% ~ 0.27%,精密度和准确度高,满足分析检测要求。

[参考文献]

[1] 全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析方法第 1

部分 铜量的测定碘量法: GB/T 3884.1—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析方法第 13 部分 铜量的测定电解法: GB/T 3884.13—2012/ISO 10469: 2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[3] 黎香荣, 罗明贵, 黄园, 等. 光度滴定法测定铜精矿中铜[J]. 冶金分析, 2020, 40(5): 31—36.

[4] 杨丽飞, 苏明跃, 郭芬. 铜精矿样品的高压密封微波消解方法研究[J]. 冶金分析, 2011, 31(11): 58—62.

[5] 廖学红, 赵胜芳, 杨水彬, 等. 微波样品处理技术应用进展[J]. 黄冈师范学院学报, 2003, 23(3): 69—74.

[6] 张满强. 短碘量法测定铜精矿中铜的试样处理方法探讨[J]. 新疆有色金属, 2017, 40(5): 57—58.

[7] 赵琪. 短碘量法测铜的试样处理方法探讨[J]. 山东师范大学学报(自然科学版), 2003, 18(2): 105—106.

[8] 汪更明. 试样处理对铜精矿测定铜含量准确性的影响[J]. 福建分析测试, 2015, 24(1): 29—32.

[9] 陈魏, 胡德聪, 金涛, 等. 国标短碘量法测定铜精矿中铜含量的方法改进研究[J]. 检验检疫学刊, 2012, 22(1): 29—31.

[10] 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.

[11] 廉惠萍. 非浮选铜精矿中铜测定短碘量法改进[J]. 现代矿业, 2013, 29(6): 162—163.

Measurement of copper content in resin-bearing copper raw material by using ashing-acid dissolution iodometry

TIAN Qiang-kun, LI Chao, SHI Yan-yan, LI Juan, YANG Lin-juan, ZUO Shi-xin

(Chuxiong Dianzhong Nonferrous Metals Co. Ltd., Chuxiong 675000, China)

Abstract: Some batches of the incoming copper raw material of a smelter in Yunnan Province contain resin powder. As resin has good acid and alkali resistance, it barely reacts with any acid and alkali solvents, thus, when the acid dissolution iodometry is adopted to measure the Cu content in the resin-bearing copper raw material, such problems exist as incomplete dissolution of the sample, repeatability and accuracy of the analysis results unable to meet the requirement. In this paper, the sample is first subject to solidification at 200 ℃, carbonization at 500 ℃ and ashing at 900 ℃, followed by assay and analysis using the acid dissolution iodometry. The test results show that under strictly controlled ashing temperature and time, the resin structure in the sample is completely broken, effectively avoiding the incomplete dissolution of the sample; the relative standard deviation (RSD, $n = 5$) of the measured result is 0.20%—0.41%, the relative error (RE) is 0.06%—0.27% and the standard recovery is 99.01%—101.16%, indicating that the method results in good precision and accuracy and high recovery, thus, it can be used to measure the Cu content in resin-bearing copper raw material.

Key words: resin-bearing copper raw material; Cu content; assay and analysis; ashing-acid dissolution iodometry; precision; fortified recovery