



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115078488 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(21) 申请号 202210570507.5

(22) 申请日 2022.05.24

(71) 申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市潮王路18号浙江工业大学

申请人 龙岩学院 紫金铜业有限公司

(72) 发明人 叶学杰 施梅勤 郎小玲 陈延进

曾国庆 李涛 陈荣海

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司 33201

专利代理师 黄美娟 朱思兰

(51) Int. Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/49 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,首先配置一系列含有不同浓度有机添加剂的标准溶液,然后使用计时电流法进行测量,重复三次,得到对应的电流平均值的绝对值,以有机添加剂的浓度为横坐标,以电流绝对值为纵坐标,绘制相应的标准曲线,得到对应的线性回归方程;然后针对不同待测电解液,测量其电流绝对值,根据相应的线性回归方程计算出待测电解液中有机添加剂的含量;本发明使用计时电流法,可以排除析氢反应的干扰,测试步骤简单,测量时间短,可以准确检测电解液中有机添加剂的含量,为铜电解精炼生产中有机添加剂的定量测试提供了一种便捷的手段。

1. 一种铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、电极预处理

以旋转圆盘铂电极作为工作电极,铂片电极为辅助电极,饱和Ag/AgCl电极为参比电极构成三电极体系,将三电极置于电解槽中,连接电化学工作站;往电解槽中加入硫酸水溶液,采用循环伏安法对电极进行预处理,记录所得伏安曲线,直到曲线和特征曲线基本重合,此时电极预处理完成,用去离子水冲洗干净备用;

S2、绘制标准曲线

以去离子水为溶剂配置基准标准溶液V,将有机添加剂加入基准标准溶液V中,改变加入有机添加剂的量,分别配置含有不同浓度有机添加剂的标准溶液V1、V2、V3、V4、V5,其中有机添加剂的浓度分别记为 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 ;

将标准溶液V1加入电解槽中,插入S1中预处理完成的工作电极,插入S1中的辅助电极和参比电极构成三电极体系,连接电化学工作站,设置旋转圆盘电极转速,设置计时电流法实验参数进行测试,测试过程中恒温25℃,重复三次,记录每次测试结束时的电流值,取三次测量的电流平均值的绝对值,记为 I_1 ;

分别更换标准溶液V2、V3、V4、V5,按照测量 I_1 的步骤分别测量对应的电流绝对值,记为 I_2 、 I_3 、 I_4 、 I_5 ;以有机添加剂的浓度作为横坐标,以对应的电流绝对值作为纵坐标,经线性拟合得到标准曲线;

S3、样品检测

将含有有机添加剂的待测电解液加入电解槽中,按照S2中的计时电流法进行测试,获得对应的电流平均值的绝对值 $I_{测}$,根据S2中标准曲线进行计算得到对应的有机添加剂浓度 $C_{测}$ 。

2. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S1中所述旋转圆盘铂电极的直径为3mm,所述铂片电极的面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 。

3. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S1中所述硫酸水溶液的浓度为 0.5mol/L 。

4. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S1中所述循环伏安法的参数设置为:电位窗口 $-0.17 \sim 1.4\text{V}$,扫描速度 100mV/s ,循环次数10圈。

5. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S1中伏安曲线与特征曲线基本重合的要求为:曲线上同时出现一对氢的吸附峰和一对氢的脱附峰。

6. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S2中所述基准标准溶液V的组成为:五水硫酸铜 187g/L 、硫酸 170g/L 。

7. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S2中所述有机添加剂为骨胶或硫脲,有机添加剂浓度范围为 $4 \sim 12\text{ppm}$ 。

8. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S2中所述旋转圆盘电极转速为 2000rpm 。

9. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S2中所述计时电流法实验参数设置为:初始电位为开路电位,低电位 $-0.15 \sim -0.2\text{V}$,高电位为开路电位,初始台阶为负,台阶数1,脉冲宽度 $30 \sim 60\text{s}$ 。

10. 如权利要求1所述的铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,其特征在于,S2中所述有机添加剂为骨胶时,标准溶液V1、V2、V3、V4、V5中有机添加剂的浓度 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 分别为4ppm、5ppm、6ppm、7ppm、8ppm,拟合的标准曲线的线性回归方程为 $y = -0.0027x + 0.0364$,线性相关系数 $R = 0.9984$;

所述有机添加剂为硫脲时,标准溶液V1、V2、V3、V4、V5中有机添加剂的浓度 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 分别为4ppm、6ppm、8ppm、10ppm、12ppm,拟合的标准曲线的线性回归方程为 $y = -0.001x + 0.0324$,线性相关系数 $R = 0.9991$ 。

一种铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铜电解精炼生产技术领域,具体涉及一种铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法。

背景技术

[0002] 在铜电解精炼生产过程中,为了确保获得的阴极铜结晶致密、平整光滑,需要往电解液中加入一定量的有机添加剂。目前,国内铜电解精炼行业常用的有机添加剂以骨胶和硫脲为主。

[0003] 铜的电解精炼本质上是铜在阳极溶出,随后在阴极还原的过程。大量的研究表明,不同的添加剂通过影响铜阴极还原过程来影响最终得到的阴极铜的品质。骨胶常作为抑制剂使用,有助于抑制结瘤,它会发生水解,生成带正电荷的骨胶离子,吸附在阴极表面铜沉积速度过快的区域,阻碍铜还原沉积。硫脲一般具有光亮效果,研究发现硫脲能与铜离子形成亚铜络合物,使得铜离子不能直接在阴极上还原,而是先从络合物中解析,然后才能在阴极上还原析出,这同样起到了阻碍铜还原沉积的作用。总的来说,骨胶和硫脲的加入都能影响铜离子在阴极的还原过程,且对获得结晶致密、平整光滑的阴极铜表面具有至关重要的作用。

[0004] 然而,由于工艺条件或者生产需求等因素限制,需要不定时的调整有机添加剂的加入量,保持添加剂的含量在合适的范围内,若调整不及时,可能会导致阴极铜质量迅速恶化,增大生产成本。另外,由于有机添加剂在酸性电解液中存在不稳定易发生水解的特点,不能通过常规的化学手段进行定量分析,工程师通常根据经验进行分析判断添加剂的多少,这种方法存在严重的滞后性,难以及时调整添加剂的加入量,且电解初期添加剂不足和过量时的症状较为接近,容易判断错误。因此,开发一种能迅速、有效的确定有机添加剂浓度的方法具有重要意义。

[0005] 目前,国内外对于有机添加剂的定量分析方法已经有一些研究成果。专利US4834842中公开了一种方法,该方法利用可移动的金属导线作为阴阳极,通过恒电流法测量阴极过电位,能够确定动物胶或合成胶的浓度。该方法中,在给定电流下进行铜的沉积,根据“胶浓度-阴极过电位”的相关性,通过测量过电位来监控电解液中的动物胶或合成胶的浓度。但是该方法在给定电流下进行铜沉积时,由于析氢反应的存在,会造成过电位的波动,造成测试的误差。专利CN112798674A利用循环伏安法,先在负向扫描过程中进行铜沉积,然后进行正向扫描,并对扫描产生的氧化峰面积进行积分,建立“氧化峰面积-明胶浓度”之间对应关系,通过测量氧化峰面积监控溶液中明胶浓度。但是该方法不能直接读取氧化峰的数据,需要对氧化峰面积进行积分,步骤繁琐,且在求取积分面积时,受人为设定基线的影响较大,尤其是当基线不平时所得峰面积会存在很大误差。因此,设计一种操作简单、能够快速准确地定量分析铜电解精炼中有机添加剂的方法是非常有意义的。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,以解决铜电解生产中添加剂用量难以及时、准确控制的问题。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种铜电解精炼中有机添加剂的定量分析方法,包括如下步骤:

[0009] S1、电极预处理

[0010] 以旋转圆盘铂电极作为工作电极,铂片电极为辅助电极,饱和Ag/AgCl电极为参比电极构成三电极体系,将三电极置于电解槽中,连接电化学工作站;往电解槽中加入硫酸水溶液,采用循环伏安法对电极进行预处理,记录所得伏安曲线,直到曲线和特征曲线基本重合,此时电极预处理完成,用去离子水冲洗干净备用;

[0011] 所述旋转圆盘铂电极的直径为3mm,所述铂片电极的面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$;

[0012] 所述硫酸水溶液的浓度为 0.5mol/L ;

[0013] 所述循环伏安法的参数设置为:电位窗口 $-0.17 \sim 1.4\text{V}$,扫描速度 100mV/s ,循环次数10圈;

[0014] 所述特征曲线如图1所示,伏安曲线与特征曲线基本重合的要求为:曲线上同时出现一对氢的吸附峰和一对氢的脱附峰;

[0015] S2、绘制标准曲线

[0016] 以去离子水为溶剂配置基准标准溶液V,将有机添加剂加入基准标准溶液V中,改变加入有机添加剂的量,分别配置含有不同浓度有机添加剂的标准溶液V1、V2、V3、V4、V5,其中有机添加剂的浓度分别记为 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 ;

[0017] 将标准溶液V1加入电解槽中,插入S1中预处理完成的工作电极,插入S1中的辅助电极和参比电极构成三电极体系,连接电化学工作站,设置旋转圆盘电极转速,设置计时电流法实验参数进行测试,测试过程中恒温 25°C ,重复三次,记录每次测试结束时的电流值,取三次测量的电流平均值的绝对值,记为 I_1 ;

[0018] 分别更换标准溶液V2、V3、V4、V5,按照测量 I_1 的步骤分别测量对应的电流绝对值,记为 I_2 、 I_3 、 I_4 、 I_5 ;以有机添加剂的浓度(C_n , $n=1 \sim 5$)作为横坐标,以对应的电流绝对值(I_n , $n=1 \sim 5$)作为纵坐标,经线性拟合得到标准曲线;

[0019] 所述基准标准溶液V的组成为:五水硫酸铜 187g/L 、硫酸 170g/L ;

[0020] 所述有机添加剂为骨胶或硫脲;

[0021] 所述有机添加剂浓度范围为 $4 \sim 12\text{ppm}$;

[0022] 所述旋转圆盘电极转速为 2000rpm ;

[0023] 所述计时电流法实验参数设置为:初始电位为开路电位,低电位 $-0.15 \sim -0.2\text{V}$,高电位为开路电位,初始台阶为负,台阶数1,脉冲宽度 $30 \sim 60\text{s}$;

[0024] 具体优选的:

[0025] 所述有机添加剂为骨胶时,标准溶液V1、V2、V3、V4、V5中有机添加剂的浓度 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 分别为 4ppm 、 5ppm 、 6ppm 、 7ppm 、 8ppm ,其余组分与基准标准溶液V中成分相同,拟合的标准曲线的线性回归方程为 $y = -0.0027x + 0.0364$,线性相关系数 $R = 0.9984$;

[0026] 所述有机添加剂为硫脲时,标准溶液V1、V2、V3、V4、V5中有机添加剂的浓度 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 分别为 4ppm 、 6ppm 、 8ppm 、 10ppm 、 12ppm ,其余组分与基准标准溶液V中成分相同,拟

合的标准曲线的线性回归方程为 $y = -0.001x + 0.0324$,线性相关系数 $R = 0.9991$;

[0027] S3、样品检测

[0028] 将含有有机添加剂的待测电解液加入电解槽中,按照S2中的计时电流法进行测试,获得对应的电流平均值的绝对值 $I_{测}$,根据S2中标准曲线进行计算得到对应的有机添加剂浓度 $C_{测}$ 。

[0029] 本发明的有益效果:

[0030] 利用计时电流法,可以有效排除水溶液体系中阴极过程析氢反应的干扰,准确测量电解液中有有机添加剂的浓度;电流值可以直接从测试结果中读出,不需要繁复的数据处理,测试步骤简单;测量时间短,测试步骤不超过60秒,可以准确检测电解液中有有机添加剂的含量。本发明为铜电解精炼生产中有有机添加剂的定量测试提供了一种便捷的手段。

附图说明

[0031] 图1是电极预处理的特征曲线。

[0032] 图2是骨胶的计时电流曲线。

[0033] 图3是骨胶的电流绝对值与其浓度的标准曲线。

[0034] 图4是硫脲的计时电流曲线。

[0035] 图5是硫脲的电流绝对值与其浓度的标准曲线。

具体实施方式

[0036] 为了更好的理解本发明,下面通过具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0037] 实施例1

[0038] (1) 电极预处理

[0039] 以直径3mm的旋转圆盘铂电极作为工作电极,面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 铂片电极为辅助电极,饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极构成三电极体系,将三电极置于电解槽中,连接电化学工作站。往电解槽中加入 0.5mol/L 硫酸水溶液,采用循环伏安法对电极进行预处理,参数设置为:电位窗口 $-0.17 \sim 1.4\text{V}$,扫描速度 100mV/s ,循环次数10圈。待测试曲线和特征曲线上同时出现一对氢的吸附峰和一对氢的脱附峰,预处理结束,将工作电极用去离子水冲洗干净备用。

[0040] (2) 绘制标准曲线

[0041] 以去离子水为溶剂配置基准标准溶液V,具体组成为:五水硫酸铜 187g/L 、硫酸 170g/L 。将有机添加剂骨胶加入基准标准溶液V中,分别配置含有不同浓度骨胶的标准溶液V1、V2、V3、V4、V5,其中骨胶的浓度分别为 4ppm 、 5ppm 、 6ppm 、 7ppm 、 8ppm ,分别记为 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 。

[0042] 将标准溶液V1加入电解槽中,插入预处理完成的工作电极,插入 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 铂片电极为辅助电极,插入饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极构成三电极体系,连接辰华CHI660C电化学工作站,设置旋转圆盘电极转速为 2000rpm ,设置计时电流法实验参数进行测试,参数设置为:初始电位为开路电位,低电位 -0.2V ,高电位为开路电位,初始台阶为负,台阶数1,脉冲宽度 60s 。测试过程中恒温 25°C ,重复三次,记录每次测试结束时的电流值,取三次测量的

电流平均值的绝对值,记为 I_1 。

[0043] 分别更换标准溶液V2、V3、V4、V5,按照测量 I_1 的步骤分别测量对应的电流绝对值,记为 I_2 、 I_3 、 I_4 、 I_5 ;以骨胶的浓度(C_n , $n=1\sim 5$)作为横坐标,以对应的电流绝对值(I_n , $n=1\sim 5$)作为纵坐标,经线性拟合得到标准曲线;拟合的标准曲线的线性回归方程为 $y=-0.0027x+0.0364$,线性相关系数 $R=0.9984$ 。

[0044] (3) 样品检测

[0045] 取两份基准标准溶液V,在其中分别加入5.5ppm和7.5ppm骨胶,配置为待测溶液,记为N1和N2。按照测量 I_1 的步骤测量N1和N2对应的电流绝对值,记为 I_{N1} 和 I_{N2} 。根据标准曲线的线性回归方程 $y=-0.0027x+0.0364$ 计算待测溶液中骨胶浓度,N1中测试所得骨胶浓度 $C_{测1}$ 为5.58ppm,相对误差1.4%;N2中测试所得骨胶浓度 $C_{测2}$ 为7.32ppm,相对误差2.4%。

[0046] (2) 实施例2

[0047] 本实施例与实施例1的不同之处在于,有机添加剂为硫脲,标准溶液V1、V2、V3、V4、V5中硫脲的浓度分别为4ppm、6ppm、8ppm、10ppm、12ppm,样品检测中待测溶液N1和N2中硫脲浓度分别为5ppm和9ppm。其余步骤与实施例1中相同。拟合的标准曲线的线性回归方程为 $y=-0.001x+0.0324$,线性相关系数 $R=0.9991$ 。根据标准曲线的线性回归方程 $y=-0.001x+0.0324$ 计算待测溶液中硫脲浓度,N1中测试所得硫脲浓度 $C_{测1}$ 为4.9ppm,相对误差2.0%;N2中测试所得硫脲浓度 $C_{测2}$ 为8.73ppm,相对误差3.0%。

[0048] (3) 实施例3

[0049] 本实施例与实施例1的不同之处在于,计时电流法实验参数设置为:初始电位为开路电位,低电位-0.15V,高电位为开路电位,初始台阶为负,台阶数1,脉冲宽度30s。其余步骤与实施例1中相同。拟合的标准曲线的线性回归方程为 $y=-0.0026x+0.0286$,线性相关系数 $R=0.9993$ 。根据标准曲线的线性回归方程 $y=-0.0026x+0.0286$ 计算待测溶液中骨胶浓度,N1中测试所得骨胶浓度 $C_{测1}$ 为5.37ppm,相对误差2.3%;N2中测试所得骨胶浓度 $C_{测2}$ 为7.41ppm,相对误差1.2%。

[0050] (4) 实施例4

[0051] 本实施例与实施例1的不同之处在于,有机添加剂为硫脲,标准溶液V1、V2、V3、V4、中硫脲的浓度分别为4ppm、6ppm、8ppm、10ppm;计时电流法实验参数设置为:初始电位为开路电位,低电位-0.15V,高电位为开路电位,初始台阶为负,台阶数1,脉冲宽度30s;样品检测中待测溶液N1和N2中硫脲浓度分别为5ppm和9ppm。其余步骤与实施例1中相同。拟合的标准曲线的线性回归方程为 $y=-0.001x+0.0222$,线性相关系数 $R=0.9990$ 。根据标准曲线的线性回归方程 $y=-0.001x+0.0222$ 计算待测溶液中硫脲浓度,N1中测试所得硫脲浓度 $C_{测1}$ 为5.04ppm,相对误差0.8%;N2中测试所得硫脲浓度 $C_{测2}$ 为9.1pm,相对误差1.1%。

[0052] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用于限制本发明,凡是依据本发明的技术实质对上述实施例进行的任何修改、等同变化和修饰等,均应包含在本发明的保护范围之类。

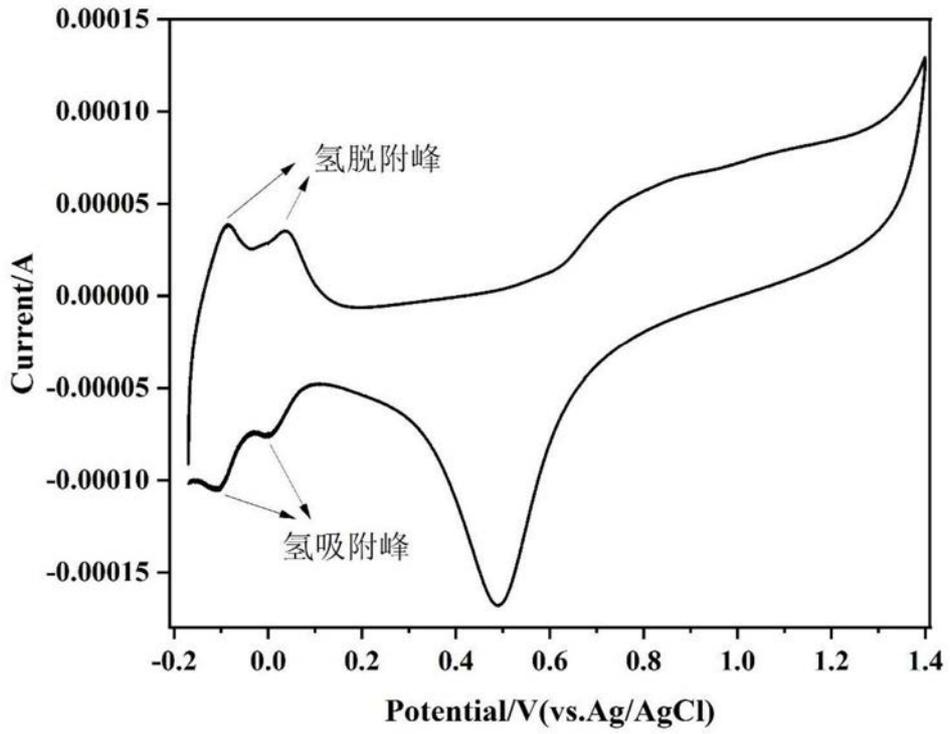


图1

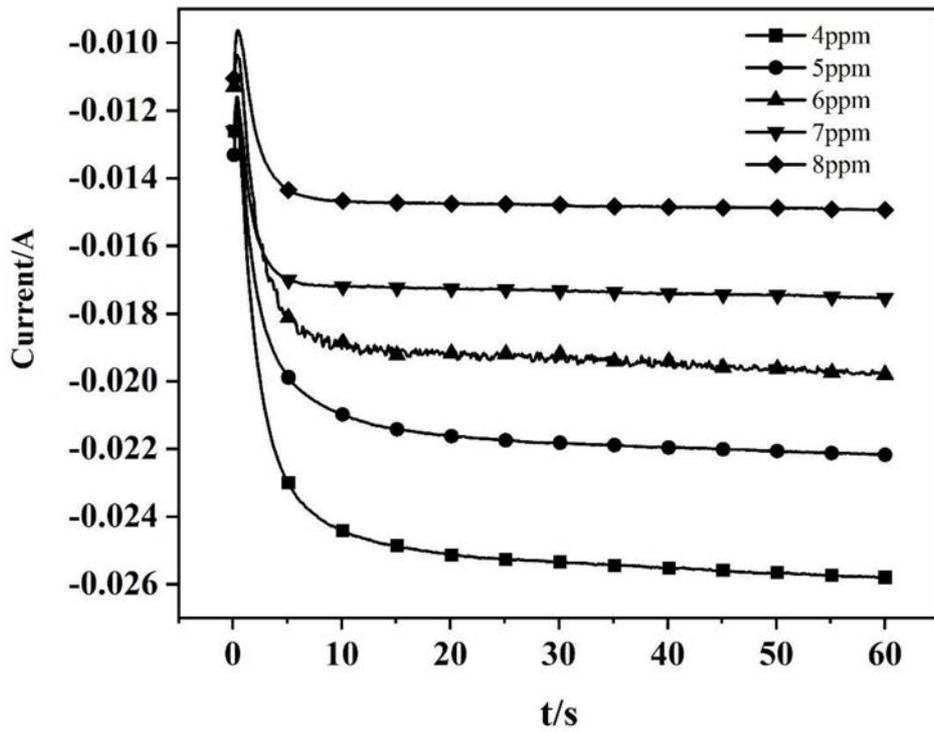


图2

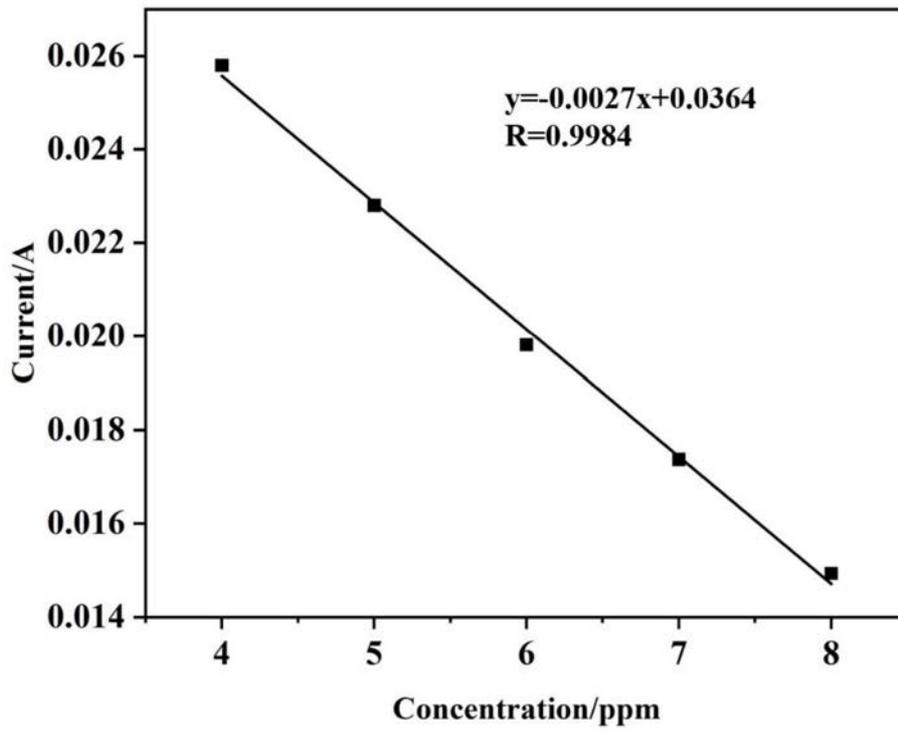


图3

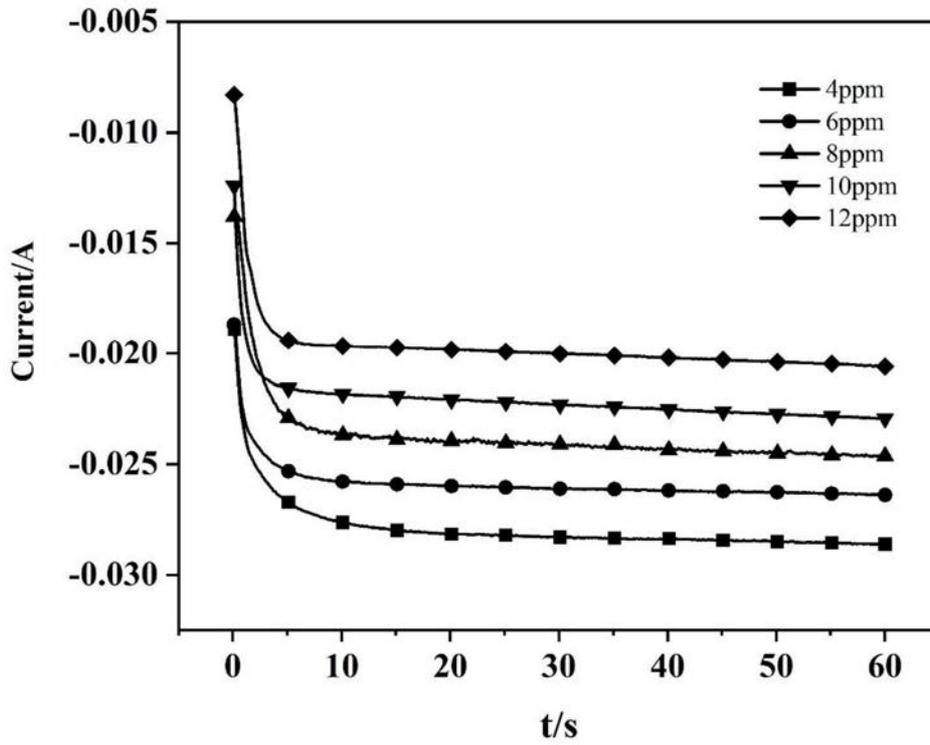


图4

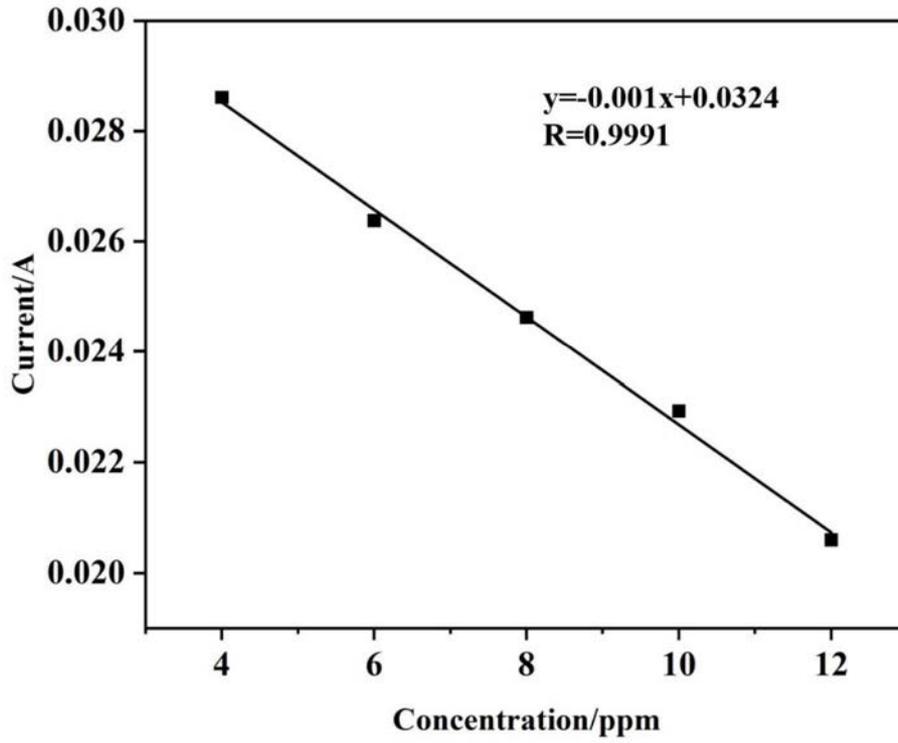


图5