

文章编号: 0254-5357(2007)05-0423-02

银-二乙基二硫代氨基甲酸钠法测定铁矿石中砷溶样方式的改进

黄睿涛¹, 朱红玉²

(1. 武汉钢铁集团鄂城钢铁有限责任公司质检中心, 湖北 鄂州 436002;

2. 云南出入境检验检疫局, 云南 昆明 650228)

摘要: 改进了铁矿石样品溶解方法, 尝试用硫-磷混酸溶解铁矿石样品, 缩短了分析时间, 提高了分析精度。溶解后的样品以银-二乙基二硫代氨基甲酸钠法(Ag-DDTC)用于部级标准物质测定, 砷的测定结果与标准值相符, 用于碱性矿石如球团样品中砷的分析, 多名操作者的测定结果吻合。

关键词: 砷; 硫-磷混酸; 银-二乙基二硫代氨基甲酸钠法(Ag-DDTC); 样品溶解; 铁矿石

中图分类号: O652.4; O613.63 **文献标识码:** B

Improvement of Sample Dissolution Method for the Determination of Arsenic in Iron Ores by Ag-DDTC Method

HUANG Rui-tao¹, ZHU Hong-yu²

(1. Quality Testing Center, Echeng Iron & Steel Co. Ltd., Wuhan Iron & Steel Group, Ezhou 436002, China;

2. Yunnan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Kunming 650228, China)

Abstract: The sample dissolution method is improved through using mixed acid of sulfuric acid-phosphoric acid to dissolve iron ore samples. Arsenic in sample solution from the new sample dissolution method is then determined by Ag-DDTC method. The new method provides the advantages of high precision, high efficiency and has been applied to the determination of arsenic in the Standard Reference Materials. The results are in agreement with certified values and those by other analytical methods.

Key words: arsenic; sulfuric acid-phosphoric acid mixed acid; Ag-DDTC method; sample dissolution; iron ore

砷在钢中为五大有害元素之一, 影响钢的物理性能, 钢铁企业对其含量有着严格的限制。钢铁中的砷多由冶炼时的原料带入, 特别是各类铁矿石。企业通过对铁矿石中砷含量控制, 达到降低钢中砷含量的目的。

现代化钢铁企业一般应用 X 射线荧光光谱法或电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)对砷进行快速分析, 但传统铁矿石分析方法在分析领域的地位仍旧不可替代。砷的测定方法较多, 如砷铋钼蓝光度法、蒸馏法等^[1-2], 其各有特点。鄂城钢铁有限责任公司质检中心使用银-二乙基二硫代氨基甲酸钠法(Ag-DDTC)较多, 传统方法使用盐酸及硝酸低温溶解样品, 用硫酸冒烟, 其最大的问题是溶解周期长, 部分碱性矿石如球团、烧结矿等很难溶解干净, 需要多次补充酸, 且温度掌握不好会有样品飞溅等现象, 容易产生分析误差。作者尝试用硫-磷混酸溶解样品, 经试验能够取得满意效果。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

722N 型分光光度计(上海精密仪器厂); 砷吸收装置(见文献[2])。

硫-磷混酸 :K(H₂SO₄):K(H₃PO₄):K(H₂O)=1:1:2。

KI 溶液(60 g/L) 5 g KI 溶解于 94 g 水中, 放置于棕色瓶中避光保存, 现配现用。

SnCl₂ 溶液(120 g/L) 12 g SnCl₂ 溶解于 15 mL HCl 中, 加热至清亮, 冷却至室温, 水稀释至 100 mL, 加入一定量锡粒, 放置于棕色瓶中, 保存期不超过一周。

乙酸铅脱脂棉: 脱脂棉浸入乙酸铅(100 g/L)-乙酸(体积分数 φ=0.5%) 溶液中, 取出挤干, 自然风干后使用。

吸收液 2.5 g Ag-DDTC 置于预先烘干并盛有 485 mL 三氯甲烷与 15 mL 三乙醇胺棕色瓶中, 加塞摇动使 Ag-DDTC 充分溶解(如有混浊或不溶物过滤后使用)。保存期 2~3 周。

1.2 实验方法

同一样品由同一操作者进行两次测定。

称取 0.1000 g(精确至 0.0001 g) 粒度小于 0.09 mm(过 160 目筛)的样品于砷吸收装置锥形瓶中, 加入硫-磷混酸 15 mL, 再加入浓 HNO₃ 2~3 mL, 在中温电炉上加热, 待冒浓白 SO₃ 烟至 1/2 瓶口处取下。稍冷后加入 20 mL 水溶解盐类至清亮, 冷却后待用。

冷却至室温的溶液分别按顺序加入 100 g/L 酒石酸溶液、60 g/L KI 溶液、120 g/L SnCl₂ 溶液各 5 mL, 摇匀静置 15 min, 加入粒径均匀的无砷锌粒约 5 g, 迅速将干燥的砷吸收装置套好, 导管放入装有 10 mL 吸收液的比色管中。AsH₃ 气体经过乙酸铅脱脂棉滤去水分及消除部分干扰元素的影响后被吸收液吸收。30~40 min 后, 反应完毕, 补加吸收液至 10 mL, 盖上配套比色管盖, 摇匀后在 722N 比色计上以 1 cm 比色皿于波长 530 nm 处比色, 获得吸光度 A₂。

每分析一批试样应同时分析试剂空白, 其吸光度计为 A₀。标准样品应选择接近试样含量的品种进行分析, 其吸光度计为 A₁。

试样中 As 的含量 $u(As)$ 按下式计算获得:

$$u(As) = w_{\text{标}} \times (A_2 - A_0) / (A_1 - A_0)$$

式中 $w_{\text{标}}$ 为标准样品中 As 的含量。

2 结果与讨论

2.1 标样分析结果

安排不同分析人员, 使用不同厂家化学试剂, 以相应含量 As 标准溶液为标准样品, 用此法分析三个部级标准样品, 其平均结果如表 1。

表 1 部级标准样品的分析结果

Table 1 Analytical results of As in Standard Reference samples

铁矿石部级标准样品	$u(As) / \%$	
	标准值	平均测定值
YSB 14721-98	0.046	0.046
YSB 14722-98	0.105	0.106
YSB 18701-93	0.031	0.033

2.2 难溶样品分析结果

对于较难溶解的样品, 分别取本单位碱性矿石如外族球团样品, 安排三名操作者进行试样分析, 结果见表 2。

表 2 实际难溶样品的分析结果

Table 2 Analytical results of As in practical trouble-digestion samples

样品编号	$u(As) / \%$			
	操作者 1	操作者 2	操作者 3	老法平均
35#	0.045	0.045	0.047	0.042
34#	0.140	0.137	0.136	0.133
29#	0.111	0.113	0.112	0.099

2.3 讨论

从表 1 的数据分析看, 用改进溶样方式的 Ag-DDTC 法测定 As 所得结果令人满意, 3 个标准样品中 As 的测定值与标准值相符。

传统 Ag-DDTC 法使用硝-盐混酸低温溶解硫酸冒烟, 分析周期需要 2.5~3.0 h, As 在还原性酸类如 HCl 中反应生成易挥发的 AsCl₃, 容易使结果偏低(见表 2 老法)。

对球团、烧结矿等碱性矿石样品, 采用老法溶解不够彻底, 此类样品分析精度不甚理想。改用硫-磷混酸溶解后, 因溶解样品时间只需要 10 min 左右, 整个分析周期可以缩短至 1.5 h 以内; 用有氧化性质的硫-磷混酸溶解样品, 可避免生成 AsCl₃, 且对测试结果无影响, 溶解样品比较彻底, 分析精度有很大提高。

对于 29# 样品, 从表 2 可以看出方法改进的明显效果。用老法反复分析, 总有部分样品不可溶解, As 测量结果大约在 0.099%。改用新方法后溶解清楚, 结果稳定在 0.112% 左右。

3 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3 版. 北京: 地质出版社, 1991: 273-276.
- [2] 鞍钢钢研所, 沈阳钢研所. 实用冶金分析——方法与基础[M]. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1989: 510-512.

《中国无机分析化学文摘》2008 年征订启事

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准, 1984 年创刊, 公开发行(刊号 ISSN 1003-5249/CN 11-1835/06)。本刊以文摘、简介及题录形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300 余种及各种会议论文集、新标准、新书目等, 年收录文献 4000 篇左右, 栏目分为: 一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等十二大类。为便于读者检索, 每期附有按被检测元素及阴离子编排的索引。读者对象: 冶金、有色金属、地质、机械、半导体材料、宇航、核技术、石油、化工、建材、环保、食品、农林、医药、卫生防疫、商品检验等部门分析工作者及有关院校师生。

在每次全国科技文献检索期刊评比中本刊均获奖。本刊是了解国内无机分析动态的窗口, 是检索国内文献的理想工具, 是普及推广新技术的阵地, 是分析工作者的得力助手。

本刊 2008 年出版四期(季刊)及 2008 年年度主题与作者索引一本, 激光照排, 胶版印刷, 大 16 开, 每期 120 页左右, 定价 14.00 元, 全年订费为 70.00 元(含邮费), 个人自费订户优惠价为 60 元。2007 年仍由编辑部发行。

欲订者请向编辑部索取订单并汇款至:
北京西直门外文兴街 1 号(邮政编码: 100044)
北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部
电话: (010) 88399621 传真: (010) 68342279