

金矿石化学分析方法

第3部分：砷量的测定

1 范围

本部分规定了金矿石中砷量的测定方法。

本部分适用于金矿石中砷量的测定。

2 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷量(测定范围：0.010%~0.350%)

2.1 方法提要

试样经酸分解，于1 mol/L~1.5 mol/L 硫酸介质中砷被锌粒还原，生成砷化氢气体，用二乙基二硫代氨基甲酸银(以下简称铜试剂银盐)三氯甲烷溶液吸收。铜试剂银盐中的银离子被砷化氢还原成单质胶态银而呈红色。于分光光度计波长530 nm处测量其吸光度。

2.2 试剂

2.2.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

2.2.2 硫酸(1+1)。

2.2.3 无砷锌粒。

2.2.4 酒石酸溶液(400 g/L)。

2.2.5 碘化钾溶液(300 g/L)。

2.2.6 二氯化锡溶液(400 g/L)，以盐酸(1+1)配制。

2.2.7 三乙醇胺(或三乙胺)三氯甲烷溶液(3+97)。

2.2.8 三氯甲烷。

2.2.9 硫酸铜溶液：称取3.93 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于20 mL水中，混匀。此溶液含铜5 mg/mL。

2.2.10 铜试剂银盐三氯甲烷溶液(2 g/L)：称取1 g 铜试剂银盐于1 000 mL试剂瓶中，加入500 mL三乙醇胺三氯甲烷溶液(2.2.7)，搅拌使其溶解，静止过夜，过滤后使用。贮存于棕色试剂瓶中。

2.2.11 砷标准贮存溶液：称取0.132 0 g 三氧化二砷(预先在100℃~105℃烘1 h，置于干燥器中，冷至室温)于100 mL烧杯中，加入10 mL氢氧化钠溶液(100 g/L)，加热溶解后，取下，冷至室温。加入20 mL盐酸，移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液含砷0.100 mg/mL。

2.2.12 砷标准溶液：移取10.00 mL砷标准贮存溶液(2.2.11)于200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液含砷5 $\mu\text{g/mL}$ 。

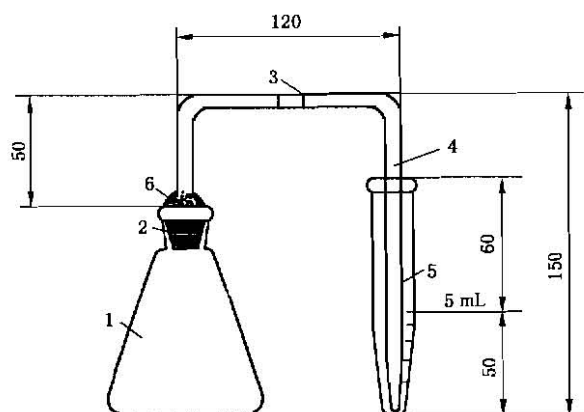
2.2.13 乙酸铅脱脂棉：将脱脂棉浸于100 mL乙酸铅溶液中(100 g/L，内含1 mL冰乙酸)，取出，干燥后使用。

2.3 仪器

2.3.1 分光光度计。

2.3.2 砷化氢气体发生器及吸收装置(见图1)。

单位为毫米



- 1——砷化氢发生器(100 mL 14 号标准口锥形瓶);
- 2——半球形空心 14 号标准口瓶塞;
- 3——医用胶皮管;
- 4——导管(内径 0.5 mm~1 mm, 外径 6 mm~7 mm);
- 5——砷化氢吸收管(外径 16 mm);
- 6——乙酸铅脱脂棉(2.2.13)。

图 1 砷化氢发生器及吸收装置图

2.4 试样

2.4.1 试样粒度不大于 0.074 mm。

2.4.2 试样应在 $100^{\circ}\text{C}\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

称取 0.20 g 试样。精确至 0.000 1 g。

独立地进行两次测定,取其平均值。

2.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.3 测定

2.5.3.1 将试料(2.5.1)置于 100 mL 烧杯中,加入少量水润湿后,加入 10 mL 硝酸(2.2.1)、5 mL 硫酸(2.2.2),加热溶解,蒸至冒白烟,取下冷却。

2.5.3.2 用 10 mL 水冲洗杯壁,加入 10 mL 酒石酸溶液(2.2.4),加热煮沸,使可溶性盐溶解,取下,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。按表 1 分取溶液于 125 mL 砷化氢气体发生器中。

表 1

砷质量分数/%	分取试料溶液体积/mL
0.050~0.10	10.00
0.10~0.20	5.00
0.20~0.35	2.00

2.5.3.3 加入 7 mL 硫酸(2.2.2)、5 mL 酒石酸(2.2.4),加水使体积约为 40 mL,加入 5 mL 碘化钾溶液(2.2.5)、2.5 mL 二氯化锡溶液(2.2.6),1 mL 硫酸铜溶液(2.2.9),每加一种试剂混匀后再加另一种试剂,以水稀释至体积为 60 mL。

2.5.3.4 移取 10.00 mL 铜试剂银盐三氯甲烷溶液(2.2.10)于有刻度的吸管中,连接导管。向砷化氢

气体发生器中加入 5 g 无砷锌粒(2.2.3),立即塞紧橡皮塞,40 min 后,取下吸收管。

2.5.3.5 向吸收管中加入少量三氯甲烷(2.2.8)补充挥发的三氯甲烷,使体积为 10.00 mL,混匀。

2.5.3.6 将部分溶液(2.5.3.5)移入 1 cm 比色皿中,以铜试剂银盐三氯甲烷溶液(2.2.10)为参比液,于分光光度计波长 530 nm 处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的砷量。

2.5.4 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 砷标准溶液(2.2.12)分别置于砷化氢发生器中,以下按 2.5.3.3~2.5.3.6 进行。以砷量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

2.6 结果计算

按式(1)计算砷的质量分数:

$$w(\text{As}) = \frac{(m_1 - m_2)V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$w(\text{As})$ ——砷的质量分数,用%表示;

m_1 ——自工作曲线上查得的砷量,单位为微克(μg);

m_2 ——自工作曲线查得的随同试料空白的砷量,单位为微克(μg);

m_0 ——试样量,单位为克(g);

V_0 ——溶液的总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——测定时分取溶液的体积,单位为毫升(mL)。

分析结果表示至小数点后第两位,若质量分数小于 0.10% 时,表示至三位小数。

2.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

单位为%

砷质量分数	允 许 差
0.050~0.15	0.02
>0.15~0.25	0.03
>0.25~0.35	0.04

3 卑磷酸盐滴定法测定砷量(测定范围:0.15%~5.00%)

3.1 方法提要

试料以酸分解,在 6 mol/L 盐酸介质中,用卑磷酸盐将砷还原为单体状态析出,过滤,用碘标准溶液溶解,以亚砷酸钠标准溶液回滴过量的碘溶液。

3.2 试剂

3.2.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.2.3 硫酸(1+3)。

3.2.4 硫酸(1+1)。

3.2.5 卑磷酸钠。

3.2.6 碳酸氢钠溶液(30 g/L):向 100 mL(30 g/L)碳酸氢钠溶液中加入 5 mL 淀粉溶液(3.2.7),滴入 0.01 mol/L 的 $1/2 \text{I}_2$ 溶液至呈微蓝色。

3.2.7 淀粉溶液(5 g/L):称取 0.5 g 可溶性淀粉,用少许水调成糊状,加入 100 mL 沸水,搅匀,并煮沸片刻,冷却。

3.2.8 卑磷酸钠溶液(20 g/L):以盐酸溶液(1+3)配制。

3.2.9 氯化铵溶液(50 g/L)。

3.2.10 亚砷酸钠标准溶液[$c(1/2\text{Na}_3\text{AsO}_3)=0.01\text{ mol/L}$ (或 0.05 mol/L)]:

称取 0.494 6 g(或 2.472 8 g)优级纯亚砷酸酐(As_2O_3),置于 200 mL 烧杯中,加入 10 mL~20 mL 200 g/L 氢氧化钠溶液,微热溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 200 mL~300 mL,加入 2~3 滴酚酞指示剂(3 g/L),用硫酸(3.2.3)中和至红色刚好消失。加入 5 g 碳酸氢钠,冷至室温,以水稀释至刻度,摇匀。

3.2.11 碘标准溶液[$c(1/2\text{I}_2)=0.01\text{ mol/L}$ (或 0.05 mol/L)]:

3.2.11.1 配制:称取 1.27 g(或 6.35 g)碘,置于预先盛有碘化钾溶液(40 g 碘化钾溶于 20 mL~25 mL 水中)的锥形瓶中,摇动使碘完全溶解,移入 1 000 mL 棕色容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

3.2.11.2 标定:用滴定管准确加入 20 mL 亚砷酸钠标准溶液(3.2.10)于 300 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 碳酸氢钠溶液(3.2.6),5 mL 淀粉溶液(3.2.7),用水吹洗瓶壁,稀释至体积约 80 mL,用碘标准溶液(3.2.11)滴定至浅蓝色为终点。

按式(2)计算碘标准溶液的实际浓度:

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_1 ——碘标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——亚砷酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——加入亚砷酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.3 试样

3.3.1 试样粒度不大于 0.074 mm。

3.3.2 试样应在 100℃~105℃烘 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

称取 0.50 g 试样。精确至 0.000 1 g。

独立地进行两次测定,取其平均值。

3.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

3.4.3 测定

3.4.3.1 将试料(3.4.1)置于 500 mL 锥形瓶中,用少量水润湿,加入 15 mL~20 mL 硝酸(3.2.2),待剧烈反应停止后,移至电热板上加热蒸发至小体积(试样中含硫高时,加入少许氯酸钾,使析出的硫氧化)。

3.4.3.2 加入 10 mL~15 mL 硫酸(3.2.4),用少量水吹洗瓶壁,加热蒸发至冒三氧化硫浓烟,取下冷却,用水吹洗瓶壁,继续加热蒸发至冒三氧化硫浓烟,并保持 5 min。取下冷却,加入 35 mL 水,加热使可溶性盐类溶解,取下稍冷,加入 35 mL 盐酸(3.2.1),加入 0.1 g 硫酸铜,不断搅拌,分次加入卑磷酸钠(3.2.5)至溶液黄绿色褪去后,再过量 1 g~2 g。

3.4.3.3 在锥形瓶上用橡皮塞连接一个约 70 cm~80 cm 的玻璃管,煮沸 20 min~30 min,使沉淀凝聚。冷却后,用脱脂棉加纸浆过滤,用卑磷酸钠溶液(3.2.8)洗涤沉淀及锥形瓶 3 次~4 次,再用氯化铵溶液(3.2.9)洗涤 6 次~7 次,弃去滤液。

3.4.3.4 将沉淀、脱脂棉及纸浆全部移入原锥形瓶中,用小片滤纸擦净漏斗,放入原锥形瓶中,加入 100 mL 碳酸氢钠溶液(3.2.6),在摇动下,用滴定管加入碘标准溶液(3.2.11)至元素砷完全溶解,并过量数毫升。用水吹洗瓶壁,加入 5 mL 淀粉溶液(3.2.7),立即用亚砷酸钠标准溶液(3.2.10)滴定至蓝

色消褪,并过量 2 mL~3 mL,再继续用碘标准溶液(3.2.11)滴定至浅蓝色为终点。

3.5 结果计算

按式(3)计算砷的质量分数:

$$w(\text{As}) = \frac{(V_3 c_1 - V_4 c_2) \times 0.014\,98}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{As})$ ——砷的质量分数,用(%)表示;

c_1 ——碘标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——亚砷酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——滴定时消耗碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——加入亚砷酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

0.014 98——砷的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

分析结果表示至小数点后第二位。

3.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3

单位为%

砷质量分数	允 许 差
0.15~0.30	0.03
0.30~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.08
>1.00~2.00	0.15
>2.00~3.00	0.25
>3.00~5.00	0.35