

短碘量法测定硫化矿中铜含量的影响因素

张 思 (山西中条山集团胡家峪矿业有限公司, 山西 运城 043700)

摘 要: 采用碘量法测定硫化矿中铜含量, 阐述试样分解、中和、滴定等过程的原理, 讨论短碘量法测定样品中铜含量的影响因素。

关键词: 碘量法; 分解; 中和; 滴定

1 铜矿石概述

铜在地壳中主要以化合物形态存在, 常见的铜矿物可分为自然铜、硫化矿和氧化矿三种类型, 其中分布最广的是硫化矿。硫化矿是主要的炼铜材料, 主要为黄铜矿, 偶见有斑铜矿; 伴生矿物主要为黄铁矿、闪锌矿等。铜矿石中铜量的测定通常采用的化学分析法为短碘量法。

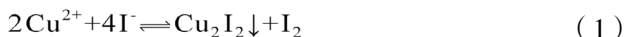
2 方法原理

2.1 试样分解与中和

用盐酸、硝酸、硫酸、溴等溶解试样, 使铜 Cu^{2+} 以状态存在; 尿素驱除溶液中的亚硝酸根离子, 氨水调节溶液 pH 值为弱酸性, 同时与 Fe^{3+} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀; 氟化氢铵掩蔽干扰离子并调节溶液 pH 值。

2.2 滴定

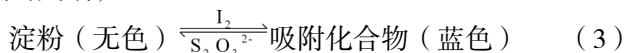
在弱酸环境中, 可被还原为, 反应方程式如下:



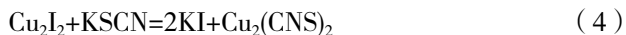
反应为可逆反应, 过量时, 反应向右进行; 析出的用标准溶液滴定, 反应方程式如下:



接近滴定终点时, 常用淀粉作为指示剂, 方便反应终点的判断,



由于 CuI 沉淀表面会吸附 I_2 , 近终点时加入 KSCN 使转化为溶解度更小的 CuSCN 可减少对 I_2 的吸附。



3 试剂

除非另有说明, 分析所用试剂纯度皆为分析纯。

试样: 过 150 目筛, 在 105°C 烘 1h 后, 置于干燥器中, 冷却至室温。

溴, 盐酸 ($\rho 1.19\text{g/mL}$), 硝酸 ($\rho 1.42\text{g/mL}$), 硫酸 ($\rho 1.84\text{g/mL}$), 高氯酸 ($\rho 1.67\text{g/mL}$), 尿素, 氨水 ($\rho 0.90\text{g/mL}$), 乙酸铵 (300g/L), 氟化氢铵饱和溶液, 硫氰酸钾 (100g/L), 碘化钾, 淀粉 (5g/L), 硫代硫酸钠标准滴定溶液 (优级纯配制)

4 实验方法

称取试样 0.3g (铜精矿) 或 1g (铜原矿) 于 500mL 烧杯中, 加盐酸 10mL, 盖上表皿, 于电热板低温处加热 3~5min, 依次加入 5mL 硝酸和 0.5mL~1mL 溴, 摇匀,

继续加热溶解并蒸至体积 3~5mL, 若溶液有黑渣, 加入 5mL 的硫酸和 2mL 高氯酸, 继续加热, 如还有黑渣, 重复上述操作 (根据反应程度加入硫酸和高氯酸), 直至试样溶解完全无黑渣。蒸至浓白烟冒尽, 取下冷却至室温^[1]。

加尿素 0.5g, 用水吹洗表皿及杯壁, 加水至 30mL。低温煮沸 5 钟, 取下冷却至室温, 滴加氨水中和至砖红色沉淀不再产生, 滴加氟化氢铵饱和溶液至砖红色沉淀消失并过量 1mL, 摇匀。

加碘化钾 2~3g 摇匀, 立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加 15% 淀粉溶液 5mL, 继续滴定至浅蓝色, 加硫氰化钾 5mL, 激烈摇震至蓝色加深, 再滴定至兰色刚好消失为终点。

5 影响因素

5.1 环境温度

温度的影响主要体现在天平称量、滴定管的准确度及滴定样品消耗硫代硫酸钠体积等方面 (标准溶液的标定温度为 20°C)。不同温度下测定铜精矿中铜量, 分析结果见表 1。

表 1 不同温度下铜量的测定

样品	温度 / $^\circ\text{C}$	V/mL	Cu/%	平均值 /%
1	13~15	27.10	24.27	24.22
		26.95	24.14	
		27.00	24.18	
		27.10	24.27	
2	18~20	27.25	24.27	24.43
		27.35	24.50	
		27.35	24.50	
		27.30	24.45	
3	22~25	27.40	24.54	24.50
		27.35	24.50	
		27.30	24.45	
		27.35	24.50	

结合实验现象及表 1 可知, $18\sim 25^\circ\text{C}$, 温度对分析结果的影响在误差范围内, 且 $22\sim 25^\circ\text{C}$ 结果精密度高; 低于 18°C , 天平在称量过程中读数“跳动”频繁, 滴定过程中反应慢, 结果普遍偏低且易超差。

5.2 试样分解

5.2.1 试样 (铜精矿) 用酸分解, 使铜 Cu^{2+} 以状态存在

不同酸在溶解过程中角色不同, 除皆具分解作用外, 盐酸可使部分硫化物呈硫化氢状态逸出, 硫酸和高氯酸

除碳，溴氧化干扰离子。表 2 为使用单一酸，混合酸溶解试样的分析结果。

表 2 不同溶样方法比较

样品	溶样方法	V/mL	Cu/%	平均值 /%
1	单一盐酸 30mL	17.95	16.08	16.08
2	单一硝酸 30mL	26.20	23.47	23.47
3	盐酸 10mL+ 硝酸 15mL+ 溴 1mL	26.95	24.14	23.80
		26.70	23.91	
		26.40	23.64	
		26.50	23.74	
		26.55	23.78	
		26.75	23.96	
		26.45	23.69	
4	盐酸 10mL+ 硝酸 5mL+ 溴 1mL+ 5mL 的硫酸	26.30	23.56	24.12
		27.15	24.32	
		26.90	24.09	
		26.80	24.00	
		26.90	24.09	
		27.00	24.18	
		26.80	24.00	
5	盐酸 10mL+ 硝酸 5mL+ 溴 1mL+ 5mL 的硫酸 +5mL 高氯酸	27.00	24.18	24.48
		26.90	24.09	
		27.35	24.50	
		27.30	24.45	
		27.30	24.45	
		27.35	24.50	
		27.25	24.41	
		27.40	24.54	24.50
		27.30	24.45	
		27.35	24.50	
		27.35	24.50	
		27.35	24.50	

由表 2 可以看出：单一酸无法将试样分解完全，分析结果偏低，超差严重，且酸的消耗量相比混酸溶样要大；混酸溶解试样，最后一种方法重复性好，方法可靠；造成方法三、四的原因可能是：硝酸分解试样产生的硝酸铜，高温易分解为难溶于水的氧化铜，导致结果偏低；而硫酸可将硝酸铜转化为易溶于水且热稳定性很高的硫酸铜，有效避免溶液中 Cu^{2+} 转化为 $\text{CuO}^{[2]}$ ；单纯加入硫酸，水珠冷凝回流时易发生迸溅，导致样品损失，结果偏低。因此，无论试料中含碳量高低，加入适量的硫酸和高氯酸，可以使试料溶解充分，有效的提高分析准确性。

5.2.2 溴水用量

改变溴水的添加量，其他操作方法不变，分析结果见表 3。

溴具有极强的氧化性，易挥发，为减小其对操作人员的伤害，根据表 3 数据，添加 0.5mL 溴水即可满足溶样要求。

5.2.3 酸加入顺序对比实验

方法一：先加入 10mL 盐酸低温处加热 3~5min，依次加入 5mL 硝酸和 0.5mL 溴，5mL 的硫酸和 2mL 高氯酸。

方法二：同时加入 10mL 盐酸，5mL 硝酸和 0.5mL

溴，5mL 的硫酸和 2mL 高氯酸低温加热。

表 3 溴水用量比较

样品	溴水用量 /mL	V/mL	Cu/%	平均值
1	0.5	27.30	24.45	24.45
		27.30	24.45	
		27.35	24.50	
		27.25	24.41	
2	1.0	27.25	24.41	24.47
		27.35	24.50	
		27.35	24.50	
		27.30	24.45	
3	2.0	27.25	24.41	24.46
		27.35	24.50	
		27.25	24.41	
		27.35	24.50	

表 4 酸加入顺序对结果的影响

样品	酸加入顺序	V/mL	Cu/%	平均值
1	先加入 10mL 盐酸依次加入 5mL 硝酸，0.5mL 溴，2mL 硫酸，2mL 高氯酸	27.35	24.50	24.48
		27.30	24.45	
		27.30	24.45	
		27.25	24.41	
		27.40	24.54	
2	同时加入 10mL 盐酸 +5mL 硝酸 +0.5mL 溴 +2mL 硫酸 +2mL 高氯酸	27.35	24.50	24.50
		27.40	24.54	
		27.30	24.45	
		27.35	24.50	
		27.35	24.50	
		27.35	24.50	

由表 4 可知，酸加入顺序对铜量的测定影响很小，可以保证试料在误差范围内，并且同时加入酸可减少操作步骤，更适用于实际生产操作。

5.2.4 拔烟程度

杯底完全蒸干的情况下浓白烟冒尽程度的影响，分析结果如表 5。

表 5 浓白烟量及杯底蒸干情况对结果的影响

样品	浓白烟量	V/mL	Cu/%	均值 /%
1	杯底完全蒸干，浓白烟不冒尽	27.35	24.50	24.50
		27.30	24.45	
		27.35	24.50	
		27.40	24.54	
		27.35	24.50	
2	杯底完全蒸干，浓白烟完全冒尽	27.05	24.23	24.25
		27.15	24.32	
		27.10	24.27	
		27.05	24.23	
		27.00	24.18	

杯底蒸干为宜，不要将浓白烟完全完全冒尽。完全冒尽酸度过低，吹水煮沸溶解盐类时容易产生铁离子，溶液偏红，使分析结果偏低。

5.3 中和

中和和滴定过程以铜原矿为样品（铜原矿的反应现象比铜精矿明显），中和的目的是控制溶液的 pH 为弱酸性，酸度大一方面会分解硫代硫酸钠标准溶液，另一

方面使 I^- 被空气中的 O_2 氧化生成 I_2 ，两者都会增加硫代硫酸钠标准溶液的消耗量，使分析结果偏高。

影响试剂主要是氟化氢铵，表 6 为氟化氢铵量不变条件下改变氨水加入量对结果的影响；表 7 为加入饱和度和不同的氟化氢氨溶液对分析结果的影响。

表 6 添加不同量氨水对结果的影响

样品	氨水 /mL	V/mL	Cu/%	平均值 %
1	0	27.20	24.36	24.44
		27.25	24.41	
		27.40	24.54	
		27.30	24.45	
2	0.5	27.25	24.41	24.45
		27.30	24.45	
		27.30	24.45	
		27.35	24.50	
3	1.0	27.25	24.41	24.41
		27.20	24.36	
		27.20	24.36	
		27.35	24.50	

由表 6 可知，改变氨水的加入量，加入 5mL 饱和氟化氢铵溶液，溶液变澄清，所测结果基本一致，验证了氟化氢铵对 pH 的调节能力及消除干扰的能力。

表 7 氟化氢氨饱和度对分析结果的影响

样品	不饱和氟化氢氨溶液 Cu%	饱和氟化氢氨溶液 Cu%	误差 %	允差 %
1	0.645	0.724	0.079	0.038
2	0.314	0.395	0.081	0.030
3	0.413	0.517	0.104	0.030
4	0.479	0.561	0.082	0.030
5	0.933	1.041	0.108	0.060
6	0.545	0.599	0.054	0.030
7	0.465	0.525	0.060	0.030
8	0.632	0.717	0.085	0.038

由表 7 可知，使用未饱和的氟化氢铵溶液，反应结果偏低、超差严重，而且滴定过程中样品返色速率快、颜色深，终点很难判断。

5.4 滴定

5.4.1 KI 用量

滴定需要 KI 过量 2~3 倍，通过改变碘化钾加入量测定其影响，结果见表 8。

表 8 碘化钾加入量对结果的影响

KI 用量 /g	0	0.50	1.50	2.50
反应现象	加入硫代硫酸钠无反应	到达滴定终点后返色频繁	到达滴定终点后偶尔返色	反应良好
	—	0.505	0.515	0.530
	—	0.510	0.520	0.535
	—	0.505	0.520	0.530
平均值	—	0.507	0.518	0.532

由表 8 可知，碘化钾加入量不够，滴定过程容易返色且分析结果偏低；碘化钾过量的情况下，反应正向进行，精确度高。

5.4.2 淀粉指示剂

淀粉提前加入会导致，大量的 I_2 与淀粉结合生成蓝色物质，这一部分 I_2 不容易与 $Na_2S_2O_3$ 反应，因而使滴定发生误差，表 9 为淀粉指示剂加入不同阶段的现象及结果。

表 9 淀粉指示剂加入不同阶段的现象及结果

淀粉加入阶段	加入碘化钾后直接加淀粉	溶液滴定至淡黄色后加入淀粉	溶液滴定至无色后加淀粉
反应现象	溶液由黄色变成深紫色，终点不易观察，滴定时间延长	溶液由淡黄色变成浅紫色，终点明显	加淀粉后溶液颜色不变或紫色很浅
Cu/%	24.41	24.45	24.59
	24.45	24.45	24.59
	24.36	24.50	24.54
平均值 /%	24.41	24.47	24.57

由表 9 可知，淀粉指示剂过早或过晚加入，滴定皆不易观察；过早加入，滴定过程中较难观察，滴定结果偏低，滴定时间延长；过晚加入，终点难以判定，滴定结果偏高。加入碘化钾滴定至淡紫色时加入滴定结果反应良好且易观察。

5.4.3 硫氰酸钾

在硫代硫酸钠滴定不同阶段加入硫氰酸钾，结果见表 10。

表 10 硫氰酸钾加入阶段对结果的影响

加入硫氰酸钾时硫代硫酸钠的加入量 /mL	5	15	25	接近滴定终点
反应现象	灰紫色	深紫色	紫色	浅紫色
Cu/%	24.31	24.36	24.40	24.50
	24.36	24.42	24.45	24.45
	24.31	24.36	24.45	24.50
平均值 %	24.33	24.38	24.43	24.48

由表 10 可知，硫氰酸钾过早加入，会导致滴定结果偏低，且越早加入，结果越低。且在滴定过程中发现，临近终点时剧烈震荡，可使误差减小。

综上所述，分解、中和对结果的影响大于滴定；分解过程中，使用盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸等处理试样，酸可同时加入，溴加入 0.5mL 即可反应完全；中和过程中，确保氟化氢铵溶液的饱和性可有效调节溶液的 pH 值；滴定过程中，KI 加入过量会促使反应正向进行。

参考文献：

- [1] GB/T3884.1-2012 铜精矿化学分析方法：第 1 部分铜量的测定碘量法 [S]. 北京：中华人民共和国国家标准，2012.
- [2] 杨荣清. 浅析短碘量法测定铜精矿中铜含量的影响因素 [J]. 科学技术创新, 2018.

作者简介：

张思 (1994-)，女，汉族，本科学历，助理工程师。