

文章编号:1673-9981(2009)02-0150-03

用过氧化氢控制电解测定砷铜合金中的铜

岳伟, 游玉萍, 张小琴, 林义民

(广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510651)

摘要:采用电解重量法测定砷铜合金中的铜,可在砷铜合金电解液中加入适量的过氧化氢阻止砷(Ⅲ)在阴极上沉积.该法回收率为99.95%~102.2%,适合于砷铜合金中铜的精确测定.

关键词:砷铜合金; 过氧化氢; 电解重量法; 铜
中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A

砷铜合金(As₃₀, Cu₇₀)是一种重要的中间合金,它作为铜合金的添加剂,广泛用于生产冷凝铜管、加热器、电线电缆等.铜是砷铜合金的主量元素,准确测定它的含量对生产过程中的添加工艺非常重要.碘量法^[1]和电解重量法^[2]是测定高含量铜的常规分析方法.砷铜合金含砷高,采用碘量法测定铜时,滴定过程中砷会消耗大量的碘,使测定结果偏低,因此,试样的前处理中需挥发分离砷^[3].这样不仅操作繁琐,而且生成的砷化氢气体对人体和环境毒害大.砷铜合金含杂质元素少,可以采用电解重量法测定铜,但在铜的电解接近完全时,砷(Ⅲ)容易被还原析出单质而夹杂在铜的镀层中,造成测定结果偏高.通过实验发现:在电解液中加入过氧化氢,并控制合适的电解电流和电解时间,能有效阻止砷(Ⅲ)在阴极上的沉积,使铜的镀层致密、光亮.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

电解混合酸: $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 10 : 7 : 25$, H_2O_2 (30%), 以上试剂均为分析纯; 铜标准溶液(100 g/L): 用时稀释至 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mg/L.

44B型双联电解仪(上海雷磁仪器厂): 含铂阳极和铂阴极(360~400 孔/cm², D0.2~0.25 mm);

原子吸收分光光度计(沈阳第二仪器分析厂).

1.2 实验方法

准确称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g) 砷铜合金试样,置于 200 mL 烧杯中,吹少量水,加 35.0 mL 电解混合酸,盖上表面皿,待剧烈反应结束后,置于低温电炉上加热煮沸,使试样溶解完全,并赶走氮氧化物.然后取下冷却,用水吹洗杯壁并稀释至溶液体积约 150 mL,向溶液中加入 5.0 mL H_2O_2 ,用两块半片表面皿盖好烧杯,启动电源及搅拌器进行电解.调节电流密度为 2.0 A/dm²,电解约 30.0 min 后,调节电流密度为 1.0 A/dm²,再电解 30.0 min.在不切断电流的情况下,边提升电极边用水淋洗,然后切断电流取下电极,将其置于乙醇中浸渍片刻,取出,于 105 °C 烘干,冷却后称其质量.此质量减去空电极质量即得主量铜.淋洗液合并于电解液中,冷却后置于 500 mL 容量瓶定容,用原子吸收分光光度法测定残留的铜量,此铜量计入所测主量铜中即为砷铜合金的总铜量.

2 实验结果与讨论

2.1 电解酸的选择

采用恒电流电解法测定铜时,通常用硝酸或硫酸-硝酸混合酸溶样.选择硝酸溶样,有利于防止电

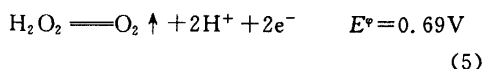
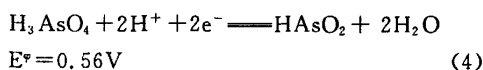
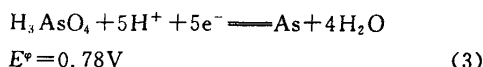
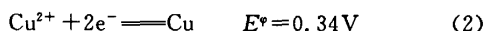
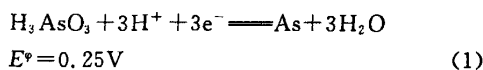
收稿日期:2008-06-30

作者简介:岳伟(1967-),女,河南新乡人,高级工程师,硕士.

解过程中砷的还原和干扰,但阴极铜的质量很差。选择硫酸-硝酸混合酸溶样,可使阴极铜镀层光亮、紧密、不易氧化,电解结果重现性好。因此,本实验选用硫酸-硝酸混合酸溶样。在铜电解过程中,电解液的酸度一般控制在1.0~1.7 mol/mL。如果酸度稍高,则有利于防止共存杂质的干扰;如果酸度稍低,则可使铜离子在阴极沉积快且完全。实验表明:对含杂质元素很少的砷铜合金,电解液的酸度控制在1.0 mol/mL时,电解效果最好。本实验中加入35.0 mL 电解混合酸,可使电解液的酸度达到1.0 mol/mL。

2.2 过氧化氢对电解的影响

电解过程中,砷(Ⅲ)、铜(Ⅱ)、砷(Ⅴ)、过氧化氢的电极反应及标准电极电位如下:



砷(Ⅲ)和铜(Ⅱ)的标准电极电位相近,电解过

程中难以将其分离。加入过氧化氢,一方面可将砷(Ⅲ)氧化为砷(Ⅴ),使砷(Ⅴ)的标准电极电位变为+0.78 V,从而达到分离砷和铜的目的;另一方面,铂电极的催化作用可促进过氧化氢在阳极分解,为初始电解提供所需的 O_2 ,同时, O_2 在阴极上还原,可使阴极电位控制在铜(Ⅱ)的还原电位,从而抑制砷在阴极上的沉积。本实验中加入5.0 mL 过氧化氢,可以消除砷的干扰。

2.3 电解电流及电解时间的影响

电解电流、电解时间对电解铜的质量有很大影响。电流越大,砷(Ⅲ)析出的速率越快,电解残液中的铜含量就越高,有时可达1%以上,导致测定结果误差大。在电解电流为2 A的条件下,电解30 min,电解液中铜的蓝色基本消失。此时将电解电流降至1 A,可有效防止砷(Ⅲ)析出,但是电解时间不宜过分延长,电解30 min即可结束电解。此时电解液中铜的质量分数一般可控制在0.1%以下,采用原子吸收分光光度法测定其铜量后计入主量铜中。

2.4 样品测定及加标回收率

按照以上方法,对砷铜合金样品中的铜进行了电解测定和加标回收实验,并与碘量法的测定结果进行对比,测定结果列于表1。

表1 样品中铜的分析结果及加标回收率

Table 1 Analytical results of copper in the sample and recoveries

碘量法测定值/mg	本法测定值/mg	加入标准量/mg	测得量/mg	回收率/%
	352.5	200	552.4	99.95
352.5 ¹⁾	352.8	100	453.2	100.4
	352.2	50	403.3	102.2

注:1)三次测定结果的平均值。

由表1可知,本方法的重现性较好,准确度高,其测定结果与常规的碘量法测定结果基本吻合,可用于砷铜合金中铜的精确测定。

3 结论

采用电解重量法测定砷铜合金中的铜,在砷铜电解液中加入适量的过氧化氢,可克服砷(Ⅲ)在阴极析出的难题,测定结果重现性好,准确度高,适合于砷铜合金中铜的精确测定。

参考文献:

- [1] 中国国家标准化委员会. GB/T5121. 2-1996 铜及铜合金化学分析方法磷量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [2] 中国国家标准化委员会. GB/T 3884. 1-2000 铜精矿化学分析方法铜量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [3] 江西有色冶金研究所. 钨矿石中钨及其伴生元素的分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1975:126.

Determination of the copper in copper-arsenic alloy by the electrolytic gravimetric method in control of hydrogen peroxide

YUE Wei, YOU Yu-ping, ZHANG Xiao-qin, LIN Yi-min

(Analytical and Testing Center, Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In this paper, copper in copper-arsenic alloy was determined by the electrolytic gravimetric method. The experimental results show that hydrogen peroxide added to the electrolyte could prevent As(III) from electrodepositing in cathode, thus copper between 99.95% and 102.2% being retrieved. The method is suitable for precise determination of copper in copper-arsenic alloy.

Key words: copper-arsenic alloy; hydrogen peroxide; electrolytic gravimetric method; copper