

文章编号: 0254-5357(2015)06-0672-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.011

自动电位滴定技术精确测定铜矿石中高含量铜的方法研究

赵怀颖¹, 吕庆斌², 巩爱华¹, 孙红宾¹, 马新荣¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京市计量检测科学研究院, 北京 100029)

摘要: 铜矿石中百分含量铜的分析通常采用手动目视滴定法, 该方法借助化学指示剂判定终点, 存在终点判断和人为操作等误差, 精密度、可靠性相对较差。基于此, 本文建立了精确测定铜矿石中高含量铜的分析方法, 采用智能型自动电位滴定仪自动判定终点, 高分辨加液器精确控制硫代硫酸钠标准溶液加入量至 0.001 mL, 并且通过加大碘化钾用量使得滴定中产生的碘化亚铜被高浓度的 I^- 溶解, 消除对碘的吸附影响。本法应用于铜含量为 24.2% ~ 59.09% 的铜精矿、黄铜矿、铅黄铜国家标准物质分析, 相对标准偏差 (RSD, $n=10$) < 0.3%, 极差仅为 0.13%、0.21%、0.29%, 优于手动目视滴定法。本法提高了铜矿石分析的自动化程度, 适用于精确测定铜含量大于 0.5% 尤其是 10% 以上的铜矿石。

关键词: 铜矿石; 铜; 硫代硫酸钠标准溶液; 自动电位滴定法

中图分类号: O614.121; O655.2

文献标识码: B

当前我国对铜的需求不断增加, 而矿产开采中对于矿物质的准确测定十分重要, 关系到矿产的价值以及开采利用。铜含量分析技术发展的趋势之一就是: 力求提高分析方法的准确度、灵敏度和分析速度, 对传统化学分析方法进行改进, 利用新的化学原理等^[1-2]。目前, 常用的铜含量分析技术有原子吸收光谱法 (AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和容量法。AAS 法测定铜的范围为 0.001% ~ 5%, ICP-OES 法多用于测定中低含量铜 (0.05% ~ 10%)^[3], 而高含量铜往往采用容量法^[4-6]。容量法适用于测定铜含量大于 0.5% 的铜矿石, 尤其适用于 10% 以上铜含量的测定。目前实验室容量分析多采用手动滴定法, 借助化学指示剂来判定终点, 对分析人员的素质要求较高, 需在终点的判断上有丰富经验, 在读数、滴定、记录、计算等步骤中不产生“过失误差”^[7]。再者, 矿石品质的不同会造成样品溶液基体千差万别, 尤其当基体溶液颜色与滴定终点颜色相近时, 终点难以判断, 精密度和可靠性相对较差。因此, 有必要寻求一种更准确的测定矿石中高含量铜的分析方法, 而自动电位滴定技术就可以满足这一需求。

电位滴定是根据滴定过程中指示电极电位的突跃确定滴定终点的电容量分析方法, 智能型自动电位

滴定仪具有仪器设备简单、自动化程度高、准确度好等优点, 近年来其研究热点主要集中在两个方面: 一是生命科学和食品科学研究^[8-10]; 另一是利用电位滴定对电极反应实时跟踪和数字计算的特点, 用于电化学反应、晶体表面特性以及常数等研究^[11-13]。虽然电位滴定技术在国外鲜有应用于矿石矿物分析, 但在我国愈来愈受到广大分析工作者的关注, 新方法新技术的研究常有报道^[14-19]。

本文主要以铜矿石标准物质 GBW07166 (铜精矿)、GBW07268 (黄铜矿)、GBW(E)020015 (铅黄铜) 为研究对象, 借鉴手动滴定分析碘氟法、碘量法的样品分解优势, 结合电位滴定技术特点, 建立了采用硫代硫酸钠标准溶液, 自动电位滴定精确测定铜矿石中高含量铜的分析方法, 通过优化实验条件 (试样分解方法、试剂加入量及加入时间、反应体积及温度等) 获得了明显的、稳定的电位突跃终点, 并对存在的干扰进行研究, 最大程度地保证了方法的重复性和稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器

Titroline alpha plus 全自动多功能滴定仪 (德国

收稿日期: 2014-06-13; 修回日期: 2015-09-08; 接受日期: 2015-10-26

基金项目: 中国地质大调查项目 (12120113014300)

作者简介: 赵怀颖, 高级工程师, 主要从事岩石、矿物化学分析测试方法研究工作。E-mail: rainnowying@gmail.com。

Schott 公司),指示电极为 Pt6280 电极,参比电极为 B2920 + 电极。

磁力搅拌仪。

1.2 主要试剂

除特别注明外试剂均为分析纯,水为新鲜去离子水。

淀粉溶液(5 g/L):指示剂。

硫酸高铁铵溶液(100 g/L)。

乙酸铵溶液(500 g/L):用于调节溶液的 pH 值。

氟化铵溶液(250 g/L):与铁(Ⅲ)形成稳定的配合物,从而消除铁的干扰。

碘化钾溶液(500 g/L):与铜(Ⅱ)作用生成碘化亚铜和碘,定量析出的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

硫氰酸钾溶液(250 g/L)。

硫代硫酸钠标准溶液:称取 6.20 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于 1000 mL 新煮沸冷却的去离子水中。为使溶液稳定,加入 0.5 ~ 1.0 mL 三氯甲烷和 0.1 g 碳酸钠,移入有塞棕色试剂瓶中保存,放置一周后标定。

1.3 硫代硫酸钠标准溶液的标定

(1)手动目视滴定标定:移取 25.00 mL 铜标准溶液(1.00 mg/mL)置于 100 mL 烧杯中,加入数滴硫酸高铁铵溶液,滴加乙酸铵溶液至乙酸铁红色出现,加入氟化铵溶液至乙酸铁红色消失并过量 2 mL,加入碘化钾溶液 2 mL,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加入淀粉溶液 1 mL 及硫氰酸钾溶液 2 mL,继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。

(2)自动电位滴定标定:移取 25.00 mL 铜标准溶液(1.00 mg/mL)置于 100 mL 烧杯中,加入数滴硫酸高铁铵溶液,滴加乙酸铵溶液至乙酸铁红色出现,加入氟化铵溶液至乙酸铁红色消失并过量 2 mL,加入碘化钾溶液 5 mL,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至电位突跃为终点。

1.4 实验步骤

称取 0.1 ~ 0.5 g 烘干试样(精确至 0.0001 g,称样量视铜含量而定)于 100 mL 烧杯中,用水润湿,加 10 mL 盐酸,加盖表面皿,置于电热板上加热数分钟分解试样,取下稍冷,加 5 mL 硝酸,继续加热使试样完全分解(如分解不完全,可补加盐酸 5 mL、硝酸 3 mL)。加 50% 硫酸 5 mL,继续蒸发至冒白烟并保持 5 min。冷却,用水冲洗烧杯壁,再加热冒白烟 5 min,取下冷却。加水 20 mL 并加热使铜盐溶解,用乙酸铵溶液中和至乙酸铁红色出现并过量

0.5 mL(样品中铁含量不高时可适当补加数滴硫酸亚铁铵溶液),以下步骤同自动电位滴定标定过程。

2 结果与讨论

2.1 试样分解方法

本方法先用盐酸处理,分解试样中的氧化矿物,同时使硫、砷等元素逸出,然后加硝酸分解硫化矿物,若发现有残存不溶物,加氢氟酸或氟化铵处理。对于硫、砷及碳含量高的试样,先将试样在 500 ~ 550℃ 灼烧后,再加酸分解,避免大量硫的析出。

2.2 硫代硫酸钠标准溶液标定方式的比较

两位实验员分别采用手动目视滴定和自动电位滴定对同一瓶硫代硫酸钠标准溶液进行 4 次重复标定,按 GB/T 601—2002《化学试剂标准滴定溶液制备》的要求计算单人极差和双人极差,结果见表 1。由于手动滴定受制于人眼对颜色变化的敏感程度,其测定结果在很大程度上依赖于操作者的技术水平和实践经验,此外还存在对滴定速度的把握和读数的误差,单人极差超过了国标要求的 0.15%,双人极差更是达到 0.61%,超过国标要求的 0.18%。而自动电位滴定法由仪器自动控制滴定速度和溶液加入量,自行判断终点并进行记录,较大程度地避免了人为因素的影响,无论是单人极差还是双人极差都很容易满足国标中对标准溶液标定的要求,而且测定重复性得到了有效保障。

表 1 手动目视滴定和自动电位滴定标定结果

Table 1 Analytical results of calibration by manual visual titration and automatic potentiometric titration

滴定方式	实验员	铜含量 (mg)	4 次测定消耗 的标准溶液 (mL)	4 次测定的 滴定度 (mg/mL)	单人极差 (%)	双人极差 (%)
手动 目视 滴定	1	25.00	13.20	1.8939	0.38	0.61
			13.18	1.8968		
			13.20	1.8939		
			13.15	1.9011		
			13.16	1.8997		
	2	25.00	13.12	1.9055	0.30	
			13.14	1.9026		
			13.13	1.904		
			13.262	1.8851		
			13.265	1.8847		
自动 电位 滴定	1	25.00	13.257	1.8858	0.10	0.10
			13.270	1.8839		
			13.258	1.8857		
			13.269	1.8841		
	2	25.00	13.269	1.8841	0.08	
			13.269	1.8841		
			13.264	1.8848		
			13.264	1.8848		

2.3 硫氰酸钾加入时间的确定

碘氟法测定铜时,滴定过程中产生的碘化亚铜沉淀会吸附碘,使测定结果偏低,因此除了加入碘化钾,还会在接近滴定终点时加入硫氰酸钾,使碘化亚铜转变为溶解度更小的硫氰化亚铜,从而消除其对碘的吸附,而且硫氰酸钾的加入在碘化钾用量不足时可改善电位突跃。但硫氰酸钾不宜过早加入,否则 Cu^{2+} 会与 SCN^- 反应生成 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$,使测定结果偏低,所以硫氰酸钾只能在接近滴定终点时加入。而样品中铜含量高低不同,消耗硫代硫酸钠标准溶液量也不同,硫氰酸钾的加入时间不易控制。

实验分取 4 份铜标准溶液,加入碘化钾溶液 2 mL,分别在自动电位滴定消耗不同量的硫代硫酸钠标准溶液时,补加硫氰酸钾溶液,测定结果见表 2。可见如果硫氰酸钾的加入时间控制不当,会使标定的精密度降低,测定结果的重复性和稳定性得不到保障。

表 2 硫氰酸钾加入时间对标定结果的影响

Table 2 Effect of apotassium thiocyanate added time on calibration

铜含量 (mg)	硫代硫酸钠 消耗量(mL)	消耗标准溶液 (mL)	铜的标定结果 (mg/mL)	单人极差 (%)
25.00	0.00	12.685	1.9708	0.86
25.00	3.00	12.757	1.9597	
25.00	5.00	12.795	1.9539	
25.00	9.00	12.917	1.9354	

2.4 碘化钾溶液的用量

实验中发现,当向 Cu^{2+} 试液中加入足够量的碘化钾时,碘化亚铜沉淀会被高浓度的 I^- 溶解。土黄色悬浊液转变成红棕色溶液,所发生的反应为:
 $\text{CuI} + \text{I}^- \rightarrow \text{CuI}_2^-$,这时用硫代硫酸钠标准溶液滴定,不需硫氰酸钾来消除因碘化亚铜沉淀吸附碘而产生的误差。

实验分取 25.00 mg 铜标准溶液,不加硫氰酸钾溶液,分别加入 2、5、10 mL 碘化钾溶液进行滴定,实验发现只加入 2 mL 碘化钾溶液时,无明显的电位突跃终点,如图 1a 所示。加入 5 mL 和 10 mL 碘化钾溶液时均能获得如图 1b 所示的明显的电位突跃终点,滴定结果分别为 13.259 mL 和 13.249 mL,并无明显区别,所以初步选择碘化钾溶液的加入量为 5 mL。

另称取铜含量在 1.15% ~ 59.09% 范围的各类铜矿石国家标准物质进行验证,在样品溶液中加入碘化钾溶液 5 mL,均能得到类似图 1b 的滴定曲线,

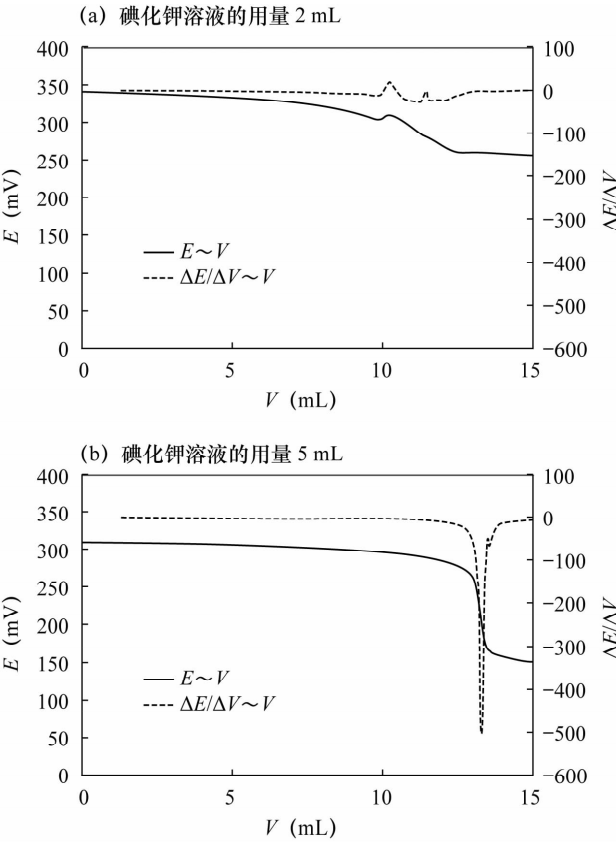


图 1 加入不同体积碘化钾溶液的滴定曲线

Fig. 1 The titration curves with different volume of potassium iodide solution

而且测定结果准确度均较好(见表 3),所以最终确定加入 5 mL 碘化钾溶液直接滴定。

表 3 加入 5 mL 碘化钾溶液时标准物质分析结果

Table 3 Analytical results of standard substances with 5 mL potassium iodide solution

标准物质 编号	矿物 名称	称样量 (g)	滴定读数 (mL)	铜含量(%)	
				标准值	测定值
GBW07233	铜矿石	0.4456	2.765	1.15	1.17
GBW07169	铜矿石	0.5229	15.504	5.49	5.59
GBW07170	铜矿石	0.4107	27.985	12.59	12.84
GBW07166	铜精矿	0.1642	21.376	24.2	24.54
GBW07268	黄铜矿	0.2121	37.676	33.30	33.48
GBW(E)020015	铅黄铜	0.07395	23.230	59.09	59.21

2.5 滴定体积和温度

本方法的反应物浓度对反应速度有较大影响,增加溶液体积就降低了 Cu^{2+} 和 I^- 的浓度,会使反应速率变慢,滴定终点的电位突跃降低。因此,应控制滴定开始体积在 30 ~ 40 mL 之间为宜。另外,为了防止 I^- 被氧化,在加碘化钾溶液前,溶液需冷却至室温。

2.6 方法正确度和精密度

采用国家标准物质 GBW07166、GBW07268 和 GBW(E)020015(铜含量范围 24.2% ~ 59.09%)验证本研究建立的硫代硫酸钠自动电位滴定法,并与传统手动目视滴定的正确度和精密度进行比较。

分别采用两种方法对 3 个标准物质独立分析测定 10 次,其中,手动目视分析前处理同本方法,滴定过程同手动目视滴定标定步骤,分析结果见表 4。手动目视滴定和自动电位滴定测定结果相对误差均较小,正确度较好,但是自动电位滴定的精密度要优于手动目视滴定,3 个标样测定的相对标准偏差(RSD) < 0.3% (n = 10), 10 次测定结果的极差(最大值与最小值之差)分别为 0.13%、0.21%、0.29%,远小于手动目视滴定的 0.58%、0.52% 和 0.78%,尤其是对于高含量铜样品的测定,极大地避免了人为操作误差,更好地保证了测定的重复性和稳定性。

表 4 铜矿石国家标准物质测定结果

Table 4 Analytical results of Cu in copper ore national standard reference materials

标准物质 编号	矿物名称	测定方式	铜含量(%)		相对误差 (%)	RSD (%)	极差 (%)
			测定平均值	标准值			
GBW07166	铜精矿	手动目视滴定	24.26	24.2	0.26	0.8	0.58
		自动电位滴定	24.28		0.34	0.2	0.13
GBW07268	黄铜矿	手动目视滴定	33.33	33.30	0.09	0.6	0.52
		自动电位滴定	33.29		-0.04	0.2	0.21
GBW(E)020015	铅黄铜	手动目视滴定	59.06	59.09	-0.05	0.4	0.78
		自动电位滴定	59.06		-0.04	0.2	0.29

3 结论

采用智能型自动电位滴定仪,硫代硫酸钠标准溶液作滴定液,建立了自动电位滴定准确测定铜矿石中高含量铜的分析方法。本方法适用于铜含量大于 0.5% 尤其是 10% 以上铜矿石的测定,并且在一定程度上降低了钼的干扰,适用于复杂基体样品的直接分析测定。

通过与传统手动目视滴定对比试验表明,本方法不仅使得硫代硫酸钠标准溶液的标定可轻易满足国家标准 GB/T 601—2002 中对极差的要求,而且分析铜含量 24.2% ~ 59.09% 的铜矿石国家标准物质,10 次测定结果的相对标准偏差(RSD) < 0.3%,极差小于手动目视滴定,还克服了手动滴定由于对颜色敏锐程度把握不同导致的目视终点误差以及滴定速度、搅拌速度、读数等不同造成的人为操作误差,提高了矿石中高含量铜分析的客观性、稳定性以及自动化程度,为矿石的开采和利用提供了更加可靠的依据。

2.7 干扰离子的研究

准确移取 25.00 mg 铜标准溶液,加入常见的铅、镍、钼、钒等干扰离子,测定铜的回收率。实验发现,铅和镍不干扰铜的测定;大于 100 mg 的钼才对测定有影响,而目视滴定大于 40 mg 的钼,即产生钼蓝影响终点观察,需预先灼烧除去大部分钼后再进行测定。V(V)能氧化碘化钾析出游离碘,严重干扰测定,当 V(V)含量大于 0.4 mg 时,铜的回收率大于 102%。As(III)、Sb(III)可将碘还原而使结果偏低,当 As(III)含量大于 0.2 mg, Sb(III)含量大于 0.4 mg 时,铜的回收率小于 98%。只有在 As(III)、Sb(III)分别氧化为 As(V)、Sb(V)后,在酸度较低的情况下方可进行滴定,可在试样溶液中加入高锰酸钾溶液至出现稳定的紫红色,将 As(III)、Sb(III)氧化至 As(V)、Sb(V),然后滴加硫酸亚铁铵溶液至粉红色刚褪去为止,除去过剩的高锰酸钾。

4 参考文献

[1] 王登红,屈文俊.当前地质找矿工作的某些新动向与岩矿测试的新贡献[J].岩矿测试,2013,32(4):532-537.

Wang D H, Qu W J. Some New Trends of the Present Geological-Exploration Work and the New Contribution of Rock and Mineral Analysis Work[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 532-537.

[2] 郝晓晴,安海忠,刘晓佳,等.主要矿产品国际贸易分析[J].资源与产业,2013,15(6):35-43.

Hao X Q, An H Z, Liu X J, et al. Analysis on Main Mineral Products in International Trade[J]. Resources & Industries, 2013, 15(6): 35-43.

[3] 温宏利,马生凤,马新荣,等.王水溶样-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铁铜铅锌硫化物矿石中 8 个元素[J].岩矿测试,2011,30(5):566-571.

Wen H L, Ma S F, Ma X R, et al. Simultaneous Determination of 8 Elemental Components of Fe, Cu, Zn and Pb in Sulfide Ores by ICP-AES with Aqua Regia

- Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 566–571.
- [4] 肖玉萍, 张旭, 曹宏杰. 碘量法测定铜精矿中的铜[J]. 光谱实验室, 2011, 28(5): 2317–2319.
Xiao Y P, Zhang X, Cao H J. Determination of Copper Concentrate by Iodometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(5): 2317–2319.
- [5] 李风, 席永婷. 碘量法测定铜矿石中铜方法的改进[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 77–78.
Li F, Xi Y T. Improvement on the Iodometric Method for Determination of Copper in Copper Ores [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 77–78.
- [6] 刘美东, 丁仕兵, 周忠信, 等. 碘量法测定铜精矿中铜含量的空白试验探讨[J]. 冶金分析, 2011, 31(12): 67–70.
Liu M D, Ding S B, Zhou Z X, et al. Discussion on Blank Test in the Determination of Copper in Copper Concentrates by Iodometric Method [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(12): 67–70.
- [7] 王青丽. 碘量法滴定铜终点返色现象分析与消除对策[J]. 湿法冶金, 2012, 31(3): 197–198.
Wang Q L. Cause Analysis and Eliminating Measures of Abnormal Allochromasia in Measuring Copper by Iodometry [J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(3): 197–198.
- [8] Duan D X, Donner E, Liu Q, et al. Potentiometric Titration for Determination of Amylose Content of Starch—A Comparison with Colorimetric Method [J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 1142–1145.
- [9] Seders L A, Fein J B. Proton Binding of Bacterial Exudates Determined through Potentiometric Titrations [J]. Chemical Geology, 2011, 285(1–4): 115–123.
- [10] Kong X P. Simultaneous Determination of Degree of Deacetylation, Degree of Substitution and Distribution Fraction of —COONa in Carboxymethyl Chitosan by Potentiometric Titration [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(1): 336–341.
- [11] Meloun M. Determination of the Thermodynamic Dissociation Constant of Capecitabine Using Spectrophotometric and Potentiometric Titration Data [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2011, 43(6): 930–937.
- [12] Chatman S, Zarzycki P. Effect of Surface Site Interactions on Potentiometric Titration of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Crystal Faces [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 391: 125–134.
- [13] Chvedov D, Ostap S, Le T. Surface Properties of Red Mud Particles from Potentiometric Titration [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 182(1–3): 131–141.
- [14] 马德起, 谷松海, 张国胜, 等. 自动电位滴定测定锰矿石中锰的方法研究[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 595–599.
Ma D Q, Gu S H, Zhang G S, et al. Determination of Total Manganese Ores with an Automatic Potentiometric Titration Method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 595–599.
- [15] 李莉, 郑璇, 赵彬, 等. 自动电位滴定仪测定氯化物的探讨[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(4): 104–106.
Li L, Zheng X, Zhao B, et al. Determination of Chloride with Automatic Potentiometric Titration [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(4): 104–106.
- [16] 马兵兵. 电位滴定法测定石灰中有效氧化钙含量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(2): 205–207.
Ma B B. Potentiometric Determination of Available Calcium Oxide in Lime [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(2): 205–207.
- [17] 赵怀颖, 温宏利, 夏月莲, 等. 无汞重铬酸钾—自动电位滴定法准确测定矿石中的全铁含量[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 473–478.
Zhao H Y, Wen H L, Xia Y L, et al. Accurate Determination of Total Iron in Ores by Automatic Potentiometric Titration without Potassium Dichromate [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 473–478.
- [18] 郝会军, 杨俐苹, 金继运. 自动电位滴定法测定土壤有机质含量[J]. 中国土壤与肥料, 2011(1): 83–87.
Hao H J, Yang L P, Jin J Y. Determination of Soil Organic Matter by Automatic Potentiometric Titration Method [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2011(1): 83–87.
- [19] 廖海平, 应海松, 付冉冉. 电位滴定法测定铁矿石中全铁的微波溶样法[J]. 冶金分析, 2007, 27(11): 54–58.
Liao H P, Ying H S, Fu R R. Microwave Digestion of Iron Ore Samples for Determination of Total Iron by Potentiometric Titration [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(11): 54–58.

Accurate Measurement of High Copper in Copper Ores with Automatic Potentiometric Titration Technique

ZHAO Huai-ying¹, Lü Qing-bin², GONG Ai-huai¹, SUN Hong-bin¹, MA Xin-rong¹

- (1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. Beijing Institute of Metrology and Testing, Beijing 100029, China)

Abstract: Copper in copper ores is commonly determined by a manual visual titration method. The method has large errors, poor precision and poor reliability due to the need to gauge the end of the chemical reaction by a chemical indicator. Based on these disadvantages, a high precision determination method for high Cu content in Cu ores has been developed. In this new method, the terminal point is determined by intelligent potentiometric titrator automatically and the amount of sodium thiosulfate standard solution is accurate to 0.001 mL by a high-resolution dosing device. Moreover, the amount of potassium iodide is increased to eliminate the absorption of iodine with copper iodide which was produced during titration, as the copper iodide can be dissolved by high concentrations of iodide. National standard materials such as copper concentrate, chalcopyrite and lead brass with copper content ranging from 24.2% to 59.09% are determined using this method. The relative standard deviation is lower than 0.3% ($n=10$). The extreme differences are 0.13%, 0.21% and 0.29%, better than manual visual titration. The proposed method improves the automation for accurate determination of ores with Cu content greater than 0.5%, especially for those with Cu content more than 10%.

Key words: copper ore; copper; sodium thiosulfate; automatic potentiometric titration