**粗制铜钴原料化学分析方法**

**第2部分：铜量的测定**

**碘量法**

**编制说明**

**浙江富冶集团有限公司检测中心**

**2018年1月**

1. **范围**

本部分规定了粗制铜钴原料中铜量的测定方法。

本部分适用于粗制铜钴原料中铜量的测定，测定范围：6.00%～30.00%。

1. **方法提要**

试料经硝酸、盐酸分解后，用氨水调节溶液的pH 值为3.0～4.0，用氟化氢铵掩蔽铁，加入碘化钾与二价铜作用，析出的碘以淀粉为指示剂，用0.04硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

1. **试剂**

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.1纯铜（*wCu*≥99.999%）：将纯铜放入微沸的乙酸（3.13）中，微沸1min，取出后用水冲洗两次以上，再用无水乙醇（3.5）冲洗两次以上，在50℃±5℃烘箱中烘4 min，冷却，置于磨口瓶中备用。

3.2碘化钾溶液（500g/L）

3.3无水碳酸钠。

3.4尿素。

3.5无水乙醇。

3.6三氯甲烷。

3.7溴。

3.8盐酸(ρ1.179 g/mL)。

3.9硝酸（ρ1.42 g/mL）。

3.10硝酸（1+1）。

3.11硫酸（ρ1.184 g/mL）。

3.12硫酸（1+1）

3.13冰乙酸（ρ1.05 g/mL）。

3.14氨水。

3.15硝硫混酸：在搅拌及冷却下，将300 mL硫酸（3.11）沿杯壁缓慢加入到700 mL硝酸（3.9）中，冷却后备用。

3.16 碘溶液（0.04mol/L）。

3.17高氯酸。

3.18 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

3.19 硫氰酸钾溶液（100g/L）：称取10g硫氰酸钾于400mL烧杯中，加水溶解并稀释至100mL。加入2g碘化钾（3.2）溶解，加入2mL淀粉溶液（3.23），边摇边滴加碘溶液（3.16）至刚好呈蓝色，再用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.20）滴定至蓝色刚好消失。

3.20 硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na2S2O3·5H2O)≈0.04mol/L]

3.20.1 配制:

 称取104g硫代硫酸钠(c(Na2S2O3·5H2O)，置于1000mL烧杯中溶解，加2g无水碳酸钠（3.3），移入10L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约10L，加入1mL三氯甲烷（3.6），充分摇动，静置10天以上。使用时过滤，补加1mL三氯甲烷(3.6)，混匀，静置2h。

3.20.2 标定：

称取0.050g（精确至0.00001g）处理过的纯铜（3.1），分别置于500mL三角烧杯中，加入10mL硝酸（3.10），盖上表皿，于电热板低温处加热至完全溶解，取下，用水洗表皿及杯壁，加入5mL硫酸（3.12），继续加热蒸至尽干，取下稍冷，加入1.0g尿素(3.4)，用40mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，却下冷至室温，加入4mL氟化氢铵饱和溶液（3.18），加入3mL冰乙酸（3.13），摇匀。加入5mL碘化钾溶液（3.2），摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.20）滴定至浅黄色，加入2mL淀粉溶液（3.22），继续滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（3.19），激烈摇振至蓝色加深，再滴定至蓝色刚好消失为终点。随同标定做空白试验。

按式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度：

  ………………………………………（1）

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）；

 *V1*—标定时,滴定纯铜溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

 *V0*—试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

 *m*—纯铜的质量，单位为克（g）；

 *M*—铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[*M(Cu)*=63.546]。

双人八平行，其极差值不大于5×10-5 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

3.21 铜标准贮存溶液：称取1.0000g纯铜（*wCu*≥99.999%）于250 mL烧杯中，加入40 mL硝酸（3.10），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1mg铜。

3.22淀粉溶液（5g/L）：现配现用。

**4、条件试验**

**4.1溶样方法的选择**

 方法A（未加硝酸的溶样方式）：将试验样加入25mL盐酸（3.8），1mL溴（3.7）除硫，置于电热板上低温蒸至1~2mL,取下，稍冷，用40mL水吹洗杯壁及表面皿，混匀，加入1.0g尿素（3.4），加热煮沸，取下冷至室温。加入氨水（3.14）至大量棕红色沉淀生成过量0.5mL，滴加氟化氢铵饱和溶液（3.18）至棕红色沉淀刚褪去并过量3~4mL，加入3mL冰乙酸（3.13），摇匀。余下部分按6.4相关步骤执行。

方法B：将试验样加入20mL盐酸（3.8），置于电热板上低温消解,取下，稍冷，加入7.5mL硝酸（3.9），加入1mL溴（3.7）除硫，盖上表面皿，加热冒烟并蒸至1~2mL， 取下,稍冷，用40mL水吹洗杯壁及表面皿，混匀，加入1.0g尿素（3.4），加热煮沸，取下冷至室温。加入氨水（3.14）至大量棕红色沉淀生成过量0.5mL，滴加氟化氢铵饱和溶液（3.18）至棕红色沉淀刚褪去并过量3~4mL，加入3mL冰乙酸（3.13），摇匀。余下部分按6.4相关步骤执行。

方法C：将试验样加入15mL硝酸（3.10）置于电热板上低温加热至棕烟冒尽，取下，稍冷，加入20mL盐酸（3.9），盖上表面皿，加热冒烟并蒸至1~2mL， 取下,稍冷，用40mL水吹洗杯壁及表面皿，混匀，加入1.0g尿素（3.4），加热煮沸，取下冷至室温。加入氨水（3.14）至大量棕红色沉淀生成过量0.5mL，滴加氟化氢铵饱和溶液（3.18）至棕红色沉淀刚褪去并过量3~4mL，加入3mL冰乙酸（3.13），摇匀。余下部分按6.4相关步骤执行。

分别按试验方法A（未加硝酸的溶样方式）、试验方法B和试验方法C进行，结果见表1。

表1 方法A、方法B的测定数据（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 方法 | 铜的测定结果（%） | 平均值（%） | SD |
| 方法A | 11.84；10.90；11.27；10.53；10.87 | 11.08 | 0.50 |
| 方法B | 11.74，11.45，11.55，11.95，12.00 | 11.94 | 0.027 |
| 方法C | 11.94，11.95，11.94，11.97，11.96 | 11.95 | 0.014 |

由铜的测定结果可以看出，方法A（未加硝酸的溶样方式）测定结果偏离比较明显,回收率不高；方法B结果系统偏差不显著，但重复性不好，回收率偶尔不到99%（温度控制不当，盐酸反应时铜随氢气带出，导致偏低）。方法C: 系统偏差不显著，重复性好，回收率能达到99%~101%

**4.2干扰试验**

按照粗制钴铜材料元素的含量情况称取30mg高纯铜（3.1），取最大量的共存元素标准进行共存元素干扰试验，测定结果如表2（n=5）

表2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素（mg） | 无共存元素 | Co 350 | Fe 300 | Si 20 | S 30 | As10 |
| 分析结果（mg） | 29.80 | 29.75 | 30.05 | 29.92 | 29.94 | 30.03 |
| 回收率% | 99.33 | 99.17 | 100.17 | 99.73 | 99.80 | 100.10 |
| 共存元素（mg） | Sb 10 | Bi 10 | Zn 10 | Ni 10 |  |  |
| 分析结果（mg） | 30.20 | 29.84 | 29.77 | 29.67 |  |  |
| 回收率% | 100.67 | 99.47 | 99.23 | 98.90 |  |  |

由表2可以看出各元素不干扰铜的测定。

混合杂质干扰试验：按照粗制钴铜材料元素的含量情况，取最大量的共存元素标准进行混合加入，测试结果如表3（n=5）

表3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 混合元素 | Cu | Co | Fe | Ni | As | Bi | Si | S | Zn | Sb |
| 加入量（mg） | 30 | 350 | 300 | 10 | 10 | 10 | 20 | 30 | 10 | 10 |
| 测试结果（mg） | 30.12 |
| 回收率% | 100.40 |

由表3可以看出混合元素不干扰铜的测定。

**4.3　尿素用量对结果的影响**

 4#试验样按照试验方法C进行溶解，试验溶液加入尿素（3.4）0.0g、0.5g、1.0g、1.5g、2g摇匀，进行滴定，结果见表4（n=5）。

表4 尿素用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 尿素用量(g) | 滴定终点的判断 | 测得的铜量（Cu）/% |
| 0.0 | 终点有回头现象 | 12.02 |
| 0.5 | 好判断 | 11.96 |
| 1 | 好判断 | 11.92 |
| 1.5 | 好判断 | 11.97 |
| 2 | 好判断 | 11.93 |

 从以上结果可以看出，尿素用量1.0g即可。

**4.4 氨水用量对结果的影响**

4#试验样按照试验方法C进行溶解，试验溶液加入氨水（3.14）至大量棕红色沉淀生成，分别过量0.5ml、1ml、2ml摇匀，加入饱和氟化氢铵溶液（3.18）至沉淀消失，并过量4ml，加5mL冰乙酸（3.13），用精密PH试纸（PH0.5—5.0）测量试液PH值，并进行滴定，结果见表5。

表5 氨水溶液的用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氨水过量(ml) | 溶液PH值 | 滴定终点的判断 | 测得的铜量（Cu）/% |
| 0.5 | 3.5 | 好判断 | 11.95 |
| 1 | 3.5 | 好判断 | 11.93 |
| 2 | 3.5 | 好判断 | 11.91 |

从以上结果看可以看出，为严格控制试液PH值为3—4，加入氨水用量过量0.5mL，氨水的PH值偏大，加多了会使待测溶液PH值偏大。

**4.5 氟化氢铵饱和溶液用量对结果的影响**

 4#样按试验方法C进行测定，试验溶液加入氟化氢铵饱和溶液（3.18）至棕色沉淀刚消失，分别过量0ml、1ml、2ml、3ml、4ml，摇匀，进行滴定，结果见表7。

表7 氟化氢铵饱和溶液的用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 氟化氢铵饱和溶液过量用(ml) | 滴定终点的判断 | 测得的铜量（Cu）% |
| 1 | 终点易回头 | / |
| 2 | 好判断。实际分析中14，15号样品回头较快 | 11.92 |
| 3 | 好判断，实际分析中14号样品回头较快 | 11.90 |
| 4 | 好判断 | 11.93 |
| 5 | 好判断 | 11.95 |

 氟化氢铵主要作用为掩蔽铁离子，模拟样品试液铁含量较高，氟化氢铵需做过量处理从以上结果可以看出，氟化氢铵饱和溶液过量4ml即可。

**4.6冰乙酸用量对结果的影响**

4#试验样按照试验方法C进行溶解，试验溶液加入氨水（3.14）至大量棕红色沉淀生成，分别过量0.5ml摇匀，加入饱和氟化氢铵溶液（3.18）至沉淀消失，并过量4ml，加0 ml，2 ml，4 ml，6 ml冰乙酸（3.13），用精密PH试纸（PH0.5—5.0）测量试液PH值，并进行滴定，结果见表6。

表6 冰乙酸用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 冰乙酸用量(ml) | 溶液PH值 | 滴定终点的判断 | 测得的铜量（Cu）/% |
| 1 | 4.5 | 终点有回头 | / |
| 2 | 4.0 | 较好判断。实际分析中14，15号样品回头较快 | 11.92 |
| 3 | 3.2 | 好判断 | 11.96 |
| 4 | 3.0 | 好判断 | 11.90 |
| 5 | 2.8 | 好判断 | 11.93 |

从以上结果看可以看出，为严格控制试液PH值为3—4并结合实际样品分析情况，冰乙酸用量在3~4mL，所以选择用量3mL。

**4.7 碘化钾用量对结果的影响**

15#样按试验方法C进行测定，在试样溶液中分别加入碘化钾（3.2）2mL、4mL、6 mL、8 mL摇匀，迅速滴定，结果见表8。

 表8 碘化钾溶液用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 碘化钾的用量（mL） | 终点判断 | 测得的铜量（Cu）/% |
| 1 | 不好判断 | \ |
| 2 | 不好判断 | \ |
| 4 | 好判断 | 30.78 |
| 6 | 好判断 | 30.82 |
| 8 | 好判断 | 30.85 |

因Cu-与I-反应是可逆的，为促使反应完全，必须加入足量的碘化钾，否则反应不完全，测得结果偏低，且终点反复，试验表明，选取加碘化钾4—6mL即可,所以选择5mL

**4.8硫氰酸钾溶液用量对结果的影响**

15#样按试验方法C进行测定，试样溶液继续滴定至浅蓝色，分别加入硫氰酸钾溶液（3.19）1mL—5ml，激烈摇振至蓝色加深，滴定至终点，结果见表9。

 表9 硫氰酸钾用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫氰酸钾的用量（ml） | 滴定终点的判断 | 测得的铜量（Cu）/mg |
| 1 | 不好判断 | / |
| 2 | 不好判断 | / |
| 3 | 好判断.实际分析中11#、13#样终点回头 | 30.88 |
| 4 | 好判断 | 30.78 |
| 5 | 好判断 | 30.83 |
| 6 | 好判断 | 30.83 |

从以上结果可以看出，硫氰酸钾用量选用3mL即可。考虑到实际样品终点颜色是粉红色，硫氰酸钾过量终点颜色好判断些所以选择过量加入4~6mL。所以所选择5mL

**6 样品测试**

6.1 称样量见表10

|  |  |
| --- | --- |
| 样品含量 | 称样量 |
| 6%~20% | 0.5 |
| 20%~30% | 0.3 |

6.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

将称取样品至于250mL高型烧杯中，加入15mL硝酸（3.10）置于电热板上低温加热至棕烟冒尽，取下，冷却至室温，加入20mL盐酸（3.8），盖上表面皿，加热冒烟并蒸至1~2mL， 取下,稍冷，用30mL水吹洗杯壁及表面皿，混匀，加入1.0g尿素（3.4），加热煮沸，取下冷至室温。

注1：加入硝酸时有单质硫悬浮，加入1ml溴（3.7）除硫。

注2：若试料中硅含量较高时，需在加盐酸时补加0.5g氟化氢铵（钙镁高时不适用）。

注3：若试料中有黑色残渣，可补加3mL高氯酸（3.17）和5ml硝硫混酸（3.15），蒸干至浓白烟冒尽，黑色残渣过多可重复上述步骤2~3次。

加入氨水（3.14）至大量红棕色沉淀出现过量0.5mL，加氟化氢铵饱和溶液(3.18)至棕红色沉淀消失并过量4mL，加入3mL冰乙酸，摇匀。

加入5mL碘化钾（3.2），摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准溶液（3.20）滴定至浅黄色，加入2mL淀粉溶液（3.22），继续滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液(3.19)，激烈摇动至蓝色加深，再继续滴定至蓝色刚好消失即为终点。

分析结果的计算

铜量的质量分数*wCu*计，数值以 （%）表示，按公式（2）计算：

…………………………………（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）；

*V3*— 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）；

*V2*— 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*— 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），［M（Cu）=63.546］；

**— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位。

7 精密度试验

 用5个不同含量的粗制铜钴原料试样，按分析步骤进行分析，将测得的结果见表10。

表10 试样分析及其精密度试验（n=11）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 含量结果（%） | 平均值（%） | SD（%） | RSD（%） |
| 11# | 6.68,6.71,6.64,6.63,6.68,6.67,6.68,6.72,6.65,6.75,6.62 | 6.68 | 0.038 | 0.57 |
| 12# | 10.10,10.19,10.20,10.04,10.13,10.11,10.08,10.02,10.04,10.06,10.10,10.10 | 10.10 | 0.056 | 0.56 |
| 13# | 16.61,16.63,16.45,16.46,16.45,16.45,16.46,16.60,16.63,16.45,16.68, | 16.53 | 0.090 | 0.54 |
| 14# | 23.83,23.97,23.74,23.95,23.76,23.76,23.84,23.82,23.84,23.99,23.88, | 23.85 | 0.082 | 0.35 |
| 15# | 30.95,30.66,30.63,30.67,30.84,30.66,30.67,30.69,30.97,30.89,30.81,30.77 | 30.77 | 0.122 | 0.40 |

对表10的数据进行相对标准偏差分析，由数据可知，碘量法测定粗制铜钴原料中铜量，精密度良好，满足测定要求。

8 加标回收试验

 根据11#,15#样品铜含量，以1：1比例加入高纯铜（3.1）并按照分析方法消解，进行回收试验，其结果见表11：

表11 标准加入回收试验结果 （n=1）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 称样量（g） | 试样含铜量（g） | 加入铜量（g） | 测得的铜量(mg) | 回收率（%） |
| 11# | 0.50111 | 0.03347 | 0.03316 | 0.06608 | 99.17 |
| 0.50094 | 0.03346 | 0.03342 | 0.06737 | 100.73 |
| 0.49944 | 0.03336 | 0.03325 | 0.06661 | 100.00 |
| 0.50011 | 0.03341 | 0.03333 | 0.06656 | 99.73 |
| 0.49998 | 0.03340 | 0.03361 | 0.06684 | 99.74 |
| 15# | 0.30061 | 0.09250 | 0.09232 | 0.18525 | 100.22 |
| 0.30052 | 0.09247 | 0.09212 | 0.18431 | 99.85 |
| 0.29995 | 0.09229 | 0.09241 | 0.18348 | 99.33 |
| 0.30027 | 0.09239 | 0.09233 | 0.18489 | 100.09 |
| 0.30023 | 0.09238 | 0.09222 | 0.18406 | 99.71 |

由表11可知，标准回收率在99.17%～100.79%之间。

9 方法比对

|  |
| --- |
| 粗制钴铜原料方法比对（n=2） |
| 硝酸，盐酸溶样0.2g，0.5g称样量比对 |
|  | 0.2g | 0.5g |
| 11 | 6.82 | 6.73 |
| 13 | 16.59 | 16.88 |
| 硝酸，盐酸+硝硫混酸冒烟溶样0.2g，0.5g称样量比对 |
|
|  | 0.2g | 0.5g |
| 11 | 6.68 | 6.77 |
| 13 | 16.78 | 16.69 |
| 3#，15#样使用电解法进行测试比对结果如表12（n=2） |
| 样品号 | 含量结果（%） | 备注 |
| 13# | 16.24 | 铁含量大，过滤。消解残渣过程中有损失 |
| 15# | 30.50 |