

# 硫代硫酸钠容量法测定铜阳极泥中的硒

李鸿英<sup>1</sup> 谢菊梅<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>北方铜业股份有限公司计量检验部 垣曲 043700 ;<sup>2</sup>武警黄金三支队 哈尔滨 150086)

**摘要** :本文介绍利用硫代硫酸钠容量法测定铜阳极泥中硒的含量。在含有酒石酸的 6mol/l 盐酸溶液中 ,用盐酸羟胺还原析出单体硒 ,过滤与其他金属分离 ,单体硒用酸溶解 ,于 10 % 盐酸溶液中加入一定过量的硫代硫酸钠标准溶液 ,与亚硒酸反应生成四硫硒酸钠 ,以淀粉为指示剂 ,用碘标准溶液滴定过量的硫代硫酸钠 ,由消耗的硫代硫酸钠标准溶液的量计算硒的含量。

**关键词** :铜阳极泥 硒 碘 硫代硫酸钠

硒具有重要的工业价值,又是人体新陈代谢所必需的微量元素之一,因此,硒的分析研究在环境科学,生命科学,食品和医药卫生等方面具有重要的实际意义。中条山铜阳极泥中硒的含量较高,有利用的价值,而有关这方面的报道很少。本文根据需要对铜阳极泥中硒的分析进行了探讨。据有关文献记载,用硝酸、硫酸溶解完试样需用慢速定量滤纸过滤后,再用盐酸羟胺还原单体硒,操作繁琐,标浓度视未知样品的浓度而定。加标回收率在 97.9% ~ 103.8% 之间。

**精密度和准确度试验。**取中日友好环境保护标准样品研究所编号为 200920 的标准样品作为试验对象,每种方法做六个平行测试。结果表明,标样两种方法的考核结果合格,测试的结果见表 4。

表 4 标样测定结果表

| 方法                  | 结果 1 | 结果 2 | 结果 3 | 结果 4 | 结果 5 | 结果 6 | 标准值       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法 | 5.29 | 5.01 | 5.39 | 4.96 | 5.20 | 5.37 | 5.27±0.38 |
| 石墨炉原子吸收法            | 2.19 | 5.38 | 5.49 | 4.98 | 5.16 | 5.39 |           |

两种方法平均值与标准值的相对误差分别为 1.3% 和 4.5%。结果表明,两种方法的准确度都较高。

## 4 结果与讨论

(1) 萃取注意事项。2% 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) 溶液必须在 PH 为 3 的情况下,才能将铜从样品中完全萃取,所以 PH 的调节相当重要,PH 试纸因为容易产生误差,所以必须用 PH 计进行监控。本试验选择 1mol/lNaOH4.5ml,取得良好的测定结果。

(2) 试验结果见表 5。

分析时间长。本文作者用硝酸、硫酸溶解完试样后直接用盐酸羟胺还原单体硒,并对这一点进行了试验,试验证明两种方法分析结果对照很好,简化了分析过程,缩短了分析时间,降低了成本。同时本文还对铜阳极泥中硒的分析进行了各种条件试验。试验证明,该方法具有操作简便、重现性好、准确度高等特点,相对标准偏差为 0.19 % ~ 0.37 % ,回收率在 99.3 % ~ 102 % 之间。

表 5 地表水中铜的测定结果

| 编号   | 次数 | 测定结果 1 | 平均值  | 相对标准偏差 1 | 测定结果 2 | 平均值  | 相对标准偏差 2 |
|------|----|--------|------|----------|--------|------|----------|
| 样品 1 | 1  | 1.23   |      |          | 1.35   |      |          |
|      | 2  | 1.19   |      |          | 1.24   |      |          |
|      | 3  | 1.16   | 1.22 | 2.9%     | 1.08   | 1.19 | 8.0%     |
|      | 4  | 1.24   |      |          | 1.23   |      |          |
|      | 5  | 1.25   |      |          | 1.14   |      |          |
|      | 6  | 1.26   |      |          | 1.09   |      |          |
| 样品 2 | 1  | 1.53   |      |          | 1.62   |      |          |
|      | 2  | 1.43   |      |          | 1.50   |      |          |
|      | 3  | 1.53   | 1.49 | 2.3%     | 1.68   | 1.6  | 5.7%     |
|      | 4  | 1.50   |      |          | 1.76   |      |          |
|      | 5  | 1.49   |      |          | 1.52   |      |          |
|      | 6  | 1.51   |      |          | 1.56   |      |          |

注:测定结果 1 是用 APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法测得的结果,测定结果 2 是用石墨炉测得的结果。

从以上实验结果可以看出:APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法具有标准曲线相关性高,样品平行性好,但同时因为萃取过程长,手续麻烦,样品量少,且萃取剂甲基异丁基甲酮毒性强。而石墨炉原子吸收法样品平行性不好,同时带来标准曲线相关性相对较低。但是相对而言,该方法样品消化简单,样品分析过程中无有害物质出现。总之,两种方法都能满足实验室的要求,可以用于对地表水的测定。

## 参考文献:

- 1.孔英戈,胡鄂明,周 泉.双硫脲萃取富集-石墨炉原子吸收光谱法测定水体中痕量钴[J].南华大学学报(自然科学版),2005(6):55 ~ 57
- 2.郑道敏,吴微燕,陈宗理.萃取浓缩火焰原子吸收分光光度法与石墨炉原子吸收分光光度法测定地表水中总铜的对比研究[J].分析仪器,2004(03):45 ~ 47
- 3.陆志发.原子吸收分光光度法测定水中微量铜的方法试验[J].化工技术与开发,2005(2):32 ~ 35
- 4.国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境出版社,2002:326

## 1 试验部分

(1) 主要试剂。硝酸 ( $\rho=1.42\text{g/ml}$ ); 硫酸 ( $\rho=1.84\text{g/ml}$ ); 盐酸 ( $\rho=1.19\text{g/ml}$ ); 盐酸 (1+1); 盐酸 5%; 酒石酸 (固体); 盐酸羟胺 (固体); 脲素 (固体); 淀粉 (0.5%); 硫代硫酸钠标准溶液 ( $c=0.05\text{mol/l}$ ): 称取 120g 硫代硫酸钠置于 1000ml 烧杯中, 加入 500ml 无水碳酸钠 (4g/L) 溶液中, 移入 10l 棕色试剂瓶中, 用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约 10l, 加入 10ml 三氯甲烷, 静置两周, 使用时过滤, 补加 1ml 三氯甲烷。混匀, 静置 2h; ①碘标准溶液 ( $c=0.025\text{mol/l}$ ) 称取结晶碘 6.4g, 加入碘化钾 10g, 溶于少量水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

(2) 试验方法。称取 0.5000g 试样于 250ml 锥形烧杯中, 用少量水湿润, 加入 10ml 硝酸, 5ml 硫酸, 低温处加热溶解并蒸至刚冒三氧化硫白烟, 取下冷却, 吹少量水洗表皿及杯壁, 再放炉上蒸至刚冒三氧化硫白烟, 取下冷却。加入 100ml 盐酸, 微热使盐类完全溶解, 于溶液中加入 2g~5g 酒石酸, 5g~6g 盐酸羟胺, 搅拌溶解后, 放置 5 分钟, 低温处加热至微沸, 于 60~70 的水浴中保温 1 小时, 静置过夜, 用慢速定量滤纸过滤, 用盐酸溶液洗烧杯和沉淀 6~8 次, 水洗 3 次, 将沉淀连同滤纸移入原烧杯中, 漏斗上的少量沉淀, 加 10ml 热盐酸, 5 滴硝酸淋洗, 置于水浴上加热至完全溶解, 取下加入 100ml 水, 2g 脲素, 煮沸 3 分钟, 取下冷却至室温。在充分搅拌下, 用滴定管加入一定过量的硫代硫酸钠标准溶液, 立即加 3ml 淀粉溶液, 用碘标准溶液①滴定至恰呈蓝色为终点。

比值的测定: 于 250ml 锥形烧杯中, 加 10ml 盐酸, 5 滴硝酸, 与试样同时于水浴上加热, 取下冷却, 加 100ml 水, 3g 脲素, 煮沸 3 分钟, 取下冷却至室温, 用滴定管加入一定过量的硫代硫酸钠标准溶液, 以下同分析试样步骤, 计算比值。

比值  $K=V_2/V_3$

式中:  $V_2$ —移取硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;  
 $V_3$ —滴定消耗碘标准溶液的体积, ml。

## 2 结果与讨论

(1) 干扰元素的影响。大量铋存在时, 有少量铋与硒、碲共沉淀, 加入酒石酸可防止铋的共沉淀。

(2) 溶样时硫酸冒烟时间试验。经试验知, 溶样时硫酸冒烟时间不能太长, 只要一开冒烟就应取下, 否则引

## 参考文献:

1. 北京矿冶研究总院分析室编. 矿石及有色金属分析手册: 173 ~ 175
2. GZ2/BFTY-04-02. 分析检验规程: 278 ~ 279

(上接第 5 页) 工现场, 3 月 28 日揭开粘土保温料场, 大坝原有粘土工作面的过冬保温区均未结冰, 而粘土料场其余未进行保温的区域封冻深度达 1.5 米以上。而保温料场清除保温层以下 30cm 的覆盖层后可直接恢复大坝填筑施工, 保温效果理想。由于 2005 年 4、5、6 月份较往年雨水天气偏多, 磨盘山水库大坝填筑至 6 月 30 日达到 311.6 的高程, 在此高程的基础上, 采用一定的防洪措施, 完全可抵御设计要求的百年一遇的洪水。

参考文献: (略)

起硒的挥发。试验结果见表 1。

表 1 硫酸冒烟时间试验

| 硫酸冒烟时间(min) | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 分析结果(%)     | 6.040 | 6.030 | 6.033 | 6.026 | 6.010 | 5.970 | 5.869 |

(3) 还原硒时溶液的酸度试验。试验知, 还原硒时溶液的酸度要求范围很宽, 盐酸浓度在 4~8mol/l 之间均可, 超出此范围, 低含量沉淀不完全, 此法盐酸酸度为 6mol/l。试验结果见表 2。

表 2 溶液酸度试验

| 溶液酸度(mol/l) | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 分析结果(%)     | 5.850 | 6.032 | 6.048 | 6.046 | 6.050 | 6.038 | 5.804 |

(4) 两种分析方法的对照试验。试验知, 两种分析方法分析结果对照很好。结果见表 3。

表 3 对照试验

| 原分析方法分析结果(%)   | 6.032  | 6.027  | 6.038  | 6.036 | 6.027  |
|----------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 改进后分析方法分析结果(%) | 6.040  | 6.030  | 6.027  | 6.038 | 6.022  |
| 偏差(%)          | -0.008 | -0.003 | +0.011 | 0.002 | +0.005 |

(5) 方法准确度试验。按样品分析方法操作, 进行加标回收, 回收率在 99.3%~102% 之间。结果见表 4。

表 4 准确度试验

| 加入量(mg) | 10.00 |       | 20.00 |       | 30.00 |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测得量(mg) | 10.20 | 10.10 | 20.10 | 20.20 | 29.80 | 30.20 |
| 回收率(%)  | 102   | 101   | 100.5 | 101   | 99.3  | 100.7 |

(6) 方法精密度试验。按分析方法操作, 对三个样品进行八次测定, 结果见表 5。

表 5 精密度试验(%)

| 试样 | 结果 | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | RSD  |
|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1  |    | 6.062 | 6.027 | 6.032 | 6.027 | 6.035 | 6.026 | 6.038 | 6.033 | 0.19 |
| 2  |    | 6.277 | 6.245 | 6.226 | 6.267 | 6.227 | 6.245 | 6.288 | 6.235 | 0.37 |
| 3  |    | 7.821 | 7.839 | 7.864 | 7.893 | 7.827 | 7.898 | 7.850 | 7.871 | 0.37 |

## 3 结论

(1) 对铜阳极泥中硒采用硫代硫酸钠容量法进行测定, 经试验证明, 该方法准确可靠, 相对标准偏差为 0.19%~0.37%, 回收率在 99.3%~102% 之间。

(2) 试验表明, 此法适用于铜阳极泥中硒的测定。

## 8 经验总结

在北方地区施工, 由于受冻融气候的影响, 施工停顿时间长达半年, 给特别是带有渡汛要求的水利工程施工带来极大的不利。对于土石坝填筑施工, 采用上述的保温防冻技术措施, 完全可抵御-25 的气温变化, 而受保护的原材料不受冻融影响。取材方便, 保温施工简单, 价格便宜, 为确保完成水利工程阶段的施工任务提供宝贵的施工时间。