

碘量法测定铜精矿中铜含量的空白试验探讨

刘美东, 丁仕兵, 周忠信, 刘 稚

(山东出入境检验检疫局, 山东青岛 266500)

摘要:通过干扰物质电极电位与 $E(I_2/I^-)$ 相比较, 将碘量法测铜含量标定空白误差的来源分为三个类型, 分析了不同干扰类型对测试结果的影响, 通过标定空白计算得出不同干扰类型对测试结果造成偏离的原因不仅与样品空白、标定空白有关, 还与标定硫代硫酸钠标准滴定溶液所消耗的标液体积及样品滴定所消耗的标液体积有关。从标定空白误差的来源和标定空白计算两个角度探讨 GB/T 3884. 1-2000 碘量法空白试验的局限性, 仅扣除样品空白而不扣除标定空白不能有效消除干扰元素对测试结果的影响, 而且测试结果既可能正偏也可能负偏。

关键词:碘量法; 铜; 铜精矿; 空白试验

中图分类号: O655. 23

文献标识码: A

国家标准方法 GB/T 3884. 1-2000《铜精矿化学分析方法 铜量的测定》规定要测定样品空白, 但标定硫代硫酸钠标准滴定溶液时没要求测定空白^[1]。由于硫代硫酸钠标准滴定溶液的标定过程、样品测定以及空白测试过程基本一致, 如果样品空白能够产生空白值, 那么标定硫代硫酸钠标准滴定溶液时同样也可能产生空白值, 即具有标定空白。本文从空白误差的来源和扣除标定空白的计算两个角度分析干扰类型及其对测量结果造成的影响, 并用实验验证。得出扣除标定空白并真实扣除样品空白得到的铜含量才能正确反映试样的实际铜含量。

1 标定过程中空白误差的来源

由于试剂不纯或变质而导致碘量法测铜含量产生空白的原因可分为三类: 1) 溶液中存在物质能够氧化碘化钾生成单质碘; 2) 直接与硫代硫酸钠反应; 3) 与生成的单质碘反应。

1.1 $S_2O_3^{2-}$ 和 I_2 的标准电极电位^[2]

在酸性溶液中, $S_2O_3^{2-}$ 可以被氧化为 $S_4O_6^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 以及还原为 S, 电极电位分别是 0.08V、0.40V、0.50V、0.88V, I_2 还原为 I^-

的标准电极电位为 0.54 V。尽管实际反应电位和标准电极电位不一致, 但仍能说明其氧化还原趋势。由于实际电极电位很难得到, 在进行理论分析时仍然采用标准电极电位^[3]。

1.2 第 1 类型干扰

这类物质指其标准电极电位大于 0.54 V, 能把 I^- 氧化为单质 I_2 。这类物质导致的空白值 V_0 , $V_0 > 0$, 标定硫代硫酸钠标准滴定溶液时由于带入同样的含有此类物质的试剂, 就会多消耗标液, 即产生标定空白, 但由于国标方法中对此不要求测定, 因此计算出的硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度就会比实际低, 用该标液浓度计算得到的铜含量必然偏低。属于这类的干扰物质有很多, 比如试剂中可能含有的 Cu^{2+} 或者碘化钾试剂可能存在的碘酸钾等。

1.3 第 2 类型干扰

这类物质有 2 种可能: 1) 标准电极电位稍小于 0.54 V, 不会把 I^- 氧化为单质 I_2 , 实验过程中却有可能跟硫代硫酸钠反应; 2) 干扰物和硫代硫酸钠发生络合反应, 以至于该部分硫代硫酸钠不能参与还原碘。进行空白试验时, 这类物质没有导致新单质碘生成, 所以不会令加入的淀粉指示

收稿日期: 2011-03-24

作者简介: 刘美东(1969-), 男, 化学工程师, 现从事于进出口矿产品检验工作; E-mail: liumeidong@126.com

剂显蓝色,即表观上没有空白值,但实际却消耗了硫代硫酸钠标准滴定溶液,故 $V_0 > 0$ 。这种情况比较复杂,对测试结果可能造成或正或负的偏差。

1.4 第3类型干扰

这类物质也分为2种情况:1)电势小于0.54V很多,该物质不会把 I^- 氧化为单质 I_2 ,却有可能还原溶液中的碘;2)对碘的吸附等作用致使碘不能被充分还原^[4]。这类空白不易测量,实际上应为负值,即 $V_0 < 0$,对测试结果可能造成或正或负的偏差。

2 扣除标定空白的计算

2.1 计算公式

硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度按式(1)计算:

$$c = \frac{m_D}{M \times (V_D - V_{D0})} \quad (1)$$

样品铜含量按式(2)计算:

$$\omega(\text{Cu})/\% = \frac{c \times (V_S - V_{S0}) \times M}{m_S} \times 100 \quad (2)$$

将式(1)、式(2)合并,得扣除标定空白实际铜含量的计算公式:

$$\omega(\text{Cu})/\% = \frac{m_D \times (V_S - V_{S0})}{m_S \times (V_D - V_{D0})} \times 100 \quad (3)$$

式(4)是按国标碘量法测定铜含量的计算公式,没有 V_{D0} 。

$$\omega(\text{Cu})/\% = \frac{m_D \times (V_S - V_{S0})}{m_S \times V_D} \times 100 \quad (4)$$

式中:

c :硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m_D :标定硫代硫酸钠标准滴定溶液用的铜量, g;

V_D :标定硫代硫酸钠标准滴定溶液时所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_S :样品的质量, g;

V_S :滴定样品溶液时所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

M :铜的毫摩尔质量, 0.063 55 g/mmol;

V_{S0} :滴定样品空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_{D0} :标定空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL。

样品空白和标定空白实验过程基本一致,为

了便于计算,假设 $V_{D0} = V_{S0} = V_0$, V_0 远小于 V_D 或 V_S 。

2.2 第1类干扰扣除标定空白的计算

对第1类而言,将式(4)减去式(3)得到测量结果(国标)与实际结果的差值 $\Delta\omega(\text{Cu})/\%$, 差值可简化为式(5)。

$$\begin{aligned} \Delta\omega(\text{Cu})/\% &= \frac{m_D \times (V_S - V_{S0})}{m_S \times V_D} \times 100 - \\ &\frac{m_D \times (V_S - V_{S0})}{m_S \times (V_D - V_{D0})} \times 100 = \frac{m_D \times (V_S - V_0)}{m_S} \times \\ &\left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_D - V_0}\right) \times 100 \quad (5) \end{aligned}$$

$V_0 > 0$,所以 $\Delta\omega(\text{Cu})/\% < 0$, 不扣除标定空白的式(4)计算结果一定小于扣除标定空白的式(3)计算结果,即测量结果会偏低,空白数值越大,偏低幅度越大。

2.3 第2、3类干扰扣除标定空白的计算

对第2类、第3类,由于两种空白都不能检测,式(4)中样品空白项 $V_{S0} = 0$,将式(4)减去式(3)得到测量结果(国标)与实际结果的差值。差值可简化为式(6)。

$$\begin{aligned} \Delta\omega(\text{Cu})/\% &= \frac{m_D \times V_S}{m_S \times V_D} \times 100 - \\ &\frac{m_D \times (V_S - V_{S0})}{m_S \times (V_D - V_{D0})} \times 100 = \frac{m_D \times (V_D - V_S) \times V_0}{m_S \times V_D \times (V_D - V_{D0})} \times \\ &100 \quad (6) \end{aligned}$$

从式(6)可以看出,测量结果和实际结果的差值可正可负。对第2类物质, $V_0 > 0$,当标定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_D 大于样品滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_S 时,产生正偏差,即测量值比实际值偏高;反之产生负偏差。对第3类物质, $V_0 < 0$,当 $V_D > V_S$ 时,产生负偏差,即测量值比实际值偏低;反之产生正偏差。当 $V_D = V_S$ 时,由第2类、第3类物质造成的偏差为零。

2.4 扣除标定空白实际铜含量计算公式的简化

从式(3)可以得出,当标定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_D 等于样品滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_S 时,可以简化为 $\omega(\text{Cu})/\% = \frac{m_D}{m_S} \times 100$, 样品实际铜含量为标定硫代硫酸钠标准滴定溶液用的铜量与样品重量的比值。

3 实验与讨论

依据 GB/T 3884.1-2000 短碘量法对铜精矿标样 YSS021-2004($w(\text{Cu})/\%$ = 21.69%) 进行试验,并随同标定硫代硫酸钠标准滴定溶液做标定空白试验,分别得到样品空白测试溶液、样品测试溶液、标定空白测试溶液及标定测试溶液。

选取 2.0 mL 0.8 mg/mL 铜溶液(1.5% HNO_3 介质)、2.0 mL 0.05 mg/mL 碘酸钾和 0.70 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液分别代表氧化性、还原性干扰物质。干扰物以相同量分别添加在滴定前的样品空白测试溶液、样品测试溶液、标定空白测试溶液及标定测试溶液中。添加第 1 类干扰物铜溶液或碘酸钾溶液的时机为当试验进行至加入 2~3 g 碘化钾时,先添加干扰物,然后再加入 2~3 g 碘化钾,摇动溶解,再继续按标准步骤完成试验;添加第 3 类干扰物硫代硫酸钠溶液的时机为:当试验进行至加入 2~3 g 碘化钾,摇

动溶解后,再加入干扰物硫代硫酸钠溶液,然后继续按标准步骤完成试验,结果见表 1。由表 1 可以得出,当存在第 1 类干扰物时,按 GB/T 3884.1-2000 短碘量法进行试验,不扣除标定空白(即按式 4 计算)得到的测定值比认定值明显偏低,扣除样品空白且扣除标定空白(即按式 3 计算)得到的测定值与其认定值相吻合。当存在第 3 类干扰物质时,应用国标法无法测得样品真实空白值 V_{S_0} ,表观上没有空白值,即 V_{S_0} 为 0.00 mL,按式 4 计算得到样品测定值为 21.52%,其与认定值 21.69% 的偏差为 -0.17%,按式 3 计算时,真实的 V_{S_0} 和 V_{D_0} 就是人工添加第 3 类型干扰物的体积,其为负值, $V_{\text{S}_0} = V_{\text{D}_0} = -0.70$ mL,扣除样品空白且扣除标定空白(即按式 3 计算)得到的测定值为 21.58%,与认定值 21.69% 的偏差为 -0.11%,可以看出真实扣除样品空白且扣除标定空白时得到的结果与认定值更接近。

表 1 干扰试验的空白值及样品测试结果比较

Table 1 Blank of interferential tests and comparison of the determination results

项目 Item	第 1 类(Cu^{2+}) The first type	第 1 类(KIO_3) The first type	第 3 类($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (The third type)
V_{S_0} (mL)	0.56	0.55	0.00(国标)(National Standard) -0.70(添加值)(Added)
V_{D_0} (mL)	0.54	0.53	-0.70(添加值)(Added)
未扣除标定空白的测定值($w(\text{Cu})/\%$) Found without blank correction	21.29	21.30	21.52
扣除标定空白的测定值($w(\text{Cu})/\%$) Found with blank correction	21.60	21.61	21.58

本实验中,未找到合适的第 2 类干扰物质作为添加物,理论上其表现与第 3 类干扰物质相类似,测量过程中存在第 2、3 类干扰物质时,准确完成样品和标定空白误差的测定,还有待进一步研究。

4 结论

通过试验和理论分析得出:扣除标定硫代硫酸钠标准滴定溶液的标定空白 V_{D_0} 后计算得到的浓度才是和移取铜标液相当的硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度。扣除标定空白并真实扣除样品空白得到的铜含量才能正确反映试样的实际铜含量。

GB/T 3884.1-2000 的长碘量法测铜含量同样存在空白试验问题,应用本文观点亦有参考价

值。ISO 10258:1994(E) 标准中的空白测试当空白值比较高时,该空白值不用来修正结果,而是来检验过程中干扰元素的影响程度,然后来查找原因^[5],这样做是因为加入试剂量每次可能不一样,由此得到的空白值不具有可比性,因此,实际测试试验保持每次加入滴定溶液中的试剂量基本一致。

参考文献:

- [1] GB/T 3884.1-2000 铜精矿化学分析方法 铜量的测定[S].
- [2] 武汉大学,吉林大学等编. 无机化学教材(第二版)下册[M]. 北京:高等教育出版社,1986:5, 50.
- [3] 武汉大学,吉林大学等编. 无机化学教材(第二版)上册[M]. 北京:高等教育出版社,1986:495.

[4] 王朝刚. 浅谈国标法测定铜精矿中铜量的操作实践 [J]. 云南冶金 (Yunnan Metallurgy), 2005, 34(4): 193.

[5] ISO 10258:1994(E) Copper sulfide concentrates-Determination of copper content-Titrimetric methods[S].

Discussion on blank test in the determination of copper in copper concentrates by iodometric method

LIU Mei-dong, DING Shi-bing, ZHOU Zhong-xin, LIU Zhi
(Shandong Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266500, China)

Abstract: By the comparison between electrode potential of interference substance and $E(I_2/I^-)$, the error source of calibration blank test in the determination of copper content by iodometric method could be classified into three types. The influence of various interference types on determination results was analyzed. By calculation of calibration blank, it was found that the deviation of determination results caused by different interfering types was not only related to the sample blank and calibration blank, but also related to the consumed volume of standard solution for calibrating sodium thiosulfate standard titration solution and titrating sample solution. The limitation of blank test in GB/T 3884.1-2000 iodometric method was discussed from two aspects including error sources and calculation of calibration blank. The influence of interference elements on determination results could not be effectively eliminated by only sample blank correction without calibration blank correction. The deviation of determination results may be positive or negative.

Key words: iodometric method; copper; copper concentrate; blank test

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》

国内刊号: CN 44-1318/TH

国际标准刊号: ISSN 1004-4957

国际刊名化代码 CODEN: FCEXES

邮发代号: 46-104

国外代号: BM 6013

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物, 中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果, 介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展, 本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2006年, 影响因子在全国分析学科刊物排名中列第1名, 被引频次每年递增约30%, 稿源丰富, 基金论文比超过70%。近几年, 本刊刊发的论文被CA(美国化学文摘)收录率达94%, 2006年引文频次在CA千种表中国部分中列第38名, 并被国际上其它知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2008年版的化学类期刊列第10位; 进入由全国8000种期刊遴选出的500种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”; 中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计刊源; 中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊); 《中国科学引文数据库》来源期刊; 中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊; 《中国核心期刊(遴选)数据库》收录; 《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊; 《中国期刊网》全文收录期刊; 《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊, 国内外公开发行。大16开, 单价: 12.00元/册, 全年144元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法: 请从邮局汇款至广州市先烈中路100号《分析测试学报》编辑部, 邮编: 510070, 写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期), 电话: (020)87684776 或 37656606, <http://www.fxcsxb.com>(可在线投稿), E-mail: fxcsxb@china.com。