

金矿石化学分析方法

第4部分：铜量的测定

1 范围

本部分规定了金矿石中铜含量的测定方法。

本部分适用于金矿石中铜含量的测定。

2 火焰原子吸收光谱法测定铜量(测定范围:0.010%~2.00%)

2.1 方法提要

试料经盐酸、硝酸、高氯酸和氢氟酸溶解。在稀盐酸介质中,于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,以空气-乙炔火焰测量铜的吸光度。按标准曲线法计算铜的含量。

2.2 试剂

2.2.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

2.2.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

2.2.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

2.2.4 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

2.2.5 硝酸(1+1)。

2.2.6 铜标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铜(Cu 的质量分数 \geq 99.99%)置于 250 mL 烧杯中,加入 25 mL 硝酸(2.2.5),盖上表面皿,于电热板上低温加热至完全溶解,煮沸驱赶氮的氧化物。取下冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 40 mL 硝酸(2.2.5),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。

2.2.7 铜标准溶液:移取 25.00 mL 铜标准贮存溶液(2.2.6)于 250 mL 容量瓶中,加入 25 mL 硝酸(2.2.5),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铜。

2.3 仪器

原子吸收光谱仪,附铜空心阴极灯。

在仪器最佳条件下,凡能达到下列指标的原子吸收光谱仪均可使用。

灵敏度:在与测量溶液的基体相一致的溶液中,铜的特征浓度应不大于 0.034 μ g/mL。

精密性:用最高浓度的标准溶液测量 11 次吸光度,其标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%;用最低浓度的标准溶液(不是“零”标准溶液)测量 11 次吸光度,其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%。

工作曲线线性:将工作曲线按浓度等分成五段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于 0.8。

2.4 试样

2.4.1 试样粒度不大于 0.074 mm。

2.4.2 试样在 100℃~105℃烘箱中烘 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

称取 0.20 g 试样,精确至 0.000 1 g。

独立地进行两次测定,取其平均值。

2.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.3 测定

2.5.3.1 将试料(2.5.1)置于 200 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL 盐酸(2.2.1),盖上表面皿,于电热板上低温加热溶解 5 min,加 5 mL 硝酸(2.2.2)、5 mL 高氯酸(2.2.3)(试样含硅高时,加入 5 mL 氢氟酸(2.2.4),用聚四氟乙烯塑料烧杯溶解试料),继续加热,待试料完全溶解后,蒸至近干,取下。加入 5 mL 盐酸(2.2.1),用水吹洗表面皿及杯壁,加热使盐类完全溶解,取下冷至室温。

2.5.3.2 将试液按表 1 移入相应的容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

表 1

铜质量分数/%	试液体积/mL	分取体积/mL	稀释体积/mL	补加盐酸(2.2.1)/mL
0.010~0.050	50			
>0.050~0.10	100			
>0.10~0.50	100	10.00	50	2.0
>0.50~2.00	100	10.00	100	4.5

2.5.3.3 于原子吸收光谱仪波长 324.7 nm 处,使用空气-乙炔火焰,以水调零,测量试液的吸光度,减去随同试料的空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铜浓度。

2.5.4 工作曲线的绘制

准确移取 0 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 铜标准溶液(2.2.7),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(2.2.1),用水稀释至刻度,混匀。在与测量试液相同条件下,测量系列标准溶液的吸光度,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。

2.6 结果计算

按式(1)计算铜的质量分数:

$$w(\text{Cu}) = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $w(\text{Cu})$ ——铜的质量分数,用%表示;
- c ——自工作曲线上查得的铜浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V_0 ——试液的总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——分取试液稀释后的体积,单位为毫升(mL);
- m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至两位小数,若质量分数小于 0.10%时,表示至三位小数。

2.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

单位为%

铜质量分数	允 许 差
0.010~0.050	0.01
>0.050~0.20	0.03
>0.20~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.08
>1.00~2.00	0.12

3 硫代硫酸钠碘量法测定铜量(测定范围:2.00%~10.00%)

3.1 方法提要

试料经盐酸、硝酸和硫酸分解,用乙酸铵溶液调节溶液的 pH 值为 3.0~4.0,用氟化氢铵掩蔽铁,加入碘化钾与二价铜离子作用,析出的碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液进行滴定。根据消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积计算铜的含量。

3.2 试剂

3.2.1 碘化钾。

3.2.2 金属铜(Cu 的质量分数 $\geq 99.99\%$)。

将金属铜放入冰乙酸(3.2.9)中,煮沸 1 min,取出后依次用水和无水乙醇(3.2.11)分别冲洗两次以上,在 100℃烘箱中烘 4 min,冷却,置于磨口试剂瓶中备用。

3.2.3 氟化氢铵。

3.2.4 盐酸($\rho 1.19$ g/mL)。

3.2.5 硝酸($\rho 1.42$ g/mL)。

3.2.6 高氯酸($\rho 1.67$ g/mL)。

3.2.7 硝酸(1+1)。

3.2.8 冰乙酸($\rho 1.05$ g/mL)。

3.2.9 冰乙酸(1+3)。

3.2.10 溴。

3.2.11 无水乙醇。

3.2.12 氟化氢铵饱和溶液:贮存于聚乙烯瓶中。

3.2.13 乙酸铵溶液(300 g/L):称取 90 g 乙酸铵,置于 400 mL 烧杯中,加 150 mL 水和 100 mL 冰乙酸(3.2.8),溶解后,用水稀释至 300 mL,混匀,此溶液 pH 值约为 5。

3.2.14 三氯化铁溶液(100 g/L)。

3.2.15 硫氰酸钾溶液(100 g/L):称取 10 g 硫氰酸钾于 400 mL 烧杯中,加入约 100 mL 水溶解后,加入 2 g 碘化钾(3.2.1),待溶解后,加入 2 mL 淀粉溶液(3.2.16),滴加碘溶液(0.04 mol/L)至刚呈蓝色,再用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色刚消失。

3.2.16 淀粉溶液(5 g/L)。

3.2.17 铜标准溶液:称取金属铜(3.2.2)0.500 0 g 置于 500 mL 锥形烧杯中,缓慢加入 20 mL 硝酸(3.2.7),盖上表面皿,置于电热板上低温处,加热使其完全溶解,取下,用水吹洗表面皿及杯壁,冷至室温。将溶液移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。

3.2.18 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.02$ mol/L]

3.2.18.1 配制

称取 50 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)置于 500 mL 烧杯中,加入 2 g 无水碳酸钠溶于约 300 mL 煮沸并冷却的蒸馏水中,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 1 mL 三氯甲烷,静置两周,使用时过滤,补加 1 mL 三氯甲烷,混匀,静置 2 h。

3.2.18.2 标定

移取 25.00 mL 铜标准溶液(3.2.17)于锥形烧杯中,加入 5 mL 硝酸(3.2.5),加入 1 mL 三氯化铁溶液(3.2.14),置于电热板低温处蒸至溶液体积约为 1 mL。取下冷却,用约 30 mL 水吹洗杯壁,煮沸,取下冷至室温。按照试料分析步骤(3.4.3.2)进行标定。记下硫代硫酸钠标准滴定溶液在滴定中消耗的体积 V_2 。随同标定做空白试验。

按式(2)计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{c_0 \cdot V_1}{(V_2 - V_0) \times 0.063\ 55} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 c_0 ——铜标准溶液的质量浓度,单位为克每毫升(g/mL);
 V_1 ——移取铜标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_2 ——滴定铜标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_0 ——标定时空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
0.063 55——铜的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

平行标定三份,测定值保留四位有效数字,其极差值不大于 8×10^{-5} mol/L 时,取其平均值,否则重新标定。此溶液每隔一周后必须重新标定一次。

3.3 试样

3.3.1 试样粒度不大于 0.074 mm。

3.3.2 试样在 100℃~105℃烘箱中烘 1 h 后,置于干燥器中冷至室温。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

称取 0.50 g 试样,精确至 0.000 1 g。

独立地进行两次测定,取其平均值。

3.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

3.4.3 测定

3.4.3.1 将试料(3.4.1)置于 500 mL 锥形烧杯中。用少量水润湿,加入 10 mL 盐酸(3.2.4),置于电热板上低温加热 3 min ~ 5 min,取下稍冷,加入 5 mL 硝酸(3.2.5)和 0.5 mL 溴(3.2.10),盖上表面皿,混匀,低温加热,待试料完全溶解后,取下稍冷,用少量水洗涤表面皿,继续加热蒸干,取下稍冷,用少量水洗涤表面皿,继续加热蒸至近干,取下冷却。

注 1: 若试料中硅含量较高时,需加入 0.5 g 氟化氢铵(3.2.3)。

注 2: 若试料中碳含量较高时,需加入 2 mL~5 mL 高氯酸(3.2.6),加热溶解至无黑色残渣,并蒸干。

注 3: 若试料中含硅、碳均高时,加 0.5 g 氟化氢铵(3.2.3)和 5 mL~10 mL 高氯酸(3.2.6)。

3.4.3.2 用 30 mL 水洗涤表面皿及杯壁,盖上表面皿,置于电热板上煮沸,使可溶性盐类完全溶解,取下冷至室温。滴加乙酸铵溶液(3.2.13)至红色不再加深并过量 4 mL,然后加入 4 mL 氟化氢铵饱和溶液(3.2.12),混匀。加入 3 g 碘化钾(3.2.1)摇动溶解,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液(3.2.18)滴定至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(3.2.16),继续滴定至浅蓝色,加入 5 mL 硫氰酸钾溶液(3.2.15),激烈摇振至蓝色加深,再滴定至蓝色刚好消失为终点,记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_3 。

注 4: 若试料铁含量极少时,滴加乙酸铵溶液前补加 1 mL 三氯化铁溶液(3.2.14)。

注 5: 若试料铅、铋含量高时,需提前加 2 mL 淀粉溶液(3.2.16)。

3.5 结果计算

按式(3)计算铜的质量分数:

$$w(\text{Cu}) = \frac{c(V_3 - V_4) \times 0.063\ 55}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{Cu})$ ——铜的质量分数,用 % 表示;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——试料溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

0.063 55——铜的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至两位小数。

3.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3

单位为%

铜质量分数	允 许 差
2.00~6.00	0.14
>6.00~10.00	0.16