

銅系統的分析化驗

上海冶煉廠編

冶金工業出版社

75.2.7
115.1
C.2

銅系統的分析化驗

上海冶煉廠 編

210577/56

冶金工业出版社

銅系統的分析化驗

上海冶煉廠 編

編輯：徐忠本 設計：章照堯 校對：詹家秋

冶金工業出版社出版（北京市燈市口甲45號）

北京市印刷局編寫部美海印刷廠承印（0065 號）

北京市通州区印刷廠印

新华書店發行

1959年7月第一版

1959年8月 北京第一次印刷

印數 ★ 5,000冊

180×110×1/12·75,00字·印張2 26

統一書號 15062·4668 定價 0.38元

目 录

一、碘量法定銅	5
二、次黑銅、次粗銅的含銅分析	6
三、銅中鉛的測定方法	8
四、銅中鎢的測定方法	9
五、雜銅中鋅的測定方法	10
六、雜銅至陽極銅的各類銅中含錫的測定方法(一)	12
七、雜銅至陽極銅的各類銅中含錫分析法(二)	14
八、銅中含砷的測定方法	16
九、銅中鎳的測定方法	17
十、銅中铁的測定方法(一)	19
十一、銅中铁的測定方法(二)	20
十二、進料銅含铁分析	22
十三、銅中鉍的測定方法(一)	23
十四、銅中鉍的測定方法(二)	25
十五、黑銅含鋅測定方法	26
十六、銅中硫的測定	28
十七、電解銅中銅的測定方法	31
十八、電解銅含銅分析法——參考方法	33
十九、電解銅中砷的比色測定方法	36
二十、電解銅中錫的測定方法	38
二十一、電解銅中鉛的測定方法	40
二十二、電解銅中铁的測定方法	41
二十三、電解銅中磷的測定方法	42
二十四、電解銅中鎳的測定方法	44
二十五、電解銅中鎢的測定方法	45
二十六、電解銅中鉍的測定方法	48
二十七、電解銅中鋅的測定方法	50

二十八、硫酸銅的分析方法	52
二十九、銅電解液中氯離子的測定方法	56
三十、銅電解液中含酸的分析方法	57
三十一、銅電解液中含銅的測定方法	58
三十二、銅電解液中含鐵的測定方法	59
三十三、鉛錫合金中錫的分析方法	61
三十四、鉛錫合金中鉛銅的分析方法	62
三十五、煉銅爐渣中銅的快速分析	65
三十六、鼓風爐渣中氧化物 (SiO_2 、 FeO 、 CaO) 的測定方法	66
三十七、鼓風爐渣中鋅的測定方法	69
三十八、鼓風爐渣中鎳的測定方法	70
三十九、煉銅爐渣中鉛的測定方法	71
四十、煉銅爐渣中錫的測定方法	73
四十一、灰粉中鋅的測定方法	75
四十二、灰粉中鉛的測定方法	76
四十三、灰粉中銅的測定方法	77
四十四、灰粉中錫的測定方法	79
四十五、灰粉中鎳的測定方法	80
四十六、銅陽極泥中硒碲的測定方法	81
四十七、骨灰的測定方法	84
四十八、石英石分析方法	85
四十九、碱粉 (無水碳酸鈉) 的測定方法	86
五十、石蜡熔點測定方法	87
五十一、烟煤和焦炭的分析方法	88

75.2.7
115.1
C.2

銅系統的分析化驗

上海冶煉廠 編

210577/56

冶金工業出版社

內 容 簡 介

本书是根据上海冶炼厂历年来在实际工作中积累的資料編寫而成。其中包括銅系統中的全部分析試驗項目：由染銅至阳极銅中銅、鉛、銻、鋅、錫、砷、鎳、鉄、鉍、硫、等元素含量的測定；銅電解液中各元素、氯離子、含酸量的測定等等。本书是有色冶炼厂銅系統分析工作者的实用参考材料。

本书最后由刘耀中工程师和董惠珠同志审核。

目 录

一、碘量法定銅	5
二、次黑銅、次粗銅的含銅分析	6
三、銅中鉛的測定方法	8
四、銅中鎢的測定方法	9
五、雜銅中鋅的測定方法	10
六、雜銅至陽極銅的各類銅中含錫的測定方法(一)	12
七、雜銅至陽極銅的各類銅中含錫分析法(二)	14
八、銅中含砷的測定方法	16
九、銅中鎳的測定方法	17
十、銅中铁的測定方法(一)	19
十一、銅中铁的測定方法(二)	20
十二、進料銅含铁分析	22
十三、銅中鉍的測定方法(一)	23
十四、銅中鉍的測定方法(二)	25
十五、黑銅含鋅測定方法	26
十六、銅中硫的測定	28
十七、電解銅中銅的測定方法	31
十八、電解銅含銅分析法——參考方法	33
十九、電解銅中砷的比色測定方法	36
二十、電解銅中錫的測定方法	38
二十一、電解銅中鉛的測定方法	40
二十二、電解銅中铁的測定方法	41
二十三、電解銅中磷的測定方法	42
二十四、電解銅中鎳的測定方法	44
二十五、電解銅中鎢的測定方法	45
二十六、電解銅中鉍的測定方法	48
二十七、電解銅中鋅的測定方法	50

二十八、硫酸銅的分析方法	52
二十九、銅電解液中氯離子的測定方法	56
三十、銅電解液中含酸的分析方法	57
三十一、銅電解液中含銅的測定方法	58
三十二、銅電解液中含鐵的測定方法	59
三十三、鉛錫合金中鎢錫的分析方法	61
三十四、鉛錫合金中鉛銅的分析方法	62
三十五、煉銅爐渣中銅的快速分析	65
三十六、鼓風爐渣中氧化物 (SiO_2 、 FeO 、 CaO) 的測定方法	66
三十七、鼓風爐渣中鋅的測定方法	69
三十八、鼓風爐渣中鎳的測定方法	70
三十九、煉銅爐渣中鉛的測定方法	71
四十、煉銅爐渣中錫的測定方法	73
四十一、灰粉中鋅的測定方法	75
四十二、灰粉中鉛的測定方法	76
四十三、灰粉中銅的測定方法	77
四十四、灰粉中錫的測定方法	79
四十五、灰粉中鎳的測定方法	80
四十六、銅陽極泥中硒碲的測定方法	81
四十七、骨灰的測定方法	84
四十八、石英石分析方法	85
四十九、碱粉 (無水碳酸鈉) 的測定方法	86
五十、石蜡熔點測定方法	87
五十一、烟煤和焦炭的分析方法	88

一、碘量法定銅

一、方法要点

銅溶于硝酸，以溴水氧化砷鉍至五价，在含鉄高时加 NH_4HF_2 ，抑制鉄的作用，在醋酸溶液中，加碘化鉀釋出游离碘，以标准硫代硫酸鈉溶液滴定。本方法适用于黄杂銅至阳极銅中銅的測定。

二、試 剂

1. 硝酸，1.42。
2. 氨水，1:1。
3. 溴水飽和液。
4. 冰醋酸。
5. 碘化鉀。
6. 淀粉液，0.04%。
7. 硫氰化鉀，10%。
8. 醋酸鉛，1%。
9. 0.1N 硫代硫酸鈉。

三、方法程序

1. 称取 0.3000~0.3020 克（如銅含量低，可适当增加称量）薄片銅鑽屑，置入 300 或 500 毫升三角烧瓶中，加入硝酸 7~8 毫升，加热分解，至銅完全溶解，赶掉氧化氮。

2. 加入溴水少量（至溶液成黄綠色）。若瓶中溶液太少，可加水少量，小心煮沸，蒸发残溴及过量硝酸。

3. 加水稀释 20~30 毫米，仔細加入氨水中和至生成少量白色沉淀（氨勿过量），加浓醋酸約 4~5 毫升，用冰水冷却至室溫，如含鉄大于 0.01%，应加入 NH_4HF_2 1~2 克。

4. 加入 20% 碘化鉀 10 毫升，稍搖盪后，以硫代硫酸鈉 (0.1N) 标准溶液滴定至溶液呈淡黃色，用 0.4% 淀粉液 5 毫升沿瓶口環繞加入，繼續滴入硫代硫酸鈉，至溶液呈淡紫色，加入 10% 硫氰化鉀 10 毫升及醋酸鉛 (1%) 4~5 滴，繼續滴入硫代硫酸鈉至由藍變為清晰淡黃色為止 (含鉛多的銅，毋需加入醋酸鉛)。

5. 計算：

$$\text{Cu}\% = \frac{B \times V}{G} \times 100$$

式中 B——1 毫升标准溶液相當量。

V——标准溶液所用毫升數。

G——試樣重量 (克)。

〔附注〕：1. 要適當量加試劑，並做好一切准备工作，在做好准备工作的条件下，以 5 分鐘快速法測定 (容量分析)。

2. 标准大苏打用棕色滴定管，50 毫升 (胖头微量滴定管见图 1)。

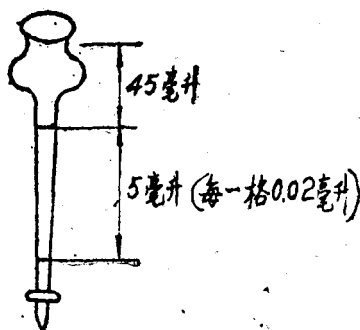


图 1

二、次黑銅、次粗銅的含銅分析

一、方法原理

次黑銅、次粗銅為含鋁、錫、鉛、砷較高的銅，不溶于硝

酸、可溶于硝酸、盐酸和硫酸的混合酸中，以溴水氧化砷至五价，加 NH_4HF_2 使 Fe^{3+} 成 FeF_6^{3-} ，加 KI 释出游离碘，以标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。

二、試 剂

1. HNO_3 , 2:1。
2. HCl , 1:1。
3. H_2SO_4 , 1:1。
4. NH_4OH , 2:1。
5. Br_2 , 饱和水溶液。
6. NH_4HF_2 , 30%。
7. KI , 20%。
8. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.1 N, 以已知品位的电解铜标定之。
9. 淀粉, 0.4%。
10. KCNS , 10%。

三、分析程序

1. 称样品 0.3~0.4 克于 300~500 毫升三角烧瓶中，加 6~8 毫升 2:1 HNO_3 ，加热溶解，赶尽氧化氮，如有不溶物，再加 5 毫升 HCl (1:1)、4 毫升 1:1 H_2SO_4 ，加热蒸至冒 SO_3 为止。

2. 加水稀释至体积约 30~40 毫升煮沸，加溴水至溶液呈黄绿色，继续蒸发至赶尽余溴。

3. 加 2:1 NH_4OH 中和至成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，勿过量，加 8—10 毫升 20% NH_4HF_2 ，冷却。

4. 加 10 毫升 20% KI ，稍待一会儿，用 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液滴定至淡黄色，用 5 毫升 0.4% 淀粉溶液沿瓶口环绕加入，继续滴入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 至溶液呈浅蓝紫色，加 10 毫升 10% KCNS ，继续滴定至蓝色褪去。

四、計 算 方 法

$$\text{Cu}\% = \frac{V \times B \times 100}{G}$$

式中 V——用去 0.1 NNa₂S₂O₃ 之毫升数；
 B——1 ml 0.1 NNa₂S₂O₃ 相当于銅的克数；
 G——試样重量，以克計。

三、銅中鉛的測定方法

一、方法要点及試剂

在 10~15% 的 HNO₃ 溶液中进行电解，在阳极上呈 PbO₂ 形式。本方法适用于自黄杂銅到阳极銅中鉛的測定。

試剂：HNO₃，1.42。

二、分析程序

1. 称試样 0.100~5.000 克（根据鉛含量高低而定）于 250 毫升高型烧杯中，加入 10~25 毫升 1.42 HNO₃，加热溶解完全赶去氧化氮为止。

2. 加 100 毫升热蒸餾水，使在 10% HNO₃（温度 70~80°C）用已知重量之鉛极在电流强度 3~4 安培下搅拌，电解液进行鉛的电解 10 分鐘。

3. 不断电流即取下电解杯迅速换上 1~2 个盛有蒸餾水的烧杯进行洗滌；停止电流取下电极，在 180°C 烘箱内烘 3~4 分鐘，冷却快称。

三、計 算 方 法

$$\text{Pb}\% = \frac{A \times 0.86 \times 100}{G}$$

式中 A——阳极增加的克数；
 0.86—— PbO_2 换算为 Pb 的系数；
 G——试样重量的克数。

四、允許誤差

含量	允許相差, %
0.5 以下.....	0.07
1.5 以下.....	0.10
2.0 以下.....	0.13

四、銅中銻的測定方法

一、方法要点

阳极銅精炼作业中，銻为最难去除的杂质，銅溶于 HNO_3 用偏錫酸吸附偏銻酸，分离銅后，使沉淀溶于 H_2SO_4 在热的 10% HCl 溶液中用溴酸鉀滴定。本方法适用于含銻大于 0.1% 的各类銅中。

二、試 剂

1. HNO_3 , 1.42。
2. 偏錫酸。
3. H_2SO_4 , 1.84。
4. NH_4NO_3 , 固体。
5. 甲基橙, 0.1%。
6. KBrO_3 , 0.01N。

三、分析程序

1. 称试样适当量（視含量而定）、熔化样 0.5~1 克、氧化样 1~3 克、出銅样 1~3 克，加 5~10 毫升 1.42 HNO_3 赶去氧化氮，加 15 毫升水、2 毫升偏錫酸及少許紙漿煮沸 1 分鐘。

2. 以帶有紙漿的濾紙用熱水洗至無銅離子反應，棄去濾液及洗液。

3. 將沉淀連同濾紙移入無燒杯中，加 20 毫升 $1.84\text{H}_2\text{SO}_4$ ，濾紙碳化，加 NH_4NO_3 （固體），每次少許，至除去殘碳繼續蒸發至 SO_3 煙冒去，以及趕光硝酸。

4. 微冷，徐徐加入 100 毫升蒸餾水、15 毫升 $\text{HCl}(1.19)$ ，煮沸 2~3 分鐘，趕去殘余的 SO_2 及微量砷。

5. 在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ ，加 3 滴 0.1% 甲基橙指示劑，緩緩加入 0.01 N HBrO_3 標準溶液，滴定至指示劑退色為終點。

四、計 算

$$\text{Sb}\% = \frac{A \times N \times 100}{G}$$

式中 A——0.01 HBrO_3 滴定的毫升數；

N—— HBrO_3 標準溶液的規定濃度（克當量）；

G——樣品重量，以克計。

〔附注〕：需減掉甲基橙空白。

五、雜銅中鋅的測定方法

一、方法要點

雜銅以王水溶解後，在 3~4% H_2SO_4 中以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 去 Cu，以 NH_4OH 去鐵後在微酸性溶液中用亞鐵氰化鉀標準液滴定。

二、試 劑

1. 王水 $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ 。

2. H_2SO_4 6N, 1.84。

3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 50%。

4. HNO_3 1.42。
5. NH_4OH 2:1。
6. FeCl_3 1%。
7. 二苯胺 1% 硫酸溶液。
8. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.1 N 标准液。
9. 镍试剂 1% 酒精溶液。

三、分析程序

1. 称试样 0.4000 克于 400 毫升烧杯中加 10 毫升王水待反应缓和后加热蒸发近干加 20~25 毫升 6 N H_2SO_4 加热至溶液澄清为止，加水至 100 毫升。

2. 加热至沸滴加 10 毫升 50% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 加热至沉淀凝聚为止。

3. 过滤用热水洗三，四次棄去沉淀。

4. 滤液煮沸加 3~5 毫升 1.42 HNO_3 (每次加入 0.5~1 毫升) 煮沸至硫磺結块加 4 毫升 1.84, H_2SO_4 繼續蒸发至 SO_3 浓烟冒出冷却。

5. 稀释至 80~100 毫升加 2:1 NH_4OH 中和至鉄成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沸数分鐘靜置，使沉淀下沉过滤用含有少量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4Cl 之 2% 氨水洗三次以上棄去沉淀。加热到 70°C。

6. 过滤用热水洗三次棄去沉淀，滤液用 1:1 H_2SO_4 酸化过量 8ml, 使体积約 100 毫升，加三滴二苯胺，以 0.1 N $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 标准液滴定至溶液顏色由紫至草綠色出現止。

四、計算方法

$$\text{Zn}\% = \frac{V \times T \times 100}{G}$$

V = 用去 0.1 N $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的毫升数。

T = 1 ml 0.1 N $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 相当于 Zn 的克数。

G = 試样重量，以克計。

允許誤差為 0.5%。

六、雜銅至陽極銅的各類銅中含錫的 測定方法 (一)

一、方法大綱

用王水溶解試樣，用氨水使成銅絡離子的錫與銅、鋅、鎳分離。以鐵為吸附劑，沉淀用鹽酸溶解後，在二氧化碳氣氛下與空氣隔絕，用純鉛還原錫使成二價，然後用標準碘液滴定。

二、試樣的稱重及精確度

錫含量	稱取重量，克	稱至精確度，克
20.01%以上	0.2	0.0002
10.01~20.00	0.5	0.0002
1.0~10.00	1.1	0.0002
1.0 以下	3	0.001

三、試 劑

1. 逆王水（新製的）：1 體積鹽酸 (1.19) 和 3 體積硝酸 (1.42) 相混合。

2. 鹽酸，1:1。

3. 三氯化鐵：10% 10 克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解於 50 毫升鹽酸 (1:1) 中，加水稀至 100 毫升。

4. 氨水，1:1 及 5:95。

5. 鉛板， $7 \times 250 \times 1$ 毫米。

6. 二氧化碳：取自啟普發生器或鋼筒中的二氧化碳須先經焦性沒食子酸鉀液中去氧，後經硫酸銅液去硫。

7. 0.4% 淀粉溶液。

8. 0.02N 碘液：取 30 克碘化鉀溶於少量水中，加入 2.5