

## 铁矿石中铜的快速光度分析

王勇, 李玉忠

(山东张店钢铁总厂, 山东 淄博 255007)

摘要: 对BCO光度法测定铁矿石中铜的分析方法进行改进, 采用硝酸溶解处理铁矿石试样,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 采用 $\text{OH}^-$ 离子沉淀去除, 用氨性缓冲溶液调节pH值为8.5~9.3, 进行铜(II)与BCO显色反应, 可以实现铁矿石中铜含量的快速测定。

关键词: 铁矿石; 铜(II); 双环己酮草酰双脘(BCO); 分光光度法

中图分类号: 0657.3 文献标识码: B 文章编号: 1004-4620(2001)03-0058-02

## Quick Photometric Analysis of Cu in Iron Ore

WANG Yong, LI Yu-zhong

(Shandong Zhangdian Iron and Steel General Works, Zibo 255007, China)

Abstract: The quick measurement of Cu in iron ore can be carried out by improving the method of measuring Cu with BCO lightness method, dissolving sample with nitric acid, removing  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  with  $\text{OH}^-$  ion precipitating method, adjusting pH value being 8.5~9.3 with ammonia buffer solution and forming BCO colour reaction with Cu(II).

Keywords: iron ore; Cu(II); BCO; lightness method of light splitting

测定铁矿石中铜的分析方法主要有重量法、滴定法及光度分析法等。光度分析法是目前应用最广的分析方法, 主要有BCO和BAO光度法, 其次是DDTC、IDTC光度法和新亚铜灵—氯仿萃取光度法等, 其中常用的是BCO光度法。

BCO光度法是试样经酸溶解后, 高氯酸发烟, 用柠檬酸铵掩蔽铁、铝等离子, 在pH值8.5~9.3的氨性介质中, 以双环己酮草酰双脘(BCO)与铜(II)形成蓝色(1:2)络合物, 于波长600nm处测量吸光度, 借以测定铜的含量<sup>[1]</sup>。此方法在实际操作过程中存在以下缺点: 试样经酸溶解, 高氯酸发烟进行处理, 危险性大, 耗时; 影响铜含量测定的主要因素是 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等离子存在, 用柠檬酸铵掩蔽后, 形成的铜(II)—BCO络合物色泽不稳定, 有时很不明显, 影响准确测定。为此, 对试验进行改进: 试样处理采用氧化性酸稀硝酸直接溶解,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 离子采用 $\text{OH}^-$ 离子沉淀去除。

## 1 理论分析

### 1.1 样品溶解处理分析

现行BCO光度法使用高氯酸, 主要作用是破坏碳化物和控制酸度, 氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 离子, 高氯酸发烟进行处理, 危险性大, 耗时。铜的氧化物、硫化物等不溶于稀盐酸及稀硫酸中, 却易溶于稀硝酸中<sup>[2]</sup>, 同时稀硝酸可氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 离子, 溶解后, 残留的碳化物可过滤去除, 酸度可由氨性缓冲液调节。为此改进试样处理, 采用氧化性酸稀硝酸直接溶解。由表1中标准电极电势值可以判断存在以下反应:

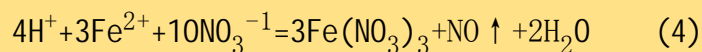
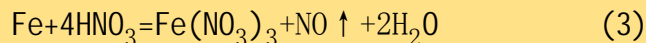
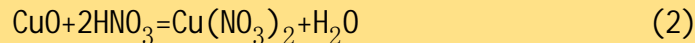
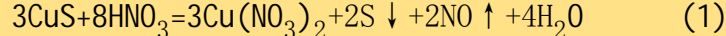


表1 标准电极电势 (298K) (3)

电对	电极反应	E/V
Fe(III) - (0)	$\text{Fe}^{3+}+3\text{e}^-=\text{Fe}$	-0.036
Fe(III) - (II)	$\text{Fe}^{3+}+\text{e}^-=\text{Fe}^{2+}$	0.770
S(0) - (II)	$\text{S}+2\text{e}^-=\text{S}^{2-}$	-0.508
N(V) - (II)	$\text{NO}_3^-+4\text{H}^++3\text{e}^-=\text{NO}+2\text{H}_2\text{O}$	0.96

注：在酸性溶液内

反应式表明溶解完全，氧化彻底。试样处理采用氧化性酸稀硝酸直接溶解是可行的。

## 1.2 消除干扰分析

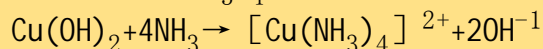
1.2.1 用柠檬酸铵掩蔽铁，对 $\text{Cu}^{2+}$ 离子络合显色有影响 在酸性溶液中， $\text{Cu}^{2+}$ 有被柠檬酸铵还原成低价倾向<sup>(4)</sup>。柠檬酸易变质，可有效地掩蔽 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ，但同时有少量 $\text{Cu}^{2+}$ 被掩蔽等，造成显色失真、不稳或不显色。

1.2.2 消除 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等干扰的最好办法是将它们去除 表2列出难溶氢氧化物沉淀的pH值。

表2 难溶氢氧化物沉淀的pH值 (3)

离子	开始沉淀的pH值 $C_M^{n+}=0.01\text{mol/L}$	完全沉淀的pH值 $C_M^{n+}=1\times 10^{-5}\text{mol/L}$	$K_{\text{SP}}$
$\text{Fe}^{3+}$	2.7	3.7	$1.1\times 10^{-36}$
$\text{Al}^{3+}$	3.8	4.8	$2.0\times 10^{-33}$
$\text{Cu}^{2+}$	5.4	6.9	$5.6\times 10^{-20}$

从表2可知， $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 沉淀完全时， $\text{Cu}^{2+}$ 尚未开始沉淀，尤其是在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 存在情况下， $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{NH}_3$ 形成稳定络合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，方程式：



反应平衡常数K为 $2.69\times 10^{-7}$ 。

假设 $[\text{Cu}^{2+}]$ 为0.01M， $[\text{NH}_3]$ 为1M，即 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为0.01M，则pH值为11.71，证明 $\text{Cu}^{2+}$ 在实验条件下不沉淀。

所以用氨水调节溶液酸度，可将 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 完全沉淀分离。

## 1.3 显色反应

(1) 过滤 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的同时，可过滤掉碳化物等杂质，显色明显，速度快，并且稳定。

(2)  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 的影响可通过参比消除其干扰。

(3) 原方法加入中性红指示剂以显示酸碱度，但同时显色也有影响，本试验不加入。

从以上分析得出，用 $\text{HNO}_3$ 溶解处理试样，用氨水沉淀 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 离子并过滤，用氨性缓冲溶液调节pH值为8.5~9.3，进行 $\text{Cu}^{2+}$ 与BCO显色反应，理论上是可行的，是一种快速且稳定的分析方法。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器和试剂

721型分光光度计

硝酸 $\text{HNO}_3$  (1:1)

BCO溶液 (0.1%)：称取1.0g BCO置于500mL烧杯中，加20mL无水乙醇，在低于60℃的水浴上加热，加200mL温水，在不断搅拌下使之溶解，冷却后过滤，以 (1+1) 的乙醇稀释至1000mL，摇匀。

氨性缓冲溶液 (pH值为9)：40g氯化铵溶于500mL水中，加浓氨水40mL，用水稀释至1000mL，摇匀。

### 2.2 实验方法

称取0.1000~0.5000g试样，置于100mL三角瓶中，加 $\text{HNO}_3$  (1+1) 10mL，加热煮沸至冒大气泡，待溶液体积剩2mL左右时，取下冷却。往瓶中加入10mL蒸馏水，用滴管滴加浓氨水至刚好出现沉淀，再加入10mL氨性缓冲溶液 (pH值为9) 充分震荡，静置30s，过滤于50mL容量瓶中，用10mL氨性缓冲溶液 (pH值为9) 洗涤。往容量瓶中加入BCO溶液 (0.1%) 10mL，用氨性缓冲溶液 (pH值为9) 定容，摇匀放置1min。用2cm 比色皿于波长615nm处，以空白试验溶液为参比，测量吸光度，从标准曲线上求得铜含量。

### 2.3 标准曲线的绘制

取铜含量不同的相应矿石标样3个以上，按上述分析方法操作，测得吸光度绘制标准曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收曲线

按实验方法，在721型分光光度计上绘制吸收曲线，见图1，络合物最大吸收在615 nm处，试剂无吸收。

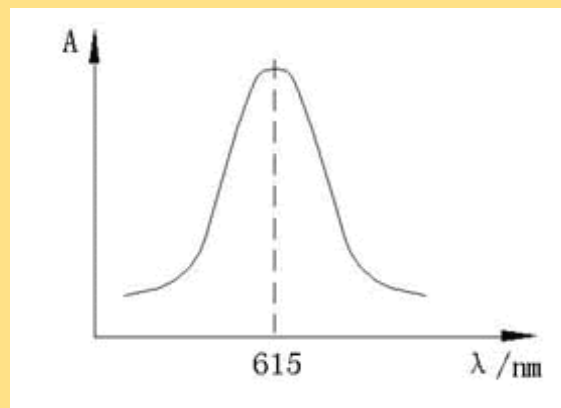


图1 吸收曲线

### 3.2 酸度对络合物形成的影响

实验表明，在pH值为8.5~9.3的氨性介质中，络合物的吸光度达到最大且稳定。pH值小于8.5，络合物显色不完全；pH值大于9.3，络合物色泽很快褪去。

### 3.3 显色剂用量

BCO用量在8.0~15.0mL吸光度稳定，选用10.0mL。

### 3.4 络合物的稳定性

在选定条件下，络合物瞬间显色完全，在2h之内稳定不褪色，分析快速稳定。

### 3.5 温度影响

在室温下显色稳定，温度变化对显色影响不大。

### 3.6 工作曲线

按实验方法绘制工作曲线，结果表明，铜含量在0~2.0g/mL范围内服从朗伯—比尔定律。用数理统计方法处理得到回归方程：

$$Y=0.2587X-0.0059$$

相关系数 $r$ 为0.9985,用曲线斜率计算,表观摩尔吸光系数为 $1.335 \times 10^4$ 。

#### 4 样品分析

按分析步骤对铁矿石标样和铜陵矿石未知试样进行测试,试验数据列入表3。其中所测得的铜陵矿石试样的含量在比色时将显色液冲稀5倍,故所测得的含量乘以5,即含量为0.135%。统计量 $t_0$ 都小于 $t(0.05, 3)$ ,无显著差异;极差 $R$ 小于国标允许差,数据准确,分析结果满意。

表3 试验数据分析 %

样品	1	2	3	4	5	6	
标准值 $\mu$	0.0140	0.0180	0.0459	0.0689	0.0918	试样	
试验值 $X$	1	0.0145	0.0185	0.0460	0.0710	0.0925	0.0280
	2	0.0115	0.0160	0.0455	0.0670	0.0915	0.0260
	3	0.0125	0.0165	0.0450	0.0665	0.0930	0.0265
	4	0.0142	0.0170	0.0470	0.0715	0.0910	0.0272
均值 $\bar{X}$	0.0132	0.0170	0.0459	0.0690	0.0920	0.0270	
标准差 $S (\times 10^3)$	1.42	1.08	0.85	2.61	0.91	-	
$t_0$	0.974	1.604	0	0.066	0.379	-	
$t(0.05, 3)$	3.182	3.182	3.182	3.182	3.182	-	
极差 $R$	0.0030	0.0025	0.0020	0.0050	0.0020	0.0020	
国标允许差	0.0040	0.0040	0.0040	0.0050	0.0050	0.0050	

#### 参考文献:

- (1) 韩克平,等。实用冶金分析手册 [M]。沈阳:辽宁科学技术出版社,1990
- (2) 叶传贤,翁吉生,陈世刚。岩矿分解手册 [M]。北京:科学出版社,1979
- (3) 北京师范大学,等。无机化学(第2版) [M]。北京:高等教育出版社,1986
- (4) 鄢国强。工厂实用化学分析手册 [M]。北京:机械工业出版社,1995

[返回上页](#)