

砷钼蓝法测定某含金多金属矿碱浸液中 砷的含量及其价态

陈殿耿^{1,3} 肖一然^{2*} 李文莉² 李云³

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628; 2 北京医学院附属中学,
北京 100083; 3 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 102628)

摘要 在硫酸介质和沸水浴中, As(V)与钼酸铵作用, 被抗坏血酸还原生成砷钼蓝络合物, 而 As(III)在同样条件下则不显色, 通过研究砷的价态、共存元素及温度对测定砷结果影响的讨论, 在波长 620 nm 处测定溶液的吸光度, 从而建立了砷钼蓝法测定某含金多金属矿碱浸液中砷含量及其价态的分析方法。实验表明, 测定结果的相对标准偏差为 0.86%~1.2%, 加标回收率为 96.8%~98.5%, 测定结果对冶金工艺设计有一定的指导意义。

关键词 砷; As(V); As(III); 砷钼蓝法; 含金多金属矿; 碱浸液

中图分类号: O657.32; TH744.12 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2019)01-0014-03

Determination of Arsenic and Its Valence in Alkali Leaching Liquid of a Gold Containing Polymetallic Ore by Arseno-molybdenum Blue Method

CHEN Diangeng^{1,3}, XIAO Yiran^{2*}, LI Wenli², LI Yun³

(1. BGRIMM MTC Testing Technical Co., Ltd., Beijing 102628, China; 2. Middle School Attached To Beijing Medical University, Beijing 100083, China; 3. BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China)

Abstract In H_2SO_4 and boiling waterbath, As(V) contacts with ammonium molybdate, followed by treatment with ascorbic acid to form arseno-molybdate blue complex, in the same condition, the color reaction of As(III) with ammonium molybdate is almost not found. Thus the absorbance of the solution can be measured at wavelength of 620 nm. A method has been established for the determination of arsenic and its valence in alkali leaching liquid of a gold containing polymetallic ore by arseno-molybdenum blue method. The results have active guidance meaning to the design of process metallurgy.

Keywords arsenic; As(V); As(III); arseno-molybdenum blue method; gold containing polymetallic ore; alkali leaching liquid

收稿日期: 2018-05-07 修回日期: 2018-07-03

作者简介: 陈殿耿, 男, 高级工程师, 主要从事有色金属矿石及产品分析检测研究。E-mail: cdg1980@163.com

* 通信作者: 肖一然, 女, 学生。E-mail: zlianx@yeah.net

本文引用格式: 陈殿耿, 肖一然, 李文莉, 等. 砷钼蓝法测定某含金多金属矿碱浸液中砷的含量及其价态[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 14-16.

CHEN Diangeng, XIAO Yiran, LI Wenli, et al. Determination of Arsenic and Its Valence in Alkali Leaching Liquid of a Gold Containing Polymetallic Ore by Arseno-molybdenum Blue Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 14-16.

前言

某含金多金属矿中含有金、银等贵金属元素(表 1),以及砷、铅、锌、铁等元素,通过物相分析表明,金均以自然金形式存在,载体矿物主要为砷铅矿,其次为白铅矿、褐铁矿等。采用碱浸预处理矿物,As、Pb、Zn 等元素在碱浸过程中被浸出,使矿物中被包裹的金解离出来,可以显著提高金的氰化浸出率^[1-2]。碱浸后对碱浸液进行铅、锌回收以及砷的脱除。为了研究砷在碱浸液及回收铅锌后溶液中的变化,需对其中砷的含量及价态进行测定。

表 1 含金多金属矿多元素分析结果

元素	Au	Ag	As	Sb	Cu	Pb	Zn	Fe
含量	2.78 ¹⁾	48.20 ¹⁾	1.38	0.04	0.16	1.79	0.88	9.68

注:1)单位为 g/t。

无机砷的价态分析方法主要有色谱法^[3-4]、原子荧光光谱法^[5-6]、分光光度法等^[7-8]。其中砷钼蓝分光光度法的原理是 As(V)与钼酸铵作用生成砷钼酸络合物,被抗坏血酸还原成砷钼蓝,在沸水浴中显色,颜色的深度与 As(V)含量成正比,而 As(III)在同样条件下则不显色,必须在酸性溶液中以高锰酸钾将其氧化成 As(V)后才能显色^[9],利用这一性质,可以分别测定溶液中的砷(III)和砷(V)以及总砷。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

722 型分光光度计(上海光学仪器厂)。
硫酸溶液:在 75 mL 水中加入 27 mL 浓硫酸,混匀,冷却至室温。

高锰酸钾溶液(1.5 g/L)、钼酸铵溶液(30 g/L)、抗坏血酸溶液(10 g/L):将 1 g 抗坏血酸与 0.5 g 亚硫酸钠溶于 100 mL 水中。

砷(III)标准溶液(0.1 mg/mL):准确称取 0.132 0 g 三氧化二砷,加 10 mL 水及 10 mL 氢氧化钠溶液(30 g/L),低温加热至完全溶解。冷却后加 1~2 滴酚酞(1%)指示剂,用稀硫酸(1+3)中和。移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

1.2 实验方法

移取 5 mL 待测溶液于 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

砷(V)的测定:依据含量分取 1~5 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中,补加水至约 20 mL,加 2 mL 硫酸

溶液,加 2 mL 钼酸铵溶液,摇匀,加 1 mL 抗坏血酸溶液,摇匀,在水浴中放置沸 10 min,取出冷却,用水稀释至刻度,摇匀。于波长 620 nm 处,用 1 cm 比色皿,测定溶液的吸光度。

总砷的测定:依据含量分取 1~5 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中,补加水至约 20 mL,加 2 mL 硫酸,滴加高锰酸钾溶液(0.01 mol/L)氧化,使溶液滴定至微红色,加 2 mL 钼酸铵溶液,摇匀,加 1 mL 抗坏血酸溶液,摇匀,在水浴中放置沸 10 min,取出冷却,用水稀释至刻度,摇匀。于波长 620 nm 处,用 1 cm 比色皿,测定溶液的吸光度。

砷(III)的测定:由于溶液中砷以砷(V)和砷(III)存在,总砷含量减去砷(V)含量即为砷(III)结果。

2 结果与讨论

2.1 砷的价态对测定结果的影响

分别移取两组砷(III)标准溶液(0.1 mg/mL),一组滴加高锰酸钾溶液(0.01 mol/L)将砷(III)氧化成砷(V),另一组不氧化,比较了砷(V)和砷(III)对砷钼蓝分光光度法结果的影响,见表 2。实验表明,砷(III)未经氧化不显色,吸光度在 0~0.003,在标准允许误差范围内。

表 2 砷的价态对砷钼蓝分光光度法测定结果的影响

标准溶液加量/mL	吸光度	
	氧化	不氧化
0	0.000	0.000
0.5	0.103	0.001
1.0	0.205	0.003
1.5	0.307	0.003

2.2 共存元素对测定的影响

在实验条件下测定 100 μg/50mL 砷,相对误差不超过±5%时,共存离子的允许量是(以 μg 计,未作上限):Pb²⁺(125)、Zn²⁺(125)、Cu²⁺(125)、Ca²⁺(125)、Mg²⁺(125)、Fe³⁺(50)、Si(Ⅳ)(25)、大量 K⁺、Na⁺不干扰测定。在待测液中共存离子浓度均未达到允许量,因此不干扰砷的测定。

2.3 温度对测定的影响

温度对砷钼蓝络合物的影响较大,在室温条件下显色极慢,而在沸水浴中加热 8~12 min,砷钼蓝络合物即能显色完全,吸光度值保持 1 h 稳定不变。故实验选用沸水浴加热 10 min,冷却至室温,1 h 内完成比色。

2.4 工作曲线绘制

取 6 个 50 mL 容量瓶,依次加入砷标准溶液

(0.1 mg/mL) 0.00、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 mL。以下步骤按照总砷的测定。以测得的吸光度值作纵坐标,As 含量作横坐标,绘成标准曲线。结果表明,吸光度值与 As 含量呈良好线性关系,线性方程为 $Abs=2.055\ 4c+0.000\ 8$,线性相关系数为 0.999 6。

表 3 样品精密度实验

Table 3 Precision tests of samples($n=7$)

样品	砷(Ⅲ)		砷(Ⅴ)		总砷	
	平均值/(g·L ⁻¹)	RSD/%	平均值/(g·L ⁻¹)	RSD/%	平均值/(g·L ⁻¹)	RSD/%
碱浸液	0	1.2	1.07	0.86	1.07	0.98
沉铅锌后溶液	0.58	0.95	0.20	1.1	0.78	0.89

2.6 方法准确度实验

分别将碱浸液及硫化沉铅锌后的溶液分成 4 等份,向其中 3 份碱浸液中加入相当于 1.00 g/L 总砷的标准溶液,向其中 3 份沉铅锌后的溶液中加入相当于 0.70 g/L 总砷的标准溶液,按实验方法,采用砷钼蓝分光光度法测定总砷含量。同时用电感耦合

2.5 精密度实验

按照实验方法对碱浸液及硫化沉铅锌后溶液中的砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)及总砷进行了测定,每个样品测定 7 次,结果见表 3。结果表明,样品测定的相对标准偏差 RSD 为 0.86%~1.2%,有较好的重现性。

等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法对碱浸液及硫化沉铅锌后溶液中的砷进行了测定,结果见表 4。结果表明,加标回收率在 96.8%~98.5%,两种方法测定结果基本一致,说明共存元素对总砷的测定结果没有影响。

表 4 方法比对结果

Table 4 Comparison of analytical results($n=3$)

样品	砷钼蓝分光光度法			电感耦合等离子体原子发射光谱法
	本底值/(g·L ⁻¹)	加标量/(g·L ⁻¹)	加标回收率/%	测定结果/(g·L ⁻¹)
碱浸液	1.07	1.00	96.8	1.05
沉铅锌后溶液	0.78	0.70	98.5	0.77

3 结论

实验表明,碱浸液中砷均以砷(Ⅴ)形态存在。硫化沉铅锌后溶液中约有 75%砷(Ⅴ)转化为砷(Ⅲ)。众所周知砷(Ⅲ)的毒性明显强于砷(Ⅴ),约为砷(Ⅴ)的 60 倍。而且后续工艺采用氧化钙沉砷时,砷(Ⅲ)也比砷(Ⅴ)难以沉淀。对溶液中砷的含量及价态的测定,对冶金工艺设计有一定的指导意义。

参考文献

[1]李勇,徐忠敏,吕翠翠,等.碱浸预处理提高某含砷锑难处理金精矿回收率的试验研究[J].黄金(Gold),2013,34(3):61-64.
[2]李希明,柯家骏.含砷金矿湿法脱砷过程的热力学分析[J].化工冶金(Engineering Chemistry & Metallurgy),1989,10(2):32-38.
[3]刘海涛,姚梦楠,薛慧,等.高效液相色谱-原子荧光光谱(HPLC-AFS)法测定水产动植物样品中无机砷[J].中国

无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2017,7(4):45-51.
[4]朱岩,朱利中,陈苏晓,等.离子色谱测定三价砷和五价砷的研究[J].环境化学(Environmental Chemistry),1990,9(3):72-76.
[5]陆守平,陈曦,刘洋,等.液相色谱-原子荧光光谱联用法测定地下水中的三价砷和五价砷[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2017,7(3):12-15.
[6]黄拔珍,张锐波,刘崇华.原子荧光光谱法测定玩具材料中可迁移砷[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(2):9-13.
[7]周月雯.砷钼蓝法测定三价砷和五价砷[J].环境保护科学(Environmental Protection Science),1990,16(4):45-47.
[8]陈芸平,冯丽琼,周家喜.改进分光光度法快速测定锡精矿中的砷[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2017,7(4):42-44.
[9]北京矿冶研究总院测试研究所.矿石及有色金属手册[M].北京:冶金工业出版社,1990:113-114.