维普资讯 http://www.cqvip.com

第28卷第3期
2006年9月

甘 肃 冶 金
GANSU METALLURGY

Vol.28 No.3
Sep.,2006

文章编号:1672-4461(2006)03-0149-02

钨精矿中微量砷的测定

孙小友[1],杨建文[2]
(1.甘肃省有色金属地质勘查局 三队,甘肃 白银 730900;2.桂林工学院 材料与化学工程系,广西 桂林 541004)

摘 要:拟定了钨精矿中微量砷的全水系砷锑钼蓝三元络合物光度法,方法线形范围选择性大,精密度高,非常适合微量砷的测定。

关键词:钨精矿;微量砷;三元络合物;分光光度法
中图分类号:O655.2 **文献标识码**:B

砷是影响钨精矿质量的主要指标之一,钨精矿中砷的测定通常采用二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag-DDTC)、砷钼蓝光度法[1,2]。但是,两种方法分别使用了对人体有害的三氯甲烷、苯作为萃取剂,特别是在批量样品测定过程中,对分析人员身体健康的危害是不可避免的。本文在这两种方法的基础上,对钨精矿中砷的测定方法进行了系统研究,利用微酸性的高锰酸钾-碘-乙醇混合溶液吸收砷化氢,在适当硫酸浓度下加入混合显色剂,形成砷锑钼蓝三元络合物,利用分光光度计测定砷含量。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

砷标准储存溶液:0.1 mg/L,称取0.1320 g三氧化二砷(预先在100~105 ℃烘1 h,于干燥器中冷却至室温)于100 mL烧杯中,加10 mL浓度为100 g/L的氢氧化钠溶液,微热溶解,加50 mL水,加2滴1 g/L酚酞乙醇溶液,用硫酸(1+1)中和至红色刚好消失后再过量2 mL,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度。使用时配成含砷10 μg/mL的标准溶液。

混合吸收液:称取碘0.2500 g于200 mL烧杯中,加入无水乙醇15 mL溶解后移入400 mL水中,加入3.6 mol/L硫酸5 mL和10 g/L高锰酸钾溶液5 mL,混匀,用水稀释至500 mL于棕色瓶中。

混合显色液:称取重结晶的钼酸铵2.1200 g溶于150 mL水中,加硫酸25 mL,另称取酒石酸锑钾0.1670 g,溶于25 mL水中,将上述两溶液混合,加水至250 mL,混匀。

乙酸铅脱脂棉:将脱脂棉浸入盛有乙酸铅-乙酸的混合溶液(100 mL溶液中含有10 g乙酸铅,0.5 mL乙酸)的烧杯中,浸透后取出,于空气中干燥后备用。

二氯化锡溶液:200 g/L,用盐酸(1+1)配制(用时现配)。

仪器为721型分光光度计。

砷化氢发生装置:见图1[1]。

1.2 实验方法

分取一定量砷标准于150 mL反应瓶中,滴入对硝基酚1滴,用硫酸(1+1)调至无色。加入6 mL硫酸(1+1),5 mL 400 g/L酒石酸溶液,摇匀。加入5 mL 150 g/L碘化钾溶液,用水稀至50 mL,摇匀,放置15 min。加入5 mL 200 g/L二氯化锡溶液,放置10 min,向溶液中加入5 g无砷锌粒,立即塞紧锥形瓶瓶塞,将导管另一端插入盛有15 mL混合吸收液的吸收管底部,使发生的砷化氢气体通过带有乙酸铅脱脂棉的玻璃球,然后再经过玻璃导管通入吸收液;室温(20~30 ℃)吸收45 min,取出导管,滴加亚硫酸钠(1+2)于吸收液至溶液无色,加混合显色剂4 mL和2 mL 0.5 g/L硫酸肼溶液,用水稀至25 mL,混匀,置于沸水中7 min,取出,冷至室温,用2 cm比色皿,于750 nm波长处测定其吸光度。

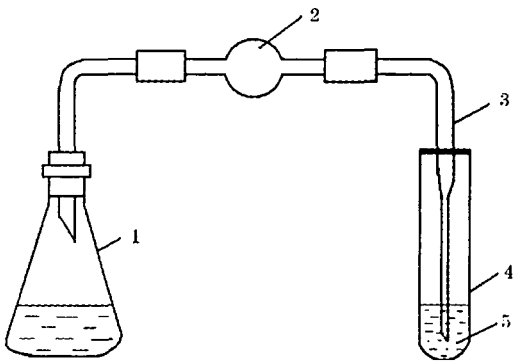

图1 砷化氢发生与吸收装置

1-150 mL锥形瓶;2-乙酸铅脱脂棉;3-胶皮连接管;4-吸收管(内径10 mm,全长为170 mm);5-毛细管(孔径0.5~0.6 mm)

标准曲线:分别移取砷标准0、2.5、5、7.5、10、12.5、15、20 μg于150 mL反应瓶中,加入对硝基酚1滴,用硫酸(1+1)调至无色,其余同上。

2 结果与讨论

2.1 混合吸收液中碘和高锰酸钾浓度与酸度选择

分别以0.25、0.50、0.75、1.0 g/L碘溶液作为吸收液,实验表明,当碘含量为0.50 g/L时其吸光度稳定,对此含量的碘溶液进行试验,当溶液含0.1 g/L高锰酸钾与0.036 mol/L硫酸时,吸收液的吸光度最大且稳定,本法选用混合吸收液

蓝野监理 LANYE SUPERVISION E-mail:GSLYJL@126.com Tel: 0931-8565486

维普资讯 http://www.cqvip.com

体积为15 mL。

2.2 显色酸度及钼酸铵用量选择

文献报道,钼酸铵浓度与显色体系酸度相互制约[2]。本实验表明,硫酸浓度在0.032~0.042 mol/L时吸光度稳定,本法选用硫酸浓度为其中值,即0.037 mol/L,在此酸度下选用钼酸铵溶液显色浓度为1.4 g/L。

2.3 硫酸肼的选择

氯化亚锡、抗坏血酸、硫酸肼等均可以作为砷锑钼蓝的还原剂,使用抗坏血酸时吸光度虽较恒定,但溶液需现用现配,不利于连续操作。在混合显色液中加入2 mL 0.5 g/L硫酸肼溶液还原时吸光度最为恒定,显色时间稍长,需加热。

2.4 加热时间选择

在沸水浴中加热5~15 min,吸光度恒定,本文选用10~15 min。

2.5 线性范围

实验结果表明,砷浓度在0~50 μg/mL时,符合比耳定律,相关系数为0.9996。

2.6 干扰离子的影响

在试验选定的条件下,测定5 μg的砷,当测定误差在±5%,其允许量(以μg计)为:Fe^{3+}(6×10⁴),Al^{3+}(0.3×10⁴),MnO_2、MgO(2×10⁴),Ca^{2+}(1×10⁴),SiO_2(1×10⁴),V_2O_5(250),Cr_2O_3(400),P^{3+}(400),Cu^{2+}(45),Sn^{4+}(100)。

2.7 样品分析

2.7.1 分析步骤

称取试样0.1000~0.5000 g试样于预先放有2 g过氧化钠的30 mL高铝坩埚中,加2 g过氧化钠混匀后,表面再覆盖一层过氧化钠,在电热板上加热除去水分后,放入马弗炉中于600~700 ℃熔融10~20 min,取出,冷至室温,置于300 mL烧杯中,用热水浸出,煮沸2 min,冷却,移入100 mL容量瓶,干过滤,吸取滤液25 mL于150 mL反应瓶中,以下操作同实验方法。

2.7.2 回收率与精密度

在样品滤液中加入砷标准同时反应吸收,进行回收试验,结果见表1。对2号样品进行10次重复测定,标准偏差为0.037,相对标准偏差为0.52 。

表1 样品回收试验

样品(m/μg)	加入量(m/μg)	测定总量(m/μg)	回收率(%)
2.51	2.5	5.05	101.6
5.34	5.0	10.35	100.2
8.12	10.0	18.08	99.6

2.7.3 分析结果对比

将本法测定值与Ag-DDTC间接光度法对照见表2,结果表明两种方法的分析结果基本一致,而本法线性范围较Ag-DDTC间接光度法宽。选择性大,非常适用于钨精矿的分析检验。

表2 分析方法结果对照

样号	本法	Ag-DDAC法
1	0.0060	0.0063
2	0.114	0.113
3	0.038	0.040

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[M].北京:冶金工业出版社,1990:112-114,251.

[2] 李庆文,梁康桂.出口钛铁矿中微量砷的测定[J].理化检验(化学分册),2003,39(3):180-181.

收稿日期:2006-06-23

作者简介:孙小友(1976-),男,工程师。

中国有色金属工业协会铜、铝、铅锌分会在京成立

为统一协调进口大宗有色金属原料工作,增强在国际贸易中的话语权,中国有色金属工业协会15日在北京成立有色协会铜、铝、铅锌分会,并选举产生了分会理事长、副理事长和秘书长。铜、铝、铅锌是我国产量最大的四个有色金属品种,占有色金属总产量的95%左右。三个分会的成立,预示着有色协会向有色金属大品种的行业服务迈出重大一步。

近几年来,我国有色金属工业快速发展,有色金属产量连续4年居世界第一。在规模不断扩大、整体实力不断增强和产业结构进一步改善的同时,有色工业也面临着原料供需矛盾更加突出、进口量不断扩大等问题。目前我国铜精矿的62%、氧化铝的45%依赖进口,铅锌精矿的进口量也在不断增加。与此同时,铜精矿、氧化铝和铅锌精矿等大宗原料进口价格大幅度上升,其中仅今年上半年铜精矿进口价格就同比上涨了60%。尽管我国是最大用户,但是在进口原料谈判中并没有多少话语权,价格主动权仍在由对方控制。对此,中国有色金属工业协会会长康义指出,分会成立后,要充分发挥大企业联合力量,在原有铜精矿、氧化铝统一运做的基础上,认真总结经验,寻求适合我国特点的、不违背国际贸易规则的统一运做方式,增强在国际贸易中的话语权,杜绝多头对外造成的混乱和损失。同时分会在组织企业开拓国际市场、开发境外资源上要发挥重要作用。康义指出,三个分会今后还要全面开展行业调查研究,深入了解和跟踪国内外行业发展动态,为政府宏观决策和企业生产经营提供服务;推进行业技术进步,提升自主创新能力,促进产业升级;积极推进本行业的环保、健康、安全、标准和回收工作,尽快与国际接轨。

(摘自"中国有色金属矿产资源信息网")

蓝野监理 LANYE SUPERVISION E-mail:GSLYJL@126.com Tel: 0931-8565486