

检测分析

重量法测定铜阳极泥中硫酸钡

宁骏斌¹, 赵书运², 郭海珍¹

(1. 金川集团有限公司检测中心, 甘肃 金昌 737100; 2. 金川集团有限公司镍钴研究院, 甘肃 金昌 737100)

[摘 要] 铜阳极泥中的硫酸钡含量对铜阳极泥的进一步冶炼处理影响意义重大, 目前常用的硫酸钡测量方法有比浊法、分光光度法、电感耦合等离子光谱法等, 样品组成较为复杂时, 一般检测方法倾向于将钡元素转化为碳酸钡沉淀再转化为可溶性钡盐的形式进行检测。利用硫酸钡溶度积极低的特点, 使用盐酸-氟化氢铵-硝酸/氯酸钾饱和溶液溶解硫酸钡的共存物质, 然后采用重量法测定样品中的硫酸钡含量。试验结果表明, 该方法中硫酸钡检出限为 9 mg, 当硫酸钡含量在 8% ~ 15% 时, 相对误差不大于 $\pm 3\%$, 可以满足生产控制的要求。此方法为硫酸钡的检测提供了一个新思路。

[关键词] 铜阳极泥; 硫酸钡; 共存物溶解; 氟化氢铵; 二氧化硅; 重量法; 检出限; 相对误差

[中图分类号] O655.1; TF802 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)02-0089-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.014

铜阳极泥中含有大量有价金属。在对铜阳极泥的进一步冶炼处理中, 硫酸钡含量的波动变化会导致渣温度变化不定, 渣分离性变差。铜阳极泥中的硫酸钡主要来源于形成阳极板时的脱模剂硫酸钡, 另外, 冶炼原料中也含有微量的钡, 这些钡在电解过程中进入铜阳极泥并逐渐增多。

由于铜电解过程以硫酸体系为主, 在整个过程中并不会形成碳酸盐。而硫酸钡的溶度积极低, 常温下溶解度只有 10^{-5} mol/L, 一般的酸处理无法使其溶解。所以, 不管钡元素最初的存在形式如何, 在铜阳极泥的形成过程中, 其最终将会被转化为硫酸钡, 因此, 在检测分析中以硫酸钡作为最终计量表述形式更符合实际。

钡元素的测定方法有比浊法^[1]、分光光度法^[2]、间接滴定法^[3]、原子吸收光谱法^[4]、电感耦合等离子光谱法^[5]、X-ray 荧光光谱法^[6]等, 样品适用范围涵盖原料重晶石、钡合金、润滑剂、钕钽

高炉渣等。在应用这些测定方法时, 样品前处理不尽相同, 为适应电感耦合等离子光谱法等检测技术的应用, 当样品组成较为复杂时, 更倾向于采用碱溶将钡元素转化为碳酸钡沉淀的形式, 再将碳酸钡沉淀洗涤后酸处理为可溶性钡盐, 最后进行测定^[7-8]。

试验借鉴重量法测定重晶石^[8]和沉淀硫酸钡测定^[9]技术, 利用硫酸钡不溶于一般酸的特点, 提出用重量法测定铜阳极泥中的硫酸钡, 即将铜阳极泥中其他共存物质转化为溶液或去除, 只留下沉淀硫酸钡, 通过称重硫酸钡达到检测目的。

前期试验发现用采用传统的盐酸、硝酸、硫酸组合溶解方式^[10]无法全部溶解铜阳极泥中样品中的共存物质, 因此采用氟化氢铵、硝酸-氯酸钾饱和溶液将 Ni、Cu、Fe、Se、Te、Sb、Br、Ag、Pb、As、SiO₂ 等共存物质溶解或去除, 然后进行过滤, 弃去滤液, 将沉淀硫酸钡烘干称重, 测定其含量。试验表明, 该方法得到的测定结果能够满足工艺控制要求。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

试验仪器: 梅特勒 ME204E 电子分析天平; GZX -

[收稿日期] 2021-10-25 [修订日期] 2021-11-24

[录用日期] 2021-11-25 [出版日期] 2022-04-28

[作者简介] 宁骏斌(1973—), 男, 河北涿鹿人, 工程师, 从事冶金样品光谱分析方法研究工作。

[引用格式] 宁骏斌, 赵书运, 郭海珍. 重量法测定铜阳极泥中硫酸钡[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 89-92, 98.

9246MBE 电热可控温鼓风干燥箱;Φ300 mm 玻璃干燥器;500 mL 耐热高型烧杯;Φ60 mm 布氏漏斗;Φ80 mm 称量瓶;慢速定量滤纸。

试验试剂:硫酸钡;二氧化硅;氟化氢铵;硝酸-氯酸钾饱和溶液(将氯酸钾加入浓硝酸中直至饱

和);浓盐酸(密度 $\rho = 1.18\text{ g/cm}^3$,物质的量浓度 4.8 mol/L)。以上试剂均为分析纯。试验用水为二次蒸馏水。

检测试样来源于企业内部电解阳极泥,用 XRF 半定量法对铜阳极泥样品进行检测,结果见表 1。

表 1 铜阳极泥的部分 XRF 半定量结果
Table 1 Partial XRF semi-quantitative results of copper anode slime

元素	Cr	Fe	Co	Si	Ni	Cu	Zn
含量/%	30.00	32.00	0.50	1.00	5.00	3.00	0.50
元素	Se	Ba	Sb	Bi	As	Nb、Ag 等稀贵金属	
含量/%	2.00	3.50	2.40	1.20	4.00	8.00	

1.2 试验方法

1.2.1 滤纸的准备

准备 2 张慢速定量滤纸,其中一张用于过滤,另一张用于擦拭烧杯。将滤纸放入称量瓶中,与称量瓶盖一同放入烘箱,在 105℃ 下烘干 1.5 h,取出立即盖紧,放入干燥器冷却 30 min,称重滤纸,并记录下质量 G_0 。取出滤纸铺敷于布氏漏斗中,待用。

1.2.2 样品前处理

称取 1.000 0 g 试样,精确至 0.000 2 g,记为 m 。置入 500 mL 高型烧杯中,加入 0.5 g 氟化氢铵、15 mL 浓盐酸,盖上表面皿,设置温度较低,缓慢溶解至近干。取下烧杯,冷却至室温,分几次缓慢加入 30 mL 硝酸-氯酸钾饱和溶液,待不再激烈反应,较低温缓慢溶解至近干。用约 30 mL 4.8 mol/L 的盐酸溶液冲洗烧杯壁和表面皿,煮沸 5 min,取下冷却,陈化 60 min。

将陈化后的样品采用倾倒法转移至布氏漏斗中,用滤纸擦拭烧杯,将擦拭后的滤纸放入布氏漏斗的滤纸中。用热水冲洗暗白色沉淀 10~12 次,每次冲洗量约 20 mL,待漏斗不再滴液再进行下一次冲洗。

将载有沉淀的滤纸包裹成卷,用镊子取出放入称量瓶,与称量瓶盖一同放入烘箱,在 105℃ 下烘干 110 min,取出盖紧,放入干燥器冷却 30 min。称重载有沉淀的滤纸,并记录下质量 G_1 。

1.2.3 结果计算

钡的含量以硫酸钡的质量分数 ω_{BaSO_4} 计,结果用%表示,按式(1)计算。

$$\omega_{\text{BaSO}_4} = \frac{G_1 - G_0}{m} \times 100\%$$

(1)

式中: G_0 为滤纸干燥后的质量,g; G_1 为过滤干燥后滤纸与沉淀的质量,g; m 为称样量,g。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的确定

2.1.1 滤纸的预处理方法和沉淀过滤后滤纸的处理方法

准备 2 张慢速定量滤纸,将滤纸放入称量瓶中,与称量瓶盖一同放入烘箱,烘干温度 105℃,分别烘干 60 min、70 min、80 min、90 min、100 min、110 min,取出立即盖紧盖,放入干燥器冷却 20 min、30 min、40 min 后,称重滤纸;至恒重时,记录下质量 G_0 。试验表明,在烘干 70 min 时滤纸质量开始趋于稳定,在 100 min 后滤纸质量波动变大,选取 90 min 作为预烘干时间。冷却 30 min 即可达到室温,选取 30 min 作为冷却时间。

将载有沉淀的滤纸卷边包裹,用镊子取出放入称量瓶,与称量瓶盖一同放入烘箱,在 105℃ 下烘干,分别烘干 80 min、90 min、100 min、110 min、120 min,取出立即盖紧,放入干燥器冷却 20 min、30 min、40 min 后,称重滤纸;干燥至恒重时,记录下质量 G_1 。经过多组试验表明,在烘干 90 min 载有沉淀的滤纸质量开始趋于稳定,在 130 min 后载有沉淀的滤纸质量波动变大。选取 110 min 作为烘干时间。

由于滤纸的恒重误差可达到 0.000 2 g,因此可参考重量法的误差允限一般规定,确定称样量为 1.000 0 g,精确至 0.000 2 g。

2.1.2 氟化氢铵的选择

氟化物是去除酸性溶液中硅的传统方法,由于

生成四氯化硅气体,通过试验验证硫酸钡是否在此过程中有损耗。

称取二氧化硅 0.100 0 g,分别加入 0.2 g、0.3 g、0.4 g、0.5 g 氟化氢铵,加入 15 mL 浓盐酸;低温溶解至小体积,取下稍冷,用少量水冲洗杯盖、杯壁,然后加热煮沸;过滤恒重。试验结果表明,氟化氢铵与浓盐酸的组合可以完全分解去除硅,0.3 g 氟化氢铵即可去除 0.100 0 g 二氧化硅。为了下一步共存元素消解,选取加入 0.5 g 氟化氢铵。

2.1.3 溶剂的选择

称取样品 1.000 0 g,精确至 0.000 2 g。加入 0.5 g 氟化氢铵、15 mL 浓盐酸,盖上表面皿,保持低温,缓慢溶解至近干。分别加入 15 mL、25 mL、35 mL、45 mL 硝酸-氯酸钾饱和溶液,溶解后过滤恒重。在加入 25 mL 溶剂后,沉淀含量降低,35 mL 以上则不能让沉淀进一步降低。过多的溶剂会导致消解时间过长,因此选择加入 30 mL 溶剂。

称取样品 1.000 0 g,精确至 0.000 2 g。加入

0.5 g 氟化氢铵、15 mL 浓盐酸,盖上表面皿,保持低温,缓慢溶解至近干;取下烧杯自然冷却至室温,分几次缓慢加入硝酸-氯酸钾饱和溶液,待不再反应,保持低温,缓慢溶解至近干,用少许水冲洗。分别加入浓盐酸 5 mL、7.5 mL、10 mL、12.5 mL、15 mL,煮沸 5 min。过滤恒重。当加入浓盐酸在 7.5 ~ 12.5 mL 时,沉淀质量趋于稳定。经过分析,由于阳极泥中含有稀贵金属,若要溶解,需要控制酸度。经过试验,确定将溶解至近干的样品用少许 4.8 mol/L 盐酸溶液冲洗。

2.1.4 陈化时间的确定

将溶解后的溶液,分别静置 40 min、60 min、80 min、100 min、120 min。过滤恒重。试验表明,当陈化时间在 40 ~ 100 min 时,沉淀质量稳定并无明显变化,但时间过长则沉淀质量增大。因此确定陈化时间在 60 min。

2.2 精密度试验

按照试验方法,测定 2 个阳极泥样品中的硫酸钡,进行精密度试验。结果见表 2。

表 2 铜阳极泥样品中硫酸钡的精密度试验结果($n=5$)

Table 2 Precision results of barium sulfate in copper anode slime samples

试样编号	测定值 $\omega/\%$	平均值 $\omega/\%$	相对标准偏差 $RSD/\%$
1 [#]	8.87,9.02,9.11,8.91,8.96	8.95	1.04
2 [#]	12.93,13.01,13.20,13.17,12.99	13.06	0.91

2.3 加标回收试验

按照试验方法,测定 2 个阳极泥样品中的硫酸

钡,加入硫酸钡,进行全程加标回收试验。结果见表 3。

表 3 铜阳极泥样品中硫酸钡的精密度试验结果

Table 3 Precision results of barium sulfate in copper anode slime samples

试样	测定值/g	加入量 1/g	加入量 2/g	测定总量 1/g	测定总量 2/g	回收率 1/%	回收率 2/%
1 [#]	0.083 3	0.020 1	0.040 1	0.105 7	0.120 5	102	98
2 [#]	0.151 9	0.050 0	0.100 2	0.197 5	0.245 8	98	97

2.4 方法检出限下限和误差

2.4.1 方法检出限下限

重量法的检出限通常依据天平的精度而定,所以鲜见报道。但是样品前处理方式的多样化影响分析检出限。本文的精密度试验表明,无论样品中硫酸钡含量高低,平行试验的极差约为 3 mg。因此可以将平行试验中极差看作空白背景,采用空白估算检出限的方法估算检出限^[11-12],计算公式见式(2)。

$$LOD = K_i \times N \tag{2}$$

式中: LOD 为最低检出限,mg; K_i 为置信因子,一般取 3; N 为空白信号强度,重量法中指空白质量,mg。

按照式(2)计算得本方法检出限为 $LOD = 3 \times 3 \text{ mg} = 9 \text{ mg}$ 。

2.4.2 方法误差

重量法的误差按照式(3)计算^[13]。

$$\frac{d\omega_B}{\omega_B} = \sqrt{\left(\frac{dm}{m}\right)^2 + \left(\frac{dm_s}{m_s}\right)^2} \tag{3}$$

式中: ω_B 为被测组分的 B 的质量分数, $\frac{d\omega_B}{\omega_B}$ 即待测组分的相对误差,%; m_s 为试样质量, $\frac{dm_s}{m_s}$ 即称样量的相对误差,是称样天平的相对误差,本试验天平的误差

为 0.1 mg, 相对误差为 0.01%; m 为已恒重的沉淀的质量, $\frac{dm}{m}$ 即为称量结果的相对误差, 本试验采用的是全程加标回收试验, 加标回收率即为结果相对误差。

第 1 组加标回收试验的相对误差:

$$\frac{d\omega_{B1}}{\omega_{B1}} = \sqrt{(2\%)^2 + (0.01\%)^2} \approx 2\%$$

第 2 组加标回收试验的相对误差:

$$\frac{d\omega_{B2}}{\omega_{B2}} = \sqrt{(3\%)^2 + (0.01\%)^2} \approx 3\%$$

取上述结果的最大值, 当含量在 8% ~ 15% 时, 本方法相对误差不大于 $\pm 3\%$ 。

3 结论

采用利用硫酸钡溶度积低且不溶于酸的特点, 采用重量分析法测定阳极泥中的硫酸钡含量, 得到如下结论。

1) 重量法测定硫酸钡方法上可行, 溶解或去除阳极泥中共存物需要用到氟化氢铵、浓盐酸和硝酸-氯酸钾饱和溶液; 氟化氢铵可除去共存物中的硅, 0.3 g 氟化氢铵即可去除 0.100 0 g 二氧化硅。

2) 当样品与前处理方式不同时, 同一种检测方法会有不同的检出限。本方法估算的检出限为 9 mg, 同时估算出本方法的相对误差在检测范围内为不大于 $\pm 3\%$ 。

[参考文献]

- [1] 马忠革. 比浊法测定润滑油及添加剂中钡含量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 18(8): 32-34.
MA Zhongge. Determination of barium content in lubricating oil and additives by turbidimetric method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical analysis, 2013, 18(8): 32-34.
- [2] 钟国秀, 杨浩义, 黄清华, 等. 三溴偶氮胂光度法测定硅钙钡合金中钡含量[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 28(1): 44-45.
ZHONG Guoxiu, YANG Haoyi, HUANG Qinghua, et al. Barium determination of Si-Ca-Ba alloy by spectrophotometry with tribromoarsenazo[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2013, 28(1): 44-45.
- [3] 高学峰, 张士任, 郭莹. 络合滴定法快速测定重晶石中的钡[J]. 化学分析计量, 2003, 11(3): 34-35.
GAO Xuefeng, ZHANG Shiren, GUO Ying. Fast determination of barium in barite by complexometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2003, 11(3): 34-35.
- [4] 张博丽. 火焰原子吸收光谱法测定硫酸钡中的游离钡[J]. 无机盐工业, 2012, 44(2): 60-61.
ZHONG Boli. Determination of free barium in barium sulphate by atomic absorption spectrometry[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(2): 60-61.
- [5] 成勇, 袁金红, 彭慧仙, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钡钛高炉渣中钡[J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 18-23.
CHENG Yong, YUAN Jinhong, PENG Huixian, et al. Determination of barium in vanadium-titanium blast slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 18-23.
- [6] 仵利萍, 刘卫. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定重晶石中主微量元素[J]. 岩矿测试, 2011, 15(4): 217-221.
WU Liping, LIU Wei. Determination of major and minor elements in barite ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 15(4): 217-221.
- [7] 史静, 钱庆长, 周颖, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜阳极泥中钡[J]. 冶金分析, 2020, 40(6): 81-85.
SHI Jing, QIAN Qingchang, ZHOU Ying, et al. Determination of barium in copper anode slime by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(6): 81-85.
- [8] 王永青, 彭志刚, 刘志雄. 酸溶快速重量法测定重晶石中硫酸钡含量[J]. 科技创新导报, 2008(4): 19-20.
WANG Yongqing, PENG Zhigang, LIU Zhixiong. Determination of barium sulfate in barite by acid dissolution rapid gravimetric method[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2008(4): 19-20.
- [9] 卫念理, 郭国宁. 沉淀硫酸钡中硫酸钡含量快速测定法[J]. 化工商品科技情报, 1991(4): 54-55.
WEI Nianli, GUO Guoning. Rapid determination of barium sulfate content in precipitated barium sulfate[J]. Chemical Commodity Science and Technology Information, 1991(4): 54-55.
- [10] 董效林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜阳极泥中 8 种元素[J]. 冶金分析, 2011, 31(8): 69-73.
DONG Xiaolin. Determination of eight elements in copper anode mud by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(8): 69-73.
- [11] 冉敬, 杜谷, 杨乐山, 等. 关于检出限的定义及分类的探讨[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 155-157.
RAN Jing, DU Gu, YANG Leshan, et al. Discussion on the definition and classification of detection limit[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(2): 155-157.
- [12] CURRIE L A. IUPAC compendium of analytical nomenclature[M]. Oxford: Blackwell Science Ltd., 1998.
- [13] 编委会. 分析化学(上册)[M]. 北京: 地质出版社, 1995: 432-433.
Editorial Committee. Analytical Chemistry (Volume I)[J]. Beijing: Geological Publishing House, 1995: 432-433.