

电积分分离铜-分光光度法测定铜浸出液中活性硅

陈丽梅, 罗正波, 陈 兰*

(郴州市金贵银业股份有限公司, 湖南郴州 423038)

摘要:铜浸出液中含有大量的铜离子,用硅钼蓝分光光度法测定活性硅时,铜离子的蓝色可严重干扰硅的测定。为了消除铜离子对硅测定的干扰,实验对铜浸出液进行了电积分分离铜预处理,并主要考察了电流密度对分离铜的效果、硅钼蓝分光光度法不同波长下的吸光度情况、样品中和后盐酸加入量、电积分分离铜后试液中各共存元素等因素对硅测定的影响。结果表明:电积分分离铜最佳电流密度为 5.0 A/dm^2 ;硅钼蓝分光光度法测定活性硅时,最佳测定波长为 640 nm ;样品中和后盐酸(1+9)最佳加入量为 6.00 mL ;分离铜后试液中各共存元素对硅测定无明显干扰。当硅质量浓度在 $0.05 \sim 3.00 \mu\text{g/mL}$ 时,硅质量浓度与吸光度符合比尔定律,校准曲线相关系数为 0.9999 ,方法检出限为 $0.024 \mu\text{g/mL}$ 。取不同铜浸出液样品进行精密度考察,硅测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=12$) 在 $0.28\% \sim 0.50\%$ 之间。将实验方法应用于2个铜浸出液中硅的测定,测得结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)基本一致。

关键词:铜;电积;分光光度法;活性硅;铜浸出液

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)01-0042-05

某厂自主研发铅冰铜项目,利用高压反应釜,在富氧及强酸性条件下对铅冰铜进行浸出,通过电积铜浸出液回收铜,在这种浸出条件下,硅以硅酸盐形式进入溶液,大量的可溶硅酸盐在强酸条件下形成溶胶,进而形成凝胶,一定程度上影响了后期压滤,因此,活性硅(溶解在水中的硅)的测定结果对生产有着较强的指导意义。重量法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、分光光度法 etc 均可用于硅的测定^[1-9]。由于运行成本低,方法稳定,分光光度法成为了硅含量测定最常用的方法,但是针对铜浸出液中硅含量测定的分光光度法目前鲜有报道,这主要是因为铜浸出液中铜离子的蓝色对测定产生很大干扰。针对这一问题,本文提出了利用电积法分离铜浸出液中铜离子,再用分光光度法测定其中活性硅含量的方法,该方法很好地填补了铜浸出液中活性硅的测定空白。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722s 可见分光光度计(上海菁华有限公司);电分解器(备有自动搅拌装置和精密直流电流表、电压

表);铂电极(阳极为螺旋结构,阴极为网面圆柱型,直径为 4 cm)。

盐酸(1+9);草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液: 100 g/L ;硫酸钠;硫酸;钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液: 75 g/L ;氢氧化钾溶液: 200 g/L ;酚酞指示剂: 10 g/L ;硅标准储备溶液: $1000.0 \mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心);硅标准工作溶液: $100.0, 10.00, 2.0 \mu\text{g/mL}$,由硅标准储备溶液逐级稀释配制而成;1-氨基-2萘酚-4-磺酸($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$)溶液: 2.5 g/L ,称取 0.5 g 1-氨基-2萘酚-4-磺酸,用 50 mL 含有 1 g 亚硫酸钠的水溶解,将溶液加到含有 30 g 亚硫酸氢钠的 100 mL 水中,用水稀释至 200 mL ,混匀(若有浑浊,需过滤),放入暗色的塑料瓶中,储存于冰箱中,当溶液变暗或者有沉淀出现时溶液失效。

以上试剂均为分析纯试剂,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

准确移取 20.00 mL 铜浸出液于 300 mL 塑料烧杯中,加入 10 mL 硫酸, 1 g 硫酸钠,加水稀释至 200 mL ,

收稿日期:2017-05-16

作者简介:陈丽梅(1984—),女,工程师,从事化学分析及相关工作;E-mail:381184899@qq.com

* 通讯联系人:陈 兰(1986—),女,工程师,从事有色金属冶炼方面工作;E-mail:chenlankl@163.com

采用电解器在电流密度为 5.0 A/dm^2 的条件下进行电积,待蓝色消失后,将电积后液充分搅拌均匀。

1.2.2 样品测定

准确移取一定体积电积后的试液于 100 mL 塑料容量瓶中,加入 10 mL 水,2~3 滴酚酞指示剂,加入氢氧化钾溶液至刚好变红色,用盐酸(1+9)调至红色刚好消失,加入 6 mL 盐酸(1+9),加水至 50 mL ,加入 2.5 mL 钼酸铵溶液,混匀,放置 5 min ,加入 1.5 mL 草酸溶液,混匀。放置 1 min 后加入 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$)溶液 2 mL ,定容至 100 mL 容量瓶,混匀,放置 10 min 。在 640 nm 处,以试剂空白为参比,测定所移取试液的吸光值。

1.2.3 标准溶液系列的配制与测定

分别移取 0.00 (试剂空白)、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 4.00 mL $100.0 \mu\text{g/mL}$ 硅标准工作溶液于 100 mL 塑料容量瓶中,吹少量水,下同样品测定方法操作。使用分光光度计,在 640 nm 处,以试剂空白做参比,测定标准溶液的吸光值,并以硅的质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 取样量的选择

铜浸出液中含铜约为 $65 \sim 75 \text{ g/L}$,含硅为 $50 \sim 500 \mu\text{g/mL}$,本实验采用电积法分离铜,考虑溶液中铜含量较高,电积所需时间较长,电积时所需溶液约 200 mL ,因此将 20 mL 铜浸出液稀释至 200 mL 后进行电积。电积后,根据铜浸出液中硅含量来移取合适体积的电积后液于 100 mL 塑料容量瓶中,电积后液具体移取量(V)见表 1,采用实验方法进行显色,以分光光度法测定活性硅。

表 1 电积后液分取量的选择

Table 1 The selection of volume of solution after electrodeposition

$\rho(\text{Si})/(\mu\text{g/mL})$	50~100	100~300	300~500
V/mL	25.00	10.00	5.00

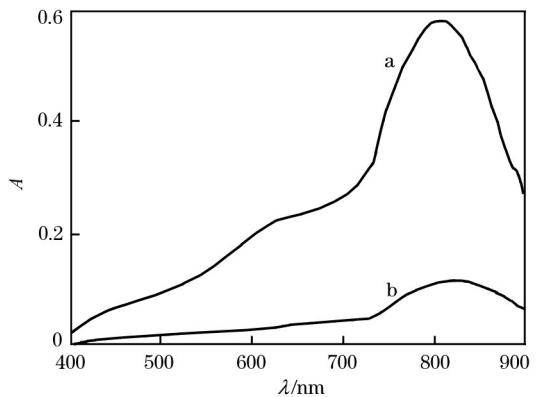
2.2 电流密度

本实验所用铜浸出液是铅冰铜在高温、高压、富氧、酸性条件下浸出所得,铅冰铜中除了铜还有大量的铅、铁、锑、砷、硅等物质,在这种浸出条件下,部分元素会与铜一同浸出来。样品电积时,电流密度不合适会造成部分元素随着铜离子一起电积出来,甚

至优先于铜电积出来,从而影响铜离子的电积分离,因此,要达到快速优质分离铜的目的,需要严格控制电积电流密度。电积试验发现:当电流密度低于 4.0 A/dm^2 时,电积所需时间很长,影响工作效率;当电流密度高于 6.0 A/dm^2 时,砷等电极电位与铜接近的元素会一起电积出来,降低铜离子的电积速率。当电流密度为 $4.0 \sim 6.0 \text{ A/dm}^2$ 时,电积效果比较理想,本实验取电流密度为 5.0 A/dm^2 。

2.3 波长选择

用 $10 \mu\text{g/mL}$ 硅标准工作溶液及空白溶液,按照实验方法进行显色,在 $400 \sim 900 \text{ nm}$ 波长范围进行扫描,并绘制吸收光谱图,见图 1。图 1 结果表明:空白溶液在 $400 \sim 740 \text{ nm}$ 处吸光度比较小;硅钼蓝在 810 nm 处吸光度出现最大值,此处灵敏度最高,适合较低硅含量的测定;在 $620 \sim 660 \text{ nm}$ 范围内吸光度比较平稳,灵敏度适中,可测定范围较宽,本实验选择 640 nm 为测定波长。



a. 络合物对试剂空白; b. 试剂空白对蒸馏水。

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2.4 显色酸度

分别移取 1.00 mL 硅标准工作溶液($100.0 \mu\text{g/mL}$)于 7 个 100 mL 塑料容量瓶中,加水至 50 mL ,以酚酞为指示剂,加入氢氧化钾溶液至刚好变红色,再用盐酸(1+9)调至红色刚好消失后,分别加入不同量的盐酸(1+9),按试样处理方法进行显色,分别测定吸光值,结果见表 2。

表 2 显色酸度的选择

Table 2 The selection of acidity

V[HCl(1+9)]/mL	3.00	4.00	6.00	8.00	10.00	13.00	18.00
吸光度(扣空白)	0.260	0.268	0.270	0.270	0.258	0.214	0.0226
Absorbance	0.260	0.268	0.270	0.270	0.258	0.214	0.0226

表 2 结果显示,当加入盐酸(1+9)的体积为 4.00~8.00 mL 时,吸光值呈最大值。这是因为当溶液 pH 值为 1.0~1.5 时,硅酸根能与钼酸盐最大程度的形成硅钼黄,而溶液中和后加入 4.00~8.00 mL 盐酸(1+9)时,体系 pH 值刚好在 1.0~1.5。本实验选择加入盐酸(1+9)体积为 6.00 mL。

2.5 电积后溶液中共存元素的干扰

电积前,铜浸出液中铜离子含量很高,溶液整体呈蓝色,硅钼蓝分光光度法测硅时,铜离子的蓝色与硅钼蓝的蓝色重叠,严重干扰测定。本实验将铜浸出液电积至无色后(肉眼观察),铜离子的蓝色干扰可忽略。

本实验采用 ICP-AES 法对电积后的铜浸出液进行了多次测定,确定了可能存在的共存元素及其可能存在的最大量。在 2.0 μg/mL 硅标准工作溶液(100 mL)中移入共存元素最大量 1.5 倍的共存离子,并研究各共存元素对硅测定的干扰情况。结果显示,溶液中存在下列各量(mg)的共存元素 S

(10.0), Fe, As(2.0), Cu, Ni(1.5), Pb, Zn, Sb, Bi, Sn(1.0)时均不干扰硅的测定。

2.6 校准曲线及检出限

在仪器选定的工作条件下,分别移取 0.00(试剂空白)、0.10、0.50、1.00、5.00 mL 10.0 μg/mL 硅标准工作溶液,以及 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、7.00 mL 100.0 μg/mL 硅标准工作溶液于 100 mL 塑料容量瓶中,按照实验方法进行测定。结果表明,硅质量浓度在 0.05~3.00 μg/mL 范围内符合比尔定律,校准曲线方程为 $A = 0.1222\rho(\mu\text{g/mL}) + 0.0023$,线性相关系数为 0.9999。连续测定 11 次试剂空白,以 3 倍标准偏差所对应的质量浓度作为方法检出限,结果为 0.024 μg/mL。

2.7 精密度试验

对 4 个铜浸出液(编号为 1#, 2#, 3#, 4#)进行了精密度考察,分析结果见表 3。从表 3 的结果可以看出,采用本实验的方法测定该类样品,结果重现性较好。

表 3 精密度试验

Table 3 Precision test

样品编号 Sample No.	测定值 Found/(μg/mL)	平均值 Average/(μg/mL)	相对标准偏差 RSD/%
1#	58.02, 58.32, 58.10, 58.26, 58.69, 58.77	58.29	0.50
	57.85, 58.03, 58.12, 58.25, 58.38, 58.64		
2#	107.30, 107.98, 108.23, 108.69, 108.56, 108.32	108.21	0.40
	107.64, 107.95, 108.21, 108.65, 108.59, 108.39		
3#	170.36, 171.02, 170.89, 170.96, 169.36, 169.99	170.44	0.36
	170.14, 170.34, 171.09, 170.82, 170.91, 169.37		
4#	98.23, 97.96, 97.66, 97.47, 97.69, 97.78	97.79	0.28
	97.86, 98.29, 97.91, 97.62, 97.42, 97.63		

2.8 正确度试验

选择精密度试验中 1#、2# 铜浸出液再采用 ICP-AES 法进行测定,对分析结果进行对比,结果见表 4。从表 4 可以看出,该方法与 ICP-AES 法测定结果相符,说明采用该法测定铜浸出液中的活性硅,结果准确可靠。

表 4 对比实验

Table 4 Comparison test

样品编号 Sample No.	ICP-AES 测定结果 Found by ICP-AES/ (μg/mL)	本法测定值 Found by this method/ (μg/mL)
1#	58.29	58.24
2#	108.21	108.25

3 结语

采用硅钼蓝分光光度法测定铜浸出液中活性硅含量时,利用电积法可以消除铜离子对硅的干扰,该方法测定结果稳定,能很好的运用于生产指导,填补了分光光度法测定铜浸出液中活性硅的技术空白。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 12149—2007 工业循环冷却水和锅炉用水中硅的测定[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [2] 霍成玉,马龙,胡兰基.聚氧乙烯凝聚重量法测定滑石中二氧化硅含量[J].当代化工,2015,44(12):2934-2935.

- HUO Cheng-yu, MA Long, HU Lan-ji. Determination of silicon dioxide in talc by polyethylene oxide coagulation gravimetric method[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(12): 2934-2935.
- [3] 范丽华,张红清,苏三晶,等.不同酸溶解-硅钼酸盐光度法测定碳钢中硅含量的探讨[J].冶金分析,2015,35(12):73-76.
- FAN Li-hua, ZHANG Hong-qing, SU San-jing, et al. Discussion on the determination of silicon in carbon steel by silicomolybdenate spectrophotometry after dissolution with different acids[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12): 73-76.
- [4] 毛端平,何西平,杜建侠,等.硅钼蓝分光光度法测定湿法磷酸中的二氧化硅[J].中国无机分析化学,2017,7(1):72-74.
- MAO Duan-ping, HE Xi-ping, DU Jian-xia, et al. Determination of soluble silica content in wet-process phosphoric acid by silicon-molybdenum blue spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1): 72-74.
- [5] 李海龙,柴欣生,詹怀宇,等.一种快速测定草类原料制浆黑液中硅含量的新方法[J].光谱学与光谱分析,2012,32(6):1681-1684.
- LI Hai-long, CHAI Xin-sheng, ZHAN Huai-yu, et al. Rapid determination of silicon content in black liquor of straw fibrous material[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(6): 1681-1684.
- [6] 陈金凤,黄煊斌,陈章捷,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨铁中砷、铜、锰、钼、磷、硅含量[J].冶金分析,2011,31(3):42-45.
- CHEN Jin-feng, HUANG Huan-bin, CHEN Zhang-jie, et al. Determination of arsenic, copper, manganese, molybdenum, phosphorus and silicon in ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(3): 42-45.
- [7] 陈蓉,张宏凯.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铬矿砂及再生铬矿砂中二氧化硅[J].中国无机分析化学,2015,5(4):44-47.
- CHEN Rong, ZHANG Hong-kai. Determination of silica in chrome ores and regenerated chrome ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(4): 44-47.
- [8] 罗利红,李鸣.硅酸根分析仪测定方法的改进[J].贵州化工,2008,33(6):29-31.
- LUO Li-hong, LI Ming. The improvement on determination of the root acid analyzer[J]. Guizhou Chemical Industry, 2008, 33(6): 29-31.
- [9] 陈瑜.电感耦合等离子体质谱法测定五层共挤输液用袋硅含量及迁移量[J].中国现代应用药学,2013,30(2):175-177.
- CHEN Yu. Determination of Si and Si migration into infusion of 5-layer co-extrusion bags by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2013, 30(2): 175-177.

Determination of active silicon in copper leaching solution by spectrophotometry after copper separation via electrodeposition

CHEN Li-mei, LUO Zheng-bo, CHEN Lan*

(Jingui Silver Industry Co., Ltd., Chenzhou 423038, China)

Abstract: The copper leaching solution contained a lot of copper ions. The determination of active silicon by silicon molybdenum blue spectrophotometry was severely interfered by the blue color of copper ion. In order to eliminate the interference of copper ion with the determination of silicon, the copper leaching solution was pretreated in experiments by copper separation via electrodeposition. The effect of current density on copper separation was investigated. Moreover, the influence of absorbance in silicon molybdenum blue spectrophotometry at different wavelengths, the addition amount of hydrochloric acid after neutralization of sample and the coexisting elements in sample after copper separation via electrodeposition on the determination of silicon was also studied. The results showed that the optimal current density for copper separation via electrodeposition was 5.0 A/dm^2 . During the determination of active silicon by silicon molybdenum blue spectrophotometry, the optimum measuring wavelength was 640 nm. The optimum addition amount of hydrochloric acid (1+9) after neutralization of sample was 6.00 mL. The coexisting elements in sample after copper separation via electrodeposition had no obvious interference with the determination of silicon.

The Beer's law was obeyed between absorbance and mass concentration of silicon in range of 0.05-3.00 $\mu\text{g/mL}$. The correlation coefficient of calibration curve was 0.9999, and the detection limit was 0.024 $\mu\text{g/mL}$. The precision tests were conducted using different copper leaching solution samples. The relative standard deviations (RSD, $n=12$) were between 0.28% and 0.50%. The experimental method was applicable for the determination of silicon in two copper leaching solution samples. The found results were basically consistent with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Key words: copper; electrodeposition; spectrophotometry; active silicon; copper leaching solution

《分析测试统计方法和质量控制》书讯

由武钢研究院曹宏燕等编著《分析测试统计方法和质量控制》于2017年1月由化学工业出版社出版,全书七十三万字,分十三章。中国工程院王海舟院士、清华大学邓勃教授为本书联袂作序。

本书介绍了分析测试及其试验研究中常用的数理统计方法,包括误差和误差的分布、统计检验、方差分析、正交设计、回归分析等统计方法的理论与实践;本书紧密结合国际标准(ISO)、国家标准(GB)及中国合格评定国家认可委员会(CNAS)等有关实验室管理规范、标准和认可要求,阐述了实验室协同试验和管理中测量结果准确度试验和应用、能力验证及其稳健统计、测量不确定度评定、标准物质研制及其应用、分析方法的评价及分析结果的表示、实验室认可、质量控制图中相关的数理统计方法和质量控制措施,以保证分析实践中分析人员间、实验室间的分析结果的可靠性、可比性和溯源性;本书还简要介绍了分析测试文献资源和检索方法、测试数据的统计处理软件应用等实用性内容。本书以较多实例解读数理统计方法在分析实践及实验室管理规范中的应用,并对其进行细致的分析和讨论;书后附有常用分析测试统计用表。

本书紧密结合分析测试实践和实验室内和实验室间的质量和技术管理,丰富翔实,实践性、可读性强,可供各行业从事分析测试、分析试验研究人员和实验室管理人员阅读,亦可供大专院校相关专业师生参考。

本书十三章的具体章节为:1 分析测试中的误差和误差分布;2 测量值的统计检验;3 方差分析;4 回归分析;5 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)试验及应用;6 测量不确定度及其评定;7 能力验证及其统计方法;8 分析方法的评价与分析结果的表示;9 标准物质及其研制中的统计方法;10 实验室认可;11 分析测试中的质量控制图;12 分析测试文献资源和检索方法;13 分析测试中统计软件应用简介;附录:分析测试统计用表。

本书16开本,464页,书号:ISBN 978-7-122-27707-7,定价98元。读者可通过当当网(<http://www.dangdang.com>),京东网(www.jd.com),化学工业出版社网站(www.cip.com.cn)及其天猫旗舰店(hxgyCBS.tmall.com)查询、购买,购书热线:(010)64518888,64519686(传真)。本书详细信息(内容提要、前言、目录、读者对象、购买等)可在化学工业出版社网站查询。