



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4767—2017

铜矿和铜精矿铜量的测定 自动电位滴定法

Determination of copper content in the copper concentrates and copper ores
by potentiometric titration method

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国新疆出入境检验检疫局、中华人民共和国福建出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：吕新明、孙春晓、王东、田延河、何秀娟、钟坚海、关琦、潘存燕。

铜矿和铜精矿铜量的测定 自动电位滴定法

1 范围

本标准规定了电位滴定法测定进出口铜精矿、铜矿中铜的含量。

本标准适用于进出口铜精矿、铜矿中铜含量的测定,测定范围为 1.00%~40.0%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 6682 实验用水的规格和实验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

JJF 814 自动电位滴定仪

3 方法提要

试料经盐酸、硝酸分解后,用氨水、乙酸溶液调节溶液的 pH 为 3.0~4.0,用氟化氢铵掩蔽铁,加入碘化钾与二价铜作用,用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,采用自动电位滴定仪确定电位突跃终点。

4 仪器

4.1 电位滴定仪。带滴定单元和滴定控制装置,配备氧化还原电极。符合 JJF 814 自动电位滴定仪计量规程。仪器操作参数参考附录 A。

4.2 分析天平:感量为 0.1 mg。

5 试剂与材料

除非另有说明,所用的试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.2 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

5.3 氨水(1+1)。

5.4 冰乙酸(1+1)。

5.5 高氯酸($\rho=1.67$ g/mL)。

5.6 碘化钾。

5.7 饱和溴水。

5.8 氟化氢铵。

5.9 硫代硫酸钠。

5.10 无水碳酸钠。

- 5.11 无水乙醇。
- 5.12 铜矿有证标准物质。
- 5.13 纯铜片($w_{Cu} \geq 99.999\%$)将纯铜放入微沸的乙酸(5.4)中,微沸 1 min,取出后用水和无水乙醇(5.11)分别冲洗两次以上,在 100 ℃的烘箱中烘 4 min,冷却,置于磨口瓶中备用。也可采用市售有证标准物质。
- 5.14 氟化氢铵饱和溶液。
- 5.15 硫代硫酸钠标准溶液(0.1 mol/L):称取 26 g 硫代硫酸钠(或 16 g 无水硫代硫酸钠),加 0.2 g 无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,缓缓煮沸 10 min,冷却。储存于棕色试剂瓶中,放置两周后过滤使用。

6 试样制备

按照 GB/T 2007.1 的规定取样和制样。试样粒度不大于 0.147 mm,并在 105 ℃烘箱内烘 2 h 后置于干燥器内冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试样量

按表 1 称取试样,精确至 0.1 mg。独立进行两次测定,结果取其算数平均值。

表 1 称取试样量

铜含量/%	<10	10~30	>30
称样量/g	0.4	0.2	0.15

7.2 仪器准备

检查调试仪器,确保仪器处于正常稳定的工作状态,选择最佳分析条件。

7.3 硫代硫酸钠标准溶液标定

标定:称取 0.080 g(精确至 0.000 01 g)处理过的纯铜片三份,分别置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,与电热板低温加热至完全溶解,取下,用水洗表面皿及杯壁,加入硫酸(1+1),继续加热蒸至尽干,取下稍冷,用 40 mL 水冲洗杯壁,解热煮沸,使盐类完全溶解,取下冷至室温,加入 1 mL 乙酸,3 mL 氟化氢铵饱和溶液,摇匀,加入 2 g~3 g 碘化钾,立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定,至终点突跃停止。平行标定三份,其极差不大于 0.000 05,取其平均值,否则重新标定。

7.4 硫代硫酸钠标准滴定剂实际浓度计算公式

按式(1)式计算硫代硫酸钠标准滴定剂的实际浓度:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_0) \cdot M}$$

.....(1)

式中:

- c ——硫代硫酸钠标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——纯铜的质量,单位为克(g);
- V_1 ——标定时,滴定铜空白所消耗的硫代硫酸钠滴定溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——标定时,滴定铜溶液所消耗的硫代硫酸钠滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

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

8 测定

8.1 试料前处理

按照表 1 称取试样,置于 100 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 10 mL 盐酸,置于电热板上加热 10 min,取下稍冷,加入 5 mL 硝酸和 0.5 mL~1 mL 饱和溴水,盖上表面皿,混匀低温加热,待试样完全分解后,取下稍冷,用水冲洗表面皿及杯壁,继续加热至近干,冷却。(若试样含硅、碳含量较高,加入 0.5 g 氟化氢铵和 3 mL~5 mL 高氯酸)。

8.2 测定

用 30 mL 水冲洗表面皿及杯壁,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。滴加氨水(1+1)至沉淀物生成,然后滴加乙酸(1+1)至沉淀物消失,并过量 3 mL~5 mL 乙酸(1+1),滴入氟化氢铵饱和溶液至红色刚好消失,并过量 1 mL 氟化氢铵饱和溶液(严格控制 pH 3~3.5)。加入 2 g~3 g 碘化钾,立即上机用硫代硫酸钠标准溶液进行电位滴定,以电位突跃作为滴定终点。

9 结果计算与表述

按式(2)计算铜的含量,以质量分数 w 计:

$$w = \frac{c(V_3 - V_2) \cdot M}{m_0 \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- w ——样品中铜含量, %;
- c ——硫代硫酸钠标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_3 ——测定时,滴定试料溶液所消耗的硫代硫酸钠滴定溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——测定时,滴定空白所消耗的硫代硫酸钠滴定溶液体积,单位为毫升(mL);
- M ——铜的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $[M(\text{Cu})=63.546]$;
- m_0 ——纯铜的质量,单位为克(g)。

计算结果保留至小数点后两位。

10 精密度

铜矿和铜精矿中铜含量测定结果的重复性限和再现性限见表 2 规定。

表 2 方法精密度

元素	质量分数范围/%	重复性限 r /%	再现性限 R /%
Cu	1.00~40.00	0.35	0.45

附 录 A
(资料性附录)
电位滴定仪操作参数

项 目	仪 器 参 数
评价和识别模式	标准模式
搅拌速度	45%
滴定剂添加模式	动态模式
阈值	40 mV/mL
趋势	负向
终止条件	达到识别的 EQP 数
