

铜试剂银光度法测定尾矿中的砷

姜俊岭

中化地质矿山总局河北地质勘查院, 河北 石家庄 050000

[摘要]文中主要介绍了尾矿试样经酸分解,在 1.5mol/L 硫酸介质中,以锌粒作为还原剂,对砷进行还原,使其转化为砷化氢,为了有效显示整个反应过程以及便于进行产物含量测定,反应中通过 DDTC-Ag 对产物进行显色,砷化氢还原显色中,使银离子生成红色单质胶状银,用分光光度法测。此方法简单准确,测定范围可达 0.0008%~0.020%,相对标准偏差为±5.9%,适合于矿石中微量砷的测定。

[关键词]尾矿石;二乙基二硫代氨基甲酸银(DDTC-Ag);紫外可见分光光度计

DOI: 10.33142/aem.v5i8.9448

中图分类号: O65

文献标识码: A

Copper Reagent Silver Spectrophotometric Determination of Arsenic in Tailings

JIANG Junling

Hebei Geological Exploration Institute of Geology Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, Shijiazhuang, Hebei, 050000, China

Abstract: This paper mainly introduces that after acid decomposition of tailing sample, arsenic is reduced to arsine in 1.5mol/L sulfuric acid medium with zinc particles as reducing agent. In order to effectively display the whole reaction process and facilitate the determination of product content, DDTC-Ag is used to develop the color of the product during the reaction. During the reduction of arsine, silver ions are generated into red colloidal silver, which is measured by spectrophotometry. This method is simple and accurate, with a determination range of 0.0008%~0.020% and a relative standard deviation of ±5.9%, which is suitable for the determination of trace arsenic in ores.

Keywords: tailings stone; silver diethyldithiocarbamate (DDTC-Ag); ultraviolet visible spectrophotometer

1 工程概况

1.1 课题来源及研究的背景和意义

1.1.1 课题研究的背景和意义

砷这种物质广泛地存在自然界中,比如各种矿物质、土壤中均可以检测到砷元素,同样也可以在人体部分组织中检测到微量的砷元素。在我们日常的饮食中,饮水、食用、呼吸等活动都可以获取微量的砷元素。研究表明,人体内砷元素含量不足会对人体的正常生长造成影响。砷作为人体必备的微量营养元素,对人体至关重要,根据生物学研究证实,一定含量的砷元素会加快人体内血红蛋白的合成,加快人体的新陈代谢速度,促进细胞的合成,延缓衰老,加快人体生长速度。但是不能过量,也不能过低,否则都会对人体造成损害,因此,需要对其含量进行严格控制。

从理化性质来讲,砷的化合物通常含有极强的毒性,一旦过多服用就会造成中毒,严重情况下甚至导致休克死亡。在砷的众多化合物中,相比而言,砷的无机化合物毒性相比有机化合物毒性要更强,三价态砷毒性强于五价态砷。根据研究显示,在众多的砷类化合物中,砷化氢毒性最强,为管制类剧毒化合物,这也是当前为止人们检测到的毒性最大的砷类化合物。人体砷元素含量的快速增加,会使得细胞无法正常代谢,出现吸氧困难,大量的砷元素对于血管壁也会造成较大的损伤,不断在人体内各个组织

进行渗透,最终进入人体中枢器官,使得人的身体器官严重受损。同时砷的氧化物还会对人体皮肤,眼睛等产生严重的刺激,危害非常大。砷化合物的毒性对比汇总如下:

表 1 砷在自然界的存在形式

砷的毒性	五价砷	会在许多生化反应与磷酸竞争,因为键结得不稳定,很快会水解而导致高能键(如 ATP)的消失。
	三价砷	会抑制含-SH 的酵素
	氢化砷	被吸收之后会很快与红血球结合并造成不可逆的细胞膜破坏。低浓度时氢化砷会造成溶血(有剂量-反应关系),高浓度时则会造成多器官的细胞毒性

砷元素作为一种毒性物质,一旦进行大量的排放,势必会产生严重的环境污染问题,在自然界中,砷污染主要是源自岩石风化,火山爆发等^[1]。这些活动产生的砷污染都是有限,而砷元素污染的主要来源是人类的生产活动,比如进行砷矿石的开采与冶炼,产生大量废弃物,随意流入环境中,造成严重的环境污染问题。

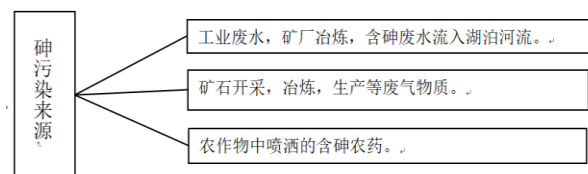


图 1 砷的污染来源情况

砷元素造成的污染非常严重, 主要包含以下两点:

第一, 引起严重的水污染。对于地表水来讲, 其砷的含量主要是受到自身水源以及地理位置的影响。如果地表水源附近含有砷矿厂, 金属冶炼等企业, 就会使得附近水源因为大量的废弃物排放而被污染, 导致其含有大量的砷元素。因为砷金属的毒害非常大, 人们在日常生活中, 一旦饮用了含砷量较高的水源之后, 就会严重影响其身体健康, 同时, 大量的水生物也会受到影响而无法正常地繁殖。第二, 严重污染土壤。砷元素在土壤中很少大量地存在, 正常来讲, 土壤中的砷元素的含量为 6mg/kg。土壤中的砷元素, 主要是人类在进行耕种的过程中, 大量喷洒含有砷的农药导致, 使得土壤中砷元素不断累积, 使得一些土壤中的砷元素已经严重超标, 砷元素在土壤中大量存在时, 会随着植物的生长不断被植物吸收, 进而对以此为食的人类或牲畜产生危害。

根据相关的数据调查显示, 在我国受到污染的土壤中, 受到不同程度砷污染的土壤占据 2.7%, 主要是集中在一些工业比较发达的东南以及沿海地区。此外, 很多林地以及耕地中也存在一定程度的砷污染现象。通过对一些金属加工以及冶炼企业的调查显示, 在这些企业的周边土壤中, 均含有大量的砷元素, 尤其是在其周边 150 米范围内的污染最严重。

1.1.2 课题来源

本课题主要针对金属或者非金属矿石开采完, 有利用价值的精矿被选走, 剩下的废渣。这类尾矿石中砷含量的探究及对环境的污染情况^[2]。主要方法是经酸分解的矿样, 在特定浓度的硫酸介质中, 当还原剂为锌粒, 砷被还原成砷化氢气体的情况下, 用吸收剂二乙基二硫代氨基甲酸钠吸收, 砷化氢还原显色, 使银离子生成胶状银单质, 从而用分光光度法测定。

1.2 尾矿石中砷的处理方法

尾矿石属于较难处理的工业废渣, 由于其数量庞大, 含有的有毒有害物质不确定, 再加上长时间裸露于地表, 其所含有的有毒有害物质对周围土体、水质及其空气都有较大的污染危害。通过资料查询, 对于尾矿石砷的检测方法, 国内外主要还都是一些化学分析方法。主要的分析检测方法有原子荧光光度法、硼氢化钾-硝酸银分光光度法、二乙基二硫代氨基甲酸盐光度法^[3]。原子荧光光度法及硼氢化钾-硝酸银分光光度法主要针对砷的痕量分析, 试验成本及检测精密度要求较高^[4]。二乙基二硫代氨基甲酸盐光度法在满足实验要求的前提下, 具有检测快, 灵敏度高的特征, 所以在对砷元素含量的分析中, 这种方法是比较常用的一种方法。本课题主要针对二乙基二硫代氨基甲酸盐光度法对尾矿中砷的检测方法讨论及影响结果的可能性因素。

1.3 课题主要研究内容

以尾矿石为处理对象, 经粗碎、中碎、细碎等前期处理工艺, 把矿石加工分解成满足实验目数的分析要求, 提供特定浓度的酸性介质, 把试样用酸分解掉, 使其在锌粒作为还原剂的前提下还原为砷化氢

气体, 用提前制备好的吸收剂吸收还原, 从而分析测定出来矿石中砷的残存量, 采取有针对性的措施用于砷含量较高的尾矿石进行回收处理, 尽可能降低给土壤及地下水体所带来的污染。

2 实验实例

2.1 尾矿石

尾矿石样品送样单

表 2 河北省某县某矿区金矿送样单

序号	样品编号	取样位置	岩矿石名称	样品袋数	分析项目
1	161822	LD14	蚀变岩	1	As
2	161823	LD15	蚀变岩	1	As
3	161824	LD16	蚀变岩	1	As
4	161825	LD17	蚀变岩	1	As
5	161826	LD18	蚀变岩	1	As
6	161835	Ck1	硅化蚀变岩	1	As
7	161836	Ck2	硅化蚀变岩	1	As
8	161837	Ck3	硅化蚀变岩	1	As
9	161838	Ck4	硅化蚀变	1	As
10	161839	Ck5	硅化蚀变	1	As

2.1.2 矿石样品



图 2 蚀变岩



图 3 硅化蚀变岩

2.2 测定仪器

2.2.1 紫外-可见分光光度计的类型

随着研究的不断深入以及实际应用的需求, 在进行实际检测过程中, 根据检测时, 检测波长的不同, 可以将其分为单波长和双波长分光光度计^[5]。前者适用于单一吸收波长物质的分析, 后者可以用于多波长吸收物质的分析, 非常方便。随着研究的不断开展, 紫外可见分光光度设备也得到了较大的发展, 如今市场上的光度计种类也非常多, 功能也更加地齐全, 但是这些设备的检测原理以及基本组成都比较相似, 主要包含下述五大部件^[6]。

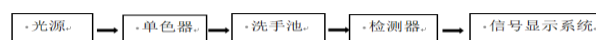


图 4 分光光度计组成部件框图

光源在光度计中主要是提供能量, 其提供的能量通常为多波长能量, 这些多波长能量首先进入单色器, 根据设定的条件, 成为某一特定的波长, 然后将选择的单波长照射进入样品池, 样品池中待检测的物质被该光束照射后, 就会吸收其中的能量, 经过吸收池的能量进入检测器后就会存在一个差值, 这个差值就是样品吸收信号, 最终信号

经过显示器进行放大,显示出其对应的吸光度或者透射比,然后根据其数值大小,结合标准曲线进行定量分析。

2.3 基本原理

对于任何一种物质来讲,其在微观上都是在进行不断的运动,主要体现在分子以及原子水平的运动上,这种运动通常存在一定的规律。根据物理学研究,物质内部的运动方式主要存在电子运动、分子振动、分子转动三种,每种运动方式都有各自的特征。分子在进行运动过程中,分别需要对应的能量来保持这种运动的状态,进而分子内部便存在三个不同的运动能级,即电子能级、振动能级和转动能级。不同能级的分子产生跃迁时释放的能量是不同的,每种分子只能吸收特定能级的能量,不同的能量又分别对应不同的波长,所以,各种物质内的分子在运动过程中,就会选择性地吸收能量进行跃迁,进而表现为每种物质对于波长的选择性。

表3 分光光度计性能指标

指标项目	性能指标要求	
	紫外段: A 段 190~340nm	可见段: B 段 340~900nm
波长准确度	$\pm 0.3\text{nm}$	$\pm 0.5\text{nm}$
波长重复性	$\leq 0.2\text{nm}$	$\leq 0.5\text{nm}$
最小光谱带宽误差	$\leq 20\%$	$\leq 20\%$
透射比准确度	$\pm 0.3\%T$	$\pm 0.3\%T$
透射比重复性	$\leq 0.1\%T$	$\leq 0.1\%T$
漂移 (30min)	$\leq 0.1\%T$	$\leq 0.1\%T$

2.4 实验试剂

- ①40%氯化锡溶液
- ②15%碘化钾溶液
- ③氯仿吸收显色剂
- ④脱脂棉
- ⑤抗坏血酸溶液
- ⑥铜试剂银的配置

a. 准确称取硝酸盐试剂 1.7g, 加水 100ml 溶解;

b. 称定二乙基二硫代氨基甲酸钠 2.3g, 加水溶解并稀释至 100ml;

c. 在低温 20 摄氏度, 将 b 溶液滴入 a 溶液, 并不断搅拌, 抽吸过滤, 空气中干燥, 研细备用^[7]。

⑦标准砷溶液制备: 测试前将三氧化砷进行恒温干燥处理 2 小时, 准确称取干燥后的氧化砷 132mg, 移取 0.5mol/L NaOH 溶液 10ml 进行溶解, 待完全溶解之后, 加入 1+4 硫酸适量, 调节溶液为酸性, 定量转移至 1000ml 量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 即得。精密移取 100ml, 置于 1000ml 量瓶中, 加水定容至刻度, 即得 (或先用 5ml 5%NaOH 溶解, 再用 2ml 1+2 硫酸酸化, 移入 1000ml 容量瓶)^[8]。

2.5 操作规程

(1) 分析手续

准确称取样品约 50~100mg, 置于 50~100ml 碘量瓶中,

依次准确加入硝酸, 盐酸, 1+1 硫酸, 10ml, 3ml, 6ml, 用电热炉加热至完全溶解, 当容器内出现白烟之后, 继续加热约 5 分钟, 停止加热, 室温冷却。加水 20ml, 冷却后加入 15%KI 2ml, 立即摇匀, 并放置约半个小时, 加入无砷锌粒 4g, 随即用带有导管的塞子密封, 另一端的导管插入试管中, 并用 10ml 氯仿淹没导管口, 用来吸收分解的有毒气体砷化氢, 反应时间为 40min, 取下导管, 挥发的体积用氯仿补充至 10ml, 加紧塞子摇匀, 在 530nm 处, 1cm 比色杯, 以氯仿吸收液作参比测量吸光值^[9]。

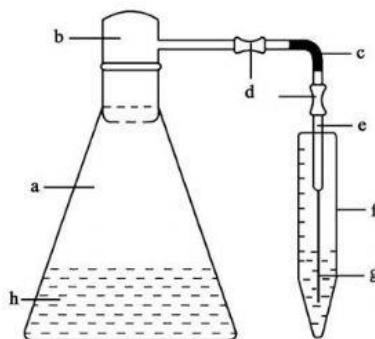


图5 砷化氢发生装置示意图

a-锥形瓶 b-橡胶塞 c-胶皮管 d-乙酸铅脱脂棉

e-玻璃导管 f-比色管 g-氯仿吸收液 h-无砷锌粒反应液

(2) 标准曲线

吸取 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20ug 砷标准于 50~100ml 锥形瓶中, 加 1+1 硫酸 6ml, 加水 20ml, 在电热板上加热溶解, 待加热至白烟冒 SO₃ 白烟 5~10 分钟后, 取下冷却, 用少量水冲洗杯壁, 加水 20ml, 冷却后加入 15%KI 2ml, 立即摇匀, 并放置约半个小时, 加入无砷锌粒 4g, 立即用带有导管的塞子塞紧, 导管同时插入预先盛有 10ml 氯仿的吸收液的试管中, 使产生的砷化氢与吸收液反应 40min 后, 取下导管, 挥发的体积用氯仿补充至 10ml, 加紧塞子摇匀, 在 530nm 处, 1cm 比色杯, 以氯仿吸收液作参比测量吸光值^[10]。标准曲线如下图:

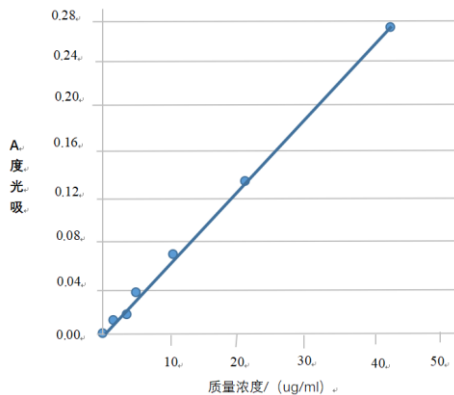


图6 标准曲线的绘制

(3) 计算公式

$$As\% = \frac{ug \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad (1)$$

(4) 计算结果

表 4 计算结果

序号	试样编号	称样量 g	吸光度	相当 $\mu\text{g/g}$	含量%
1	161822	0.1	0.170	20.0	0.015
2	161822	0.1	0.172	20.1	0.015
3	161824	0.1	0.169	20.0	0.015
4	161824	0.1	0.173	20.1	0.015
5	161825	0.1	0.168	19.8	0.015
6	161835	0.1	0.222	25.0	0.019
7	161836	0.1	0.225	25.2	0.019
8	161837	0.1	0.226	25.4	0.019
9	161838	0.1	0.221	25.0	0.019
10	161839	0.1	0.224	25.2	0.019

(5) 注意事项

①乙酸铅脱脂棉不能塞太严,以免影响和阻碍气流的逸出,使结果偏低或失败。

②导管和塞子必须塞紧,务必使装置不漏气。

3 质量参数及误差来源

3.1 质量参数

综上所述,在进行样品含量测定过程中,首先需要绘制一条标准曲线。分别按照上述方法配置得到不同浓度的标准砷溶液,并按照操作规程进行检测,得到各个浓度砷溶液对应的吸光度数值。然后以砷浓度为横坐标,其吸光度值为纵坐标进行线性回归,绘制标准曲线。经过本次的测试分析,最终得到的线性方程为: $y=0.15250x-0.13$, 测试范围为 $0-40 \mu\text{g/mL}$ 。

3.2 误差来源

3.2.1 称样量的选择

砷在地壳中的含量约为 $2-5\text{mg/kg}$,在对样品进行测试过程中,首先要确保一个合理的称样质量,保证样品可以溶解,同时配置的样品浓度又在标准曲线范围之内,而且不能低于检测限。经过大量的测试与方法验证之后,当测试物样品质量为 0.1g 时,样品可以完全溶解,并且测试结果在标准曲线范围之内,测定结果准确。

3.2.2 样品的分解

在砷的测试中样品分解步骤至关重要。总的原则是使试样分解完全,但也要同时保证试验过程中装置的密封性。

3.2.3 样品的均匀性

矿石中的砷含量往往较低,大多数以硫化物矿的形式存在于自然界中,如雌黄、雄黄、砷黄铁矿等,砷也以氧化物和少量的单质形态存在。对于一些特殊的硫化物,在对其进行前处理过程中,难度非常大,主要是因为其不容易粉碎,进而对于后续的测试结果准确度产生影响,如果粉

碎不均匀,就会造成测试的结果无法代表其真实结果。同时,在一些研究中,学者认为,对于矿物质来讲,其检测结果,并不主要受其粉碎程度的影响,而是取决于棒磨机碎矿时间。尤其是对于硫化物,其自身的硬度不高,可以在对其粉碎加工的过程中,增加与颗粒金的摩擦时间,能够极大地提高样品的均匀度,进而避免了出现较大测试误差,提高测试结果的准确性。部分学者还针对大量的矿石展开对比研究,分析不同矿物质在粉碎处理过程中,粉碎研磨时间对于矿石加工均匀度的影响,经过大量的研究结果显示,矿物质最少需要经过 4 小时的粉碎研磨才能达到较好的均匀度,大颗粒矿种棒磨机碎矿时间更应达到 5 个小时。

3.3 影响测定结果的因素

3.3.1 其他干扰离子

矿石中铬离子、钴离子、铜离子等金属离子会对砷化氢的发生产生一定的干扰,但它们在特定尾矿石的存量,对本法不会产生明显的干扰。铋所形成的铋化氢会与铜试剂银形成红色络合物从而干扰测定,但是在碘化钾溶液和硫酸介质中,微量铋的干扰可以被抑制^[11]。

3.3.2 无砷锌粒规格

砷化氢的发生也对锌粒的规格大小有要求,直径最好选用为 $2.5\sim 3.0\text{mm}$ 的无砷锌粒,颗粒太小会导致反应速度太快,砷化氢与 Ag-DDC 接触反应不完全,使结果偏低;颗粒太大,总接触面积小使反应速度慢,反应时间又加长。

3.3.3 熔矿及装置原因

由于样品熔矿不完全或者样品反应过程中装置漏气导致砷化氢气体没有被氯仿吸收液完全吸收的原因,导致最终测试结果存在较大的偏差,往往比实际值要低。所以,为了保证测试结果的准确性,就必须严格按照相关操作进行检测,保证设施的气密性,只有这样才能保证检测结果的真实有效。

3.3.4 吸收定律偏离

理论上讲,不同浓度的砷元素,在紫外分光设备中会对应一个相应的吸光度,而且不同浓度的砷溶液与其吸光度数值存在一个线性关系,比如,砷溶液浓度为 1 时,对应吸光度为 0.2,那么当其浓度为 3 时,对应的吸光度理论上为 0.6,存在明显的比例关系。通过这种关系可以绘制出一条通过零点,斜率为 K 的标准线性图。这也是绝大部分物质基本的规律,通过标准曲线,可以通过对某一物质的测试,得到其吸光度数值,然后将吸光度带入标准曲线,便可以计算得到该物质中砷元素对应的含量,非常方便。但是对于一些比较特殊的物质来讲,可能并不存在明显的线性关系,比如随着浓度的增加,其吸光度可能并不会按照比例增加,所以无法绘制标准曲线,存在偏离光吸收,从而影响测定结果的准确度。

4 结论

砷在工业和经济活动中有着广泛的应用。本文试验

证明用二乙基二硫代氨基甲酸银溶于氯仿作为吸收液时,反应速度快,容易掌握,效果好。此法与国家标准样品的验证,获得了满意结果,与尾矿砷标准方法的对比良好。其中方法检出限为 $0.014\mu\text{g}/\text{ml}$,测定结果的最终相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 $4.15\%\sim 7.17\%$,准确度 $0.58\%\sim 5.57\%$,方法测定范围为 $0.050\%\sim 0.35\%$,其结果精密度较高。

[参考文献]

- [1]潘懋,李铁峰.环境地质学[M].北京:高等教育出版社,2003.
- [2]龙学祥.探矿选矿中各元素分析测定[M].北京:冶金工业出版社,2011.
- [3]陈正坤.化工产品和石油产品中的元素分析[J].理化检验,1985,21(4):282-283.
- [4]陈培榕,邓博.现代仪器分析实验与技术[M].北京:清华大学出版社,1999.
- [5]刘约权.现代仪器分析[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [6]张法庆.有机化学[M].北京:北京工业出版社,2008.
- [7]高职高专化学教材编写组.分析化学[M].北京:高等教育出版社,2008.
- [8]邓源喜,许晖,李妍,等.氢化物发生—原子荧光法测定砷研究[J].粮食和油脂,2011(6):45.
- [9]朱嘉云,张红,王利人.有机分析[M].北京:化学工业出版社,2004.

作者简介:姜俊岭(1988.4—),毕业院校:河北科技大学,专业:环境工程,就职单位:中化地质矿山总局河北地质勘查院,职务:实验室主任,职称级别:中级工程师。