

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.04.011

亚甲基蓝分光光度法测定锑浸出液中硫化钠

张俊峰 栾海光 宋健伟

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东烟台 264109)

摘要 湿法炼锑中常采用硫化钠作为从锑矿中提取锑硫化物的浸出剂。准确测定锑浸出液中的硫化钠浓度对掌握和完善湿法炼锑工艺、提高生产效率有重要作用。将亚甲基蓝分光光度法用于锑浸出液中硫化钠的测定,考察了波长选择、体系酸度、显色时间、基质干扰等条件,测评、优化了方法;将方法应用于锑浸出液中硫化钠的测定,方法检出限为 0.002 mg/L,测定结果相对标准偏差 $\leq 3\%$,加标回收率 $\geq 90\%$ 。方法能较理想地应用于锑浸出液中硫化钠的测定,丰富了锑浸出液中硫化钠的测定方法,也为相关研究提供了支持与参考。

关键词 湿法炼锑;锑浸出液;硫化钠;亚甲基蓝分光光度法

中图分类号:O657.32;TH744.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)04-0000-00

Determination of Sodium Sulfide in Antimony Lixivium by Methylene Blue Spectrophotometric Method

ZHANG Junfeng, LUAN Haiguang, SONG Jianwei

(Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai, Shandong, 264109, China)

Abstract Sodium sulfide is often applied as the extractant to extract antimony sulfide from antimony concentrates in hydrometallurgy. It is vital to determine the sodium sulfide in the lixivium exactly, it is conducive to comprehending, complement the technology and improving the efficiency. The article is to appraise and optimize the methylene blue spectrometric method to the determination of sodium sulfide in antimony lixivium, with the conditions of wavelength selection, systematical acidity, incubation time, matrix effect etc by testing. The detection limit of the method is 0.002 mg/L, RSD of results is lower than 3%, the recovery rate is more than 90%, it is appropriate to be applied to determine the sodium sulfide in antimony lixivium, which enriches the methods and conducts the relative researches.

Keywords antimony hydrometallurgy; antimony lixivium; sodium sulfide; methylene blue spectrometric method

收稿日期:2019-03-19 修回日期:2019-04-03

基金项目:山东恒邦冶炼股份有限公司企业研究开发项目(RD32)

作者简介:张俊峰,男,高级工程师,主要从事有色冶炼技术及其化学分析研究。E-mail:zjf498496@126.com

本文引用格式:张俊峰,栾海光,宋健伟,等.亚甲基蓝分光光度法测定锑浸出液中硫化钠[J].中国无机分析化学,2019,9(4):-.

ZHANG Junfeng, LUAN Haiguang, SONG Jianwei. et al. Determination of Sodium Sulfide in Antimony Lixivium by Methylene Blue Spectrophotometric Method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4):-.

前言

金锑矿石中金、锑通常致密共生,冶炼中对浮选出的金锑精矿进行处理,使金、锑分离,分别获得金、锑产品^[1]。锑的冶炼方法分为火法冶炼和湿法冶炼,相比于火法炼锑,湿法炼锑的能耗低、回收率高、污染少,且有利于金、锑分离^[2],是锑冶炼工艺的发展方向。湿法炼锑的主要步骤是浸出与电积。在浸出流程中,常采用硫化钠作为浸出剂,并添加氢氧化钠作为保护碱;硫化钠与锑矿中的锑硫化物、砷硫化物等金属硫化物发生反应,生成这些金属硫化物的硫代酸盐并溶解于浸出液中;浸出液经压滤后进行电积,生成金属锑和硫化钠;电积后液再返回浸出流程,重复使用^[3-4]。在浸出过程中,浸出液中硫化钠浓度对浸出效果有较大影响,因此准确测定锑浸出液中硫化钠浓度,对提高锑的浸出率和浸出剂的利用率、掌握和改进湿法炼锑工艺有重要作用,能够增加效益同时节约生产成本。

硫化钠的分析方法有碘量法^[5]、混合碱滴定法^[6]、六氰合铁(III)酸钾滴定法^[7]等。锑浸出液中含大量 Sb(III)、As(III),有较强的还原性和水解性,还包含具有还原性的硫代硫酸钠和亚硫酸钠;这些物质造成极大的基质效应,对以上方法应用于锑浸出液中硫化钠的测定造成了极大的制约。如碘量法和六氰合铁(III)酸钾滴定法是氧化还原滴定法,基质中大量的还原性物质对氧化还原滴定造成严重干扰;Sb(III)、As(III)的强水解性又使混合碱滴定法、六氰合铁(III)酸钾滴定法的滴定终点难以观察确认。因此,若采用以上方法测定锑浸出液中硫化钠浓度,结果的准确性无法保证;所以需要一种更为适合的方法,能够突破基质效应的制约、较为准确地测定硫化钠。

亚甲基蓝分光光度法采用 N,N-二甲基对苯二胺(DPD),在酸性条件下与溶解态的-2价硫(包括 S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S)发生反应,再在 Fe^{3+} 氧化作用下生成具有特征吸收光谱的双(二甲氨基)吩噻嗪盐—亚甲基蓝,反应如图 1;该反应可应用于硫化物测定^[8-9]。

在硫化物含量为 0.500 mg/L 时,样品中干扰物质最高允许含量分别为 SO_3^{2-} 20 mg/L、 $S_2O_3^{2-}$ 240 mg/L、 SCN^- 400 mg/L、 CN^- 5 mg/L^[8]。该方法反应灵敏且选择性好,受锑浸出液中基质效应的影响小,适用于锑浸出液中硫化钠的测定。本文通过研究实验条件,测评、优化了方法,使方法成功应

用于浸出液中硫化钠的测定。

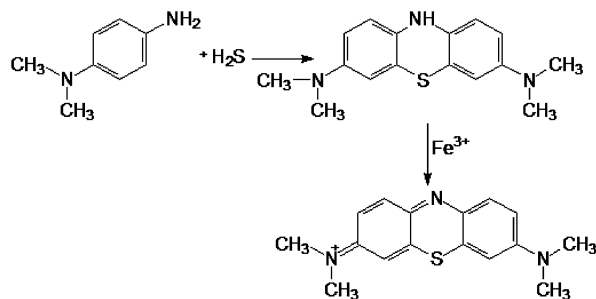


图 1 反应式

Figure 1 Reaction formula

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

U-T1810SPC 型紫外可见分光光度计(屹谱仪器制造(上海)有限公司)。

实验中所用水在无特别说明时,均指 GB/T6682—2008 中规定的三级水^[10]。

N,N-二甲基对苯二胺(DPD)溶液:2.5 g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐(CP)溶于 1 L 硫酸(1+4),摇匀后棕色试剂瓶中避光保存。

三氯化铁溶液:55 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (AR)溶于 1 L 盐酸(1+3),摇匀。

硫化钠标准溶液:硫化钠在溶液中易被氧化,生成硫代硫酸钠,因此硫化钠标准溶液需用现配并标定。按 HG/T3696.2—2011 中硫化物标准溶液制备与标定方法,先配制 1 mg/mL 的 S^{2-} 标准溶液,再标定^[11],然后定量稀释 20 倍,硫化钠标准溶液的浓度约为 120 mg/L(以 Na_2S 计)。

1.2 样品前处理

锑浸出液制样后若经长时间放置会逐渐产生黑色沉淀物和结晶,因此样品在分析前应经 60 °C 水浴加热至结晶溶解,然后经滤纸过滤除去黑色沉淀物。

1.3 方法分析

100 mL 具塞玻璃比色管,经硝酸(10%)浸洗后去离子水洗净。移取 0、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 硫化钠标准溶液于比色管,加入 5 mL DPD 溶液,分别摇匀后加入 1 mL 三氯化铁溶液,定容,显色,作为标准序列。

移取 1.00 mL 锑浸出液样品,定容于 500 mL 容量瓶,稀释;再移取 1.00 mL 稀释液于比色管,加入 5 mL DPD 溶液,摇匀后加入 1 mL 三氯化铁溶液,定容,显色。样品中锑的存在形式为硫代亚锑酸钠(Na_3SbS_3),这种存在形式使样品在稀释后,锑能

够较为稳定地溶于稀溶液中,而不发生水解。

亚甲基蓝显色较稳定,在 30 min 至 5 h 内吸光度无显著变化,可在此时间内测定溶液吸光度。采用光程为 10 mm 的玻璃比色皿,吸收波长为 665 nm,以试剂空白作为参比,测定标准序列和待测样品的吸光度,采用标准曲线法计算样品中硫化钠浓度。

2 结果与讨论

2.1 波长选择

亚甲基蓝分光光度法测定硫化物的相关文献中^[8-9],方法的测定波长为 665 nm。将本研究中的反应生成物经 400~710 nm 光谱扫描,其吸光度在波段内的分布情况如图 2。吸光度峰值在 665 nm 处,这与文献研究是一致的,并验证了反应生成物为亚甲基蓝。因此,实验选择 665 nm 作为测定波长。

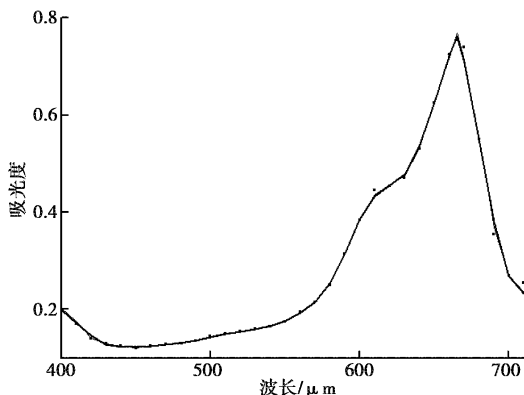


图 2 吸收光谱图

Figure 2 Absorbance spectra

2.2 体系酸度

硫化物在 $\text{pH} \leq 1$ 的强酸性体系中,发生反应生成亚甲基蓝。体系的酸度高低对显色的强度有影响。设置反应体系中 H^+ 浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 mol/L 的浓度梯度序列,反应后测全组吸光度,其分布情况如图 3。总体上,随着体系酸度增加,吸光度也逐步增大;这是由于在强酸性体系作用下,双(二甲氨基)吩噻嗪盐会形成两个共轭结构的季铵碱,分子内共轭作用加强,使整体颜色加深。因此亚甲基蓝分光光度法测定硫化物时,在一定酸度范围内,可以通过增大体系的酸度,提高方法的灵敏度。本实验中,结合显色效果与试剂用量,选择 0.4 mol/L 的 H^+ 浓度;通过 DPD 溶液与 FeCl_3 溶液配制时的加酸量来控制体系的酸度;而样品经稀释后,自身碱度远低于体系酸度,因此对体系酸度几乎无影响。

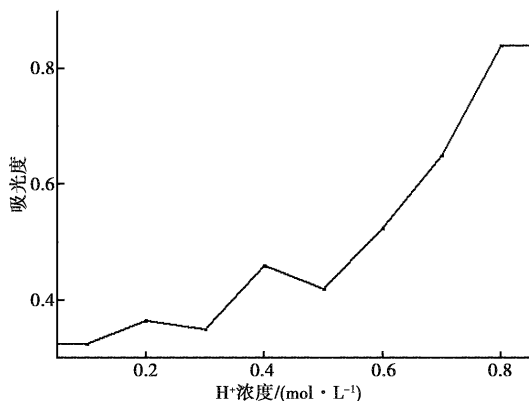


图 3 吸光度随 H^+ 浓度变化

Figure 3 Absorbance changes with H^+ concentration

2.3 显色时间

硫化物与 DPD 反应,经 Fe^{3+} 氧化生成亚甲基蓝,反应灵敏。在室温 20 °C 时,对单个样品的吸光度进行连续计时测定。在 5 min 至 5 h 内,吸光度随时间变化如图 4。在反应后 10 min,吸光度基本达到最大值,然后可保持稳定到 5 h;由此可见该反应有较强的灵敏性并具有良好的稳定性,因此可以在反应 10 min 后开始测定样品吸光度。本实验选择 30 min 的显色时间。

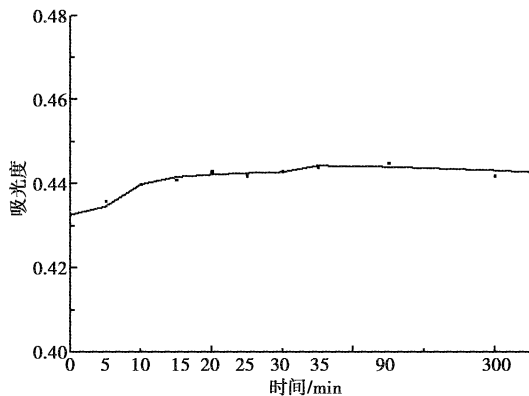


图 4 吸光度随时间变化

Figure 4 Absorbance changes with time

2.4 干扰元素

锑浸出液样品具有特殊的基质效应,其中含大量 Sb (III)、As (III),分别可达几十 g/L、几 g/L。样品经两次、50000 倍稀释后, $\omega_{\text{Sb}} \leq 2 \text{ mg/L}$, $\omega_{\text{As}} \leq 0.1 \text{ mg/L}$ 。取两组相同样品,一组加入 Sb、As 混合标准溶液,使 Sb、As 浓度分别增加 10、0.5 mg/L,另一组不加,作为参照;两组加入相同的显色试剂,反应后测其吸光度。在加入 5 倍于基质浓度的 Sb、As 后,加入组的吸光度为 0.457,对照组的吸光度为 0.459,相差仅为 0.4%;这是由于 Sb、As 本身不参与亚甲基蓝的显色反应,且经 50000 倍稀释后其

浓度大大降低,因此对体系的影响极小,偏差在方法允差范围内。

2.5 工作曲线

亚甲基蓝分光光度法测定硫化物的标准系列中,吸光度与浓度如表1;以硫化钠浓度 C 为横坐标,吸光度 A 为纵坐标,拟合出吸光度-浓度曲线如图5,两者呈现良好的线性关系;曲线方程为

$$A = 0.282 C$$

$$\text{拟合度 } R^2 = 0.9994$$

表1 吸光度与浓度

Table 1 Absorbance and concentration

Na ₂ S/(mg/L)	0	0.53	1.06	1.59	2.12	2.65
吸光度	0.000	0.129	0.289	0.459	0.595	0.751

方法的线性范围可达3 mg/L;按本文设计的50000倍稀释,可测定硫化钠浓度在150 g/L以内的锑浸出液样品,满足湿法炼锑的生产需求。方法检出限采用空白测定值的三倍标准偏差法,为0.002 mg/L。

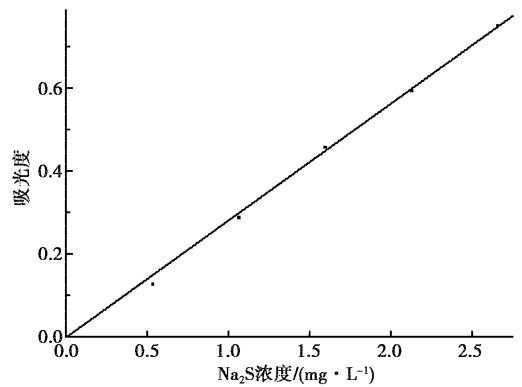


图5 吸光度-浓度曲线

Figure 5 Curve of absorbance-concentration

3 样品分析

取锑浸出液样品四组,连续分析7次,结果如表2,相对标准偏差 $\leq 3\%$;方法稳定性较好,结果精密度较高。

表2 测定结果

Table 2 Determination results($n=7$)

编号	测定值/(g · L ⁻¹)				平均值/(g · L ⁻¹)			RSD/%	
1	39.9	36.7	37.6	42.2	39.0	38.3	40.8	39.2	1.9
2	52.3	49.5	50.7	55.3	53.7	51.4	54.4	52.5	2.1
3	70.6	75.0	72.7	71.6	74.1	73.8	72.0	72.8	1.5
4	37.4	34.6	32.3	36.5	32.8	36.0	33.7	34.8	1.9

在4号样品第一组中进行加标回收实验,结果如表3,总体回收率均在90%以上,加标回收结果满意。

表3 加标回收结果

Table 3 Recovery test results

编号	加标量/(mg · L ⁻¹)	回收量/(mg · L ⁻¹)	回收率/%
1	0.53	0.49	92.45
2	1.06	0.99	93.40
3	1.59	1.48	93.08
4	2.12	2.03	95.75

4 结语

建立了亚甲基蓝分光光度法测定锑浸出液中硫化钠的方法,考察了多组实验条件,经优化设计使方法简便易行;将其应用于样品测定,方法稳定性良好、准确度较高,克服了基质效应的制约,弥补了其他方法在这方面的不足,所得结果更加准确可靠;适用于锑浸出液中硫化钠的测定。

参考文献

[1]任晋,杨天足,刘伟锋,等.金锑精矿提金工艺的改进

[J]. 贵金属(*Precious Metals*), 2009, 30(4):52-57.

[2]张永禄,王成彦,陈永强,等.高砷锑金精矿矿浆电解生产实践[J].有色金属(冶炼部分)[*Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*], 2014(11):16-20.

[3]张大伟,王云,靳冉公,等.碱性硫化钠浸出含锑金精矿的试验与工业实践[J].有色金属(冶炼部分)[*Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*], 2017(9):1-4.

[4]张俊峰,崔其磊.含锑金矿湿法浸出生产粗锑的工艺研究[J].中国有色冶金(*China Nonferrous Metallurgy*), 2018, 47(2):88-90.

[5]国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.工业硫化钠:GB 10500—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.

[6]孙彩虹,张艳君,李娥.测定硫化钠、氢氧化钠和碳酸钠的连续化学滴定法[J].山东化工(*Shandong Chemical Industry*), 2013, 42(1):40-42.

[7]陈超英,汪浩.湿法炼锑碱液中硫化钠的直接测定[J].岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*), 1987, 6(3):207-210.

[8]国家环境保护局,国家技术监督局.水质 硫化钠的测定 亚甲基蓝分光光度法:GB/T 16489-1996[S].北京:中国

标准出版社, 1997.

[9]中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会.
生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标:GB/T 5750.
5—2006 [S]. 北京:中国标准出版社, 2007.

[10]中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会.
分析实验室用水规格和实验方法:GB/T 6682—2008

[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.

[11]中华人民共和国工业和信息化部. 无机化工产品 化学
分析用标准溶液、制剂及制品的制备 杂质标准溶液的
制备:HG/T 3696. 2—2011 [S]. 北京:中国标准出版
社, 2012.