

文章编号: 0254-5357(2007)06-0493-02

湿法消解和微波消解微量滴定法测定铜试样中铜的含量

叶青, 刘林海, 肖莉红
(上饶师范学院化学系, 江西 上饶 334001)

摘要: 采用微量滴定法测定铜盐中铜的含量, 结果表明, 方法分析速度快, 试剂用量少, 与常量滴定法无显著性差异。采用湿法消解、微波消解微量滴定法同时测定铜合金和铜精矿中铜的含量, 结果表明, 对铜合金的测定, 湿法消解和微波消解两者无显著性差异, 而对于铜精矿的测定, 样品的溶解效果微波消解方法明显优于湿法消解。

关键词: 微波消解; 湿法消解; 微量滴定法; 铜

中图分类号: O652.4; O655.23 文献标识码: B

Determination of Copper in Copper-containing Samples by Micro-titrimetry with Wet Digestion and Microwave Digestion

YE Qing, LIU Lin-hai, XIAO Li-hong
(Department of Chemistry, Shangrao Normal College, Shangrao 334001, China)

Abstract: A method for the determination of copper in copper salt samples by micro-titrimetry is described. The analytical results from this method are in agreement with those obtained by normal titrimetry with the advantages of more efficiency and reagent-saving. The method has been applied to the determination of copper in copper concentrates and copper alloys combined with wet digestion and microwave digestion methods. The results show that for the copper concentrates, the microwave sample digestion method is superior to the wet sample digestion method in sample decomposition effect.

Key words: microwave digestion; wet digestion; micro-titrimetry; copper

滴定分析法在大学化学的定量分析实验中占有较大的比例, 铜盐、铜合金和铜精矿的测定常采用碘量法^[1-2]。近年来人们开始探索微量滴定分析^[3-7], 微量滴定与常规滴定相比有节省试剂、减少环境污染等特点, 特别是目前我国高等院校招生人数大幅度增加的情况下, 在节约教育经费方面具有重要意义。本文用微量滴定法测定铜盐中铜的含量, 并与常量法比较验证方法的准确性。采用湿法消解微量滴定及微波消解微量滴定同时测定铜合金及铜精矿中铜的含量, 比较两种溶样方法的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

TG 328A 电光分析天平(上海第二天平仪器厂); MDS-2000A 型压力自控密闭微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司); 微量滴定管(2.000 mL)。

0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液; 5 g/L 淀粉水溶液; 1 mol/L H_2SO_4 ; 100 g/L KI 溶液; 100 g/L KSCN 溶液; 6 mol/L HCl; $\varphi = 30\%$ (体积分数, 下同)的 H_2O_2 ; 8 mol/L HNO_3 ; 7.5 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 200 g/L NH_4HF_2 溶液; 8.5 mol/L HAc 溶液; 所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 微量滴定法测定铜盐

准确称取约 5 g 铜盐置于 50 mL 小烧杯中, 加 10 mL H_2SO_4 加适量水溶解, 转入 250 mL 容量瓶中定容, 摇匀。

移取 2.00 mL 铜盐溶液于 100 mL 锥形瓶中, 加水 5 mL、KI 溶液 1 mL, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色, 然后加 10 滴淀粉指示剂继续滴定至溶液呈浅蓝色, 再加入 1 mL KSCN 溶液, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至蓝色刚好消失即为终点, 平行 4 份。

1.2.2 微量滴定法测定铜合金

(1) 湿法消解: 准确称取 0.15 ~ 0.20 g 铜合金于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL HCl, 在电热套中加热煮沸后, 慢慢滴加 3 mL H_2O_2 , 使铜合金完全溶解, 加热使 H_2O_2 分解赶尽, 再煮沸 1 ~ 2 min。冷却, 加少量蒸馏水, 转入 100 mL 容量瓶中定容, 摇匀。

(2) 微波消解: 准确称取 0.15 ~ 0.20 g 的铜合金于溶样杯中, 加入 10 mL HNO_3 , 设置微波消解程序, 采用第一步消解压力 0.3 MPa, 消解时间 4 min; 第二步消解压力 0.5 MPa, 消解时间 4 min。试样消解后转入 100 mL 烧杯中, 加 0.8 g 尿素破坏 NO_2^- , 加热蒸发近干, 冷却, 加适量蒸馏水溶解, 转入 100 mL 容量瓶中定容, 摇匀。

收稿日期: 2007-04-09; 修订日期: 2007-06-05

基金项目: 江西省高等学校重点实验室科技计划项目(赣教技字[2005]301号)

作者简介: 叶青(1963-), 女, 江西上饶市人, 教授, 主要从事分析化学的教学与研究工作。E-mail: sryq6333@163.com。

(3) 微量滴定法测定 移取湿法消解(或微波消解)铜合金溶液 5 mL 置于 100 mL 锥形瓶中,滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至刚刚有稳定的沉淀产生,然后加入 2 mL HAc 、1 mL NH_4HF_2 、2 mL KI ,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色,然后加 10 滴淀粉指示剂继续滴定至溶液呈浅蓝色,再加入 1 mL KSCN 溶液,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色刚好消失即为终点,平行 5 份。

1.2.3 微量滴定法测定铜精矿

(1) 湿法消解 准确称取 0.1 g 铜精矿于 100 mL 锥形瓶中,加少许水润湿,加 0.5 g NH_4HF_2 ,加入 4 mL 浓 HCl ,低温加热数分钟后稍冷,加 4 mL 浓 HNO_3 、10 滴 Br_2 ,低温加热溶解,再移至高温驱赶氮的氧化物和过量的 Br_2 后,冷却,平行 5 份。

(2) 微波消解 准确称取 0.1 g 铜精矿于溶样杯中,加入 10 mL 浓 HNO_3 、2 mL HF 、2 mL H_2O_2 ,在电热板上加热几分钟。冷却后设置微波消解程序,采用第一步消解压力 0.3 MPa,消解时间 4 min;第二步消解压力 0.7 MPa,消解时间 4 min;第三步消解压力 1.1 MPa,消解时间 4 min;第四步消解压力 1.5 MPa,消解时间 4 min。试样消解后转入 100 mL 锥形瓶中,加 10 滴 Br_2 ,加热蒸发近干,冷却,平行 5 份。

(3) 微量滴定法测定 在经湿法消解(或微波消解)后的铜精矿中加蒸馏水稀释至约 30 mL,加尿素 0.8 g,加热煮沸,冷却后,加 10 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1 g NH_4HF_2 、1 g KI ,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色,然后加 10 滴淀粉指示剂继续滴定至溶液呈浅蓝色,再加入 0.2 g KSCN ,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色刚好消失即为终点。

1.3 统计学检验

采用统计软件 SPSS 11.5 对铜盐、铜合金、铜精矿中铜含量的测定结果进行 t 检验。

2 结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 试剂用量

微量滴定法测定铜盐和铜合金,试剂用量按文献[1]方法试验各试剂最佳用量,大部分试剂用量为常量法的 1/10。微量滴定法测定铜精矿试剂用量,按文献[2]方法试验各试剂的最佳用量,大部分试剂用量为常量法的 1/3,表明微量滴定法试剂用量少。

2.1.2 样品消解

铜合金和铜精矿的湿法消解分别按文献[1-2]方法进行,其中铜合金能完全消解,而铜精矿有少量未溶解。微波溶样主要由加热压力、加热时间及溶解试剂三因素决定^[8]。本文对此进行了一系列条件试验,结果表明,采用 HNO_3 10 mL 微波消解程序按压力 0.3 MPa 消解 4 min,再以 0.5 MPa 消解 4 min 能完全溶解铜合金试样;采用 10 mL 浓 HNO_3 、2 mL HF 、2 mL H_2O_2 混合溶剂组合,微波消解程序按压力 0.3 MPa 消解 4 min,再以 0.7 MPa 消解 4 min,1.1 MPa 消解 4 min,最后以 1.5 MPa 消解 4 min 能较好地消解铜精矿试样。

2.2 方法的准确度和精密度

2.2.1 铜盐的测定

按 1.2.1 节微量滴定法及文献[1]常量法同时测定铜盐中 Cu 的含量,表 1 结果表明,两种方法的标准偏差均较小,其结果吻合较好。经 t 检验,两种方法测定结果无显著性差异($P > 0.05$),说明微量滴定法准确可靠,完全可以达到常量分析的要求,精密度优于常量滴定法。

表 1 铜盐中铜的测定^①

Table 1 Determination results of Cu in copper salts

样品	$\bar{x}(\text{Cu})/\%$		s		t	P
	微量法	常量法	微量法	常量法		
铜盐 1	25.73	25.67	0.019	0.028	3.039	0.056
铜盐 2	24.86	24.94	0.033	0.034	2.951	0.060

① \bar{x} 为 4 次测定的平均值; s 为标准偏差; P 为统计量 t 对应的临界置信水平,若临界置信水平大于设置置信水平 0.05,则两种方法测定结果无显著性差异。

2.2.2 铜合金和铜精矿的测定

按 1.2.2 节实验方法分别测定铜合金和铜精矿中 Cu 的含量,经 t 检验,表 2 结果表明,对铜合金的测定,采用湿法消解和微波消解两种试样消解的方法微量滴定的测定结果无显著性差异($P > 0.05$);对铜精矿的测定,两种方法测定结果有显著性差异($P < 0.05$),即微波消解方法测定的含量高于湿法消解方法,精密度也优于湿法消解方法。这说明对难消解的试样,湿法消解试样溶解不够彻底,而微波溶样的情况更佳。

表 2 铜合金和铜精矿中铜的测定^①

Table 2 Determination results of Cu in copper alloy and copper concentrate samples

样品	$\bar{x}(\text{Cu})/\%$		s		t	P
	湿法消解	微波消解	湿法消解	微波消解		
铜合金 1	66.59	66.65	0.091	0.087	1.004	0.372
铜合金 2	59.77	59.72	0.087	0.054	0.847	0.445
铜精矿 1	14.88	15.90	0.240	0.095	6.791	0.002
铜精矿 2	13.24	14.19	0.220	0.081	7.513	0.002

① \bar{x} 为 5 次测定的平均值。

3 结语

试验微量滴定法测定铜盐中铜的含量,其标准偏差为 0.033% 和常量法比较两者的结果一致,说明微量滴定法准确可靠。采用微波消解微量滴定法测定铜合金及铜精矿中铜的含量,其标准偏差小于 0.1%,方法消耗样品与试剂少,分析速度快,降低了成本,减少了环境污染,可用于大专院校学生实验中。

4 参考文献

- [1] 武汉大学. 分析化学实验[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社, 1994:161-167.
- [2] 华中师范大学. 分析化学实验[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社, 1987:165-168.
- [3] 陆洁洁. 重铬酸钾法测定铁矿石中铁含量实验的改进[J]. 中南民族学院学报:自然科学版, 2000, 19(3):81-83.
- [4] 张玉清, 蔡凌霄, 曹建军, 等. 微量滴定法测定铁矿石中的全铁含量[J]. 内蒙古民族大学学报:自然科学版, 2004, 19(1):38-40.
- [5] 陈浩, 郭付俊, 孙海峰, 等. 微量滴定法测定魔芋精粉中 SO_2 的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(1):198-200.
- [6] 蔡凌霄, 徐昊, 张玉清. 微量滴定法测定抗坏血酸(Vc)的含量[J]. 内蒙古民族大学学报:自然科学版, 2004, 19(5):521-523.
- [7] 王元秀, 庄海燕. 微量滴定法测定猕猴桃中维生素 C 的含量[J]. 济南大学学报:自然科学版, 2001, 15(4):374-375.
- [8] 陈新焕, 王正良, 熊芳, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定饲料中铜铁锰锌[J]. 理化检验:化学分册, 2006, 42(12):1050-1051.