

次亚磷酸钠分离-重铬酸钾滴定法 测定钨尾矿中砷含量

吕长宽¹ 骆捡花² 唐莉福¹ 唐碧玉¹ 曾志平¹

(1. 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 广西 桂林 541004;

2. 恒晟水环境治理股份有限公司, 广西 桂林 541100)

摘要 选矿中产生的钨尾矿长期堆放, 经过雨水冲刷, 钨尾矿中的砷会进入到水土中, 造成环境污染, 准确测定钨尾矿中砷含量, 有利于监测钨尾矿中砷对环境的污染程度。采用硝酸-氯酸钾饱和溶液和氟化铵溶液分解样品, 再用硫酸溶液冒烟赶尽硝酸, 在盐酸介质中, 以硫酸铜为催化剂, 用次亚磷酸钠将砷离子还原成元素态, 析出的砷过滤分离, 除去其他杂质。在硫酸溶液中, 用过量的重铬酸钾标准溶液滴定溶解单质砷, 过量的重铬酸钾以二苯胺磺酸钠为指示剂, 用硫酸亚铁标准溶液返滴定。通过优化样品溶解条件和砷沉淀还原条件, 建立了次亚磷酸钠分离-重铬酸钾容量法测定钨尾矿中砷含量的分析方法。通过测定滤液中的砷含量, 考察了滤液中砷含量对砷测定结果的影响, 可忽略不计, 表明实验中砷沉淀完全。通过沉淀单质砷, 过滤使砷与杂质元素分离, 消除了杂质元素对砷测定的影响。运用重铬酸钾容量法测定 3 个钨尾矿样品中的砷, 并进行加标回收实验, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 在 0.14%~2.1%, 加标回收率在 97.0%~101%。方法操作简单、精密度高, 适合钨尾矿中高含量砷的测定, 测定结果与碱融分离-碘量法结果基本一致。

关键词 固体废物; 次亚磷酸钠; 重铬酸钾; 钨尾矿; 砷

中图分类号: O652 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2024)07-0881-08

Determination of Arsenic Content in Tungsten Tailings by Potassium Dichromate Titration Method with Sodium Hypophosphite Separation

LYU Changkuan¹, LUO Jianhua², TANG Lifu¹, TANG Biyu¹, ZENG Zhiping¹

(1. China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin, Guangxi 541004, China;

2. Heng Sheng Water Environmental Management Co., Ltd., Guilin, Guangxi 541100, China)

Abstract Tungsten tailings produced in mineral processing are piled up for a long time, and after being washed by rain, the arsenic in tungsten tailings will enter the water and soil, causing environmental pollution. Accurate determination of the arsenic content in tungsten tailings is conducive to monitoring the degree of environmental pollution caused by arsenic in tungsten tailings. The sample was decomposed with nitrate and potassium chlorate saturated solution and ammonium fluoride solution, and then smoked with

收稿日期: 2023-09-25

修回日期: 2024-02-07

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科 AD20325011)

作者简介: 吕长宽, 男, 工程师, 主要从事矿产和环境样品分析测试研究。E-mail: 547874462@qq.com

引用格式: 吕长宽, 骆捡花, 唐莉福, 等. 次亚磷酸钠分离-重铬酸钾滴定法测定钨尾矿中砷含量[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(7): 881-888.

LYU Changkuan, LUO Jianhua, TANG Lifu, et al. Determination of Arsenic Content in Tungsten Tailings by Potassium Dichromate Titration Method with Sodium Hypophosphite Separation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(7): 881-888.

sulfuric acid solution to drive out nitric acid. In hydrochloric acid medium, with copper sulfate as catalyst, sodium hypophosphite was used to reduce arsenic ions to elemental state, and the precipitated arsenic was filtered and separated to remove other impurities. In sulfuric acid solution, the dissolved elemental arsenic was titrated with excess potassium dichromate standard solution, and the excess potassium dichromate was reversed titrated with ferrous sulfate standard solution using sodium diphenylamine sulfonate as an indicator. A method for the determination of arsenic content in tungsten tailings by sodium hypophosphite separation-potassium dichromate volumetric method was established by optimizing the conditions of sample dissolution and arsenic precipitation reduction. The effect of arsenic content in filtrate on the results of arsenic determination was investigated, and arsenic content in the filtrate could be ignored. The results showed that arsenic precipitated completely in the experiment. Arsenic was separated from impurity by precipitation and filtration, and the influence of impurity on arsenic determination was eliminated. The potassium dichromate volumetric method was used to determine arsenic in three tungsten tailings samples, and the standard recovery test was carried out. The relative standard deviation (RSD, $n = 11$) of determination results were between 0.14% and 2.1%. The spiked recoveries were between 97.0% and 101%. The method was simple, accurate and suitable for the determination of high arsenic content in tungsten tailings. The results were basically consistent with those of alkali-melt separation and iodimetry.

Keywords solid waste; sodium hypophite; potassium dichromate; tungsten tailings; arsenic

砷常与金属硫化物矿密切共生,在开发利用金属矿时,砷是主要的有害杂质元素,除影响矿产品的品质外,还会对金属矿的冶金处理过程造成严重的环境污染^[1-2]。我国是钨资源大国,在选矿过程中会产生大量的钨尾矿^[3-5],大部分的钨尾矿被填埋在尾矿库或深埋地下,经过雨水淋洗,钨尾矿中的砷会进入水体、土壤中,并通过饮食进入人体,威胁人类的身体健康^[6-7]。因此,为了能够有效降低环境污染和实现钨尾矿资源的有效利用^[8],建立一种方法准确测定钨尾矿中砷含量具有重要意义。

通常测定砷含量的方法主要有原子荧光光谱法^[9-10]、原子吸收光谱法^[11]、电感耦合等离子体发射光谱法^[12]、分光光度法^[13]、滴定法^[14-15]等。近年来,随着时间的推移,暴露在环境中的钨尾矿经过风化,带来的重金属污染,引起了人们的关注。目前钨尾矿中砷含量的研究测定仍鲜有报道,仅有陈祝炳等^[9]提出用原子荧光光谱法进行测定,但钨尾矿成分复杂,里面的砷含量高低不一,原子荧光光谱法只适用于低含量砷的测定,对于高含量砷的测定,常选用化学滴定法,滴定法成本低,且能减小因反复稀释带来的误差。本文采用沉淀分离法^[14],研究了重铬酸钾滴定法测定钨尾矿中的砷含量,优化了样品溶解条件和砷还原条件,通过沉淀单质砷,过滤使砷与杂质元素分离,消除了杂质元素对砷测定的影响,保证了结果的准确性,其测定结果与碱熔分离-碘量法测定结果进行了对比,结果表明,两种方法存在的误

差在分析要求范围内。方法适用于钨尾矿中高含量砷的测定,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氟化铵、氯酸钾、五水合硫酸铜、次亚磷酸钠、硫酸铵、二苯胺磺酸钠、七水合硫酸亚铁均为分析纯试剂,重铬酸钾为基准试剂。

氟化铵溶液(200 g/L)、硫酸溶液(1+1)、硫酸溶液(1+6)、硫酸铵溶液(50 g/L)、磷酸溶液(1+1)、二苯胺磺酸钠指示剂(5 g/L)。

硝酸-氯酸钾饱和溶液:将氯酸钾溶解于硝酸中,进行搅拌,直至饱和。

硫酸铜溶液(100 g/L):称取 10 g 五水合硫酸铜溶于 100 mL 水中,混匀。

次亚磷酸钠溶液(2 g/L):称取 2 g 次亚磷酸钠溶于 1 000 mL 盐酸(1+1)中,混匀。

重铬酸钾标准溶液 I [$c(1/6K_2Cr_2O_7 = 0.02507 \text{ mol/L})$]:准确称取 1.229 0 g 预先在 150~160 °C 烘 1.5~2 h 的基准重铬酸钾于 500 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

重铬酸钾标准溶液 II [$c(1/6K_2Cr_2O_7 = 0.05014 \text{ mol/L})$]:准确称取 2.458 0 g 预先在 150~160 °C 烘 1.5~2 h 的基准重铬酸钾于 500 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释

至刻度,摇匀。

硫酸亚铁标准溶液 I [$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \approx 0.025 \text{ mol/L}$]:称取 7.0 g 七水合硫酸亚铁于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 水后,再缓慢加入 25 mL 硫酸,边加边搅拌至溶解完全,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

硫酸亚铁标准溶液 II [$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \approx 0.050 \text{ mol/L}$]:称取 14.0 g 七水合硫酸亚铁于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 水后,再缓慢加入 25 mL 硫酸,边加边搅拌至溶解完全,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。准确移取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液于 300 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 硫酸溶液(1+6),10 mL 磷酸溶液(1+1),3 滴二苯胺磺酸钠指示剂,用硫酸亚铁标准溶液滴至溶液由紫色刚好变成绿色即为终点。每次测定前均需要重新测定重铬酸钾标准溶液与硫酸亚铁标准溶液体积比 K 值。

体积比 K 值按公式(1)计算:

$$K = \frac{V_1}{V_2} \tag{1}$$

式中: K ——重铬酸钾标准溶液与硫酸亚铁标准溶液体积比; V_1 ——移取重铬酸钾标准溶液体积,mL; V_2 ——滴定消耗硫酸亚铁标准溶液体积,mL。

1.2 实验方法

1.2.1 样品酸溶处理

根据样品中砷的质量分数,按照表 1 称取相应的样品(预先于 105 °C 烘箱中烘 1.5 h 后,置于干燥器中冷却至室温)于 250 mL 烧杯中,加入 15 mL 硝酸-氯酸钾饱和溶液和 2 mL 氟化铵溶液后,盖上表面皿,置于电热板上进行低温加热分解,蒸发至约 5 mL,取下,稍冷。加入 15 mL 硫酸溶液(1+1),再将烧

杯置于电热板上继续加热至冒浓白烟约 3 min,取下,稍冷。用少量水吹洗表面皿和杯壁,继续在电热板上加热至冒浓白烟约 8 min,取下,冷却。加入 15 mL 水,置于电热板上加热,使可溶性盐类溶解完全,取下,冷却。往烧杯中加入 30 mL 盐酸后,将烧杯中溶液转入 300 mL 锥形瓶中,体积控制在 60~70 mL。加入 1 mL 硫酸铜溶液,置于电热板上加热至 60~70 °C,在不断摇动下,加入次亚磷酸钠至黄色褪去,并过量 1~2 g。插上带有橡皮塞的回流冷凝管,加热微沸 30 min 后,保温 30 min,使沉淀凝聚完全,取下,冷却。取下回流冷凝管,用次亚磷酸钠溶液洗涤冷凝管和橡皮塞,用中速滤纸过滤,以次亚磷酸钠溶液洗涤锥形瓶及沉淀 4 次,再用硫酸铵溶液洗涤锥形瓶及沉淀 8 次,洗净次亚磷酸钠。

表 1 试料量

Table 1 Sample quantity

The mass fraction of arsenic/%	Sample mass/g
0.50—2.00	0.5
>2.00—5.00	0.3
>5.00—10.00	0.2
>10.00—30.00	0.1

1.2.2 样品中砷的滴定

把滤纸及砷沉淀移入原锥形瓶中,加入 50 mL 硫酸溶液(1+6),用滴定管加入 50.00 mL 重铬酸钾标准溶液,用橡皮塞塞紧,避免单质砷被空气氧化,剧烈摇动,使滤纸被搅碎,保证滤纸中的单质砷被氧化溶解。加入 10 mL 磷酸溶液(1+1),3 滴二苯胺磺酸钠指示剂,用硫酸亚铁标准溶液滴定至紫色退去,并适当过量,再用重铬酸钾标准溶液滴至溶液由绿色刚好变成紫色即为终点。根据样品中砷的质量分数,按照表 2 选择合适的标准溶液。

表 2 标准溶液的选择

Table 2 Selection of standard solution

The mass fraction of arsenic/%	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ standard solution	FeSO_4 standard solution
0.5—5.00	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ standard solution I	FeSO_4 standard solution I
>5.00—30.00	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ standard solution II	FeSO_4 standard solution II

1.2.3 结果的计算

按式(2)计算样品中砷含量(%)。

$$\omega = \frac{C \times [(V_3 - K \times V_4 + V_5) - (V_3 - K \times V_6 + V_7)] \times 1.2 \times 74.92 \times 10^{-3}}{m \times 6} \times 100 \tag{2}$$

公式中: ω ——样品中砷含量,%; C ——重铬酸钾标准溶液的浓度,mol/L; V_3 ——滴定样品加入的重铬酸钾标准溶液体积,mL; K ——重铬酸钾标准溶液与硫酸亚铁标准溶液体积比; V_4 ——滴定样品

消耗的硫酸亚铁标准溶液总体积,mL; V_5 ——滴定过量硫酸亚铁标准溶液消耗重铬酸钾标准溶液体积,mL; V_6 ——滴定空白消耗的硫酸亚铁标准溶液总体积,mL; V_7 ——滴定空白中过量硫酸亚铁标准溶

液消耗重铬酸钾标准溶液体积, mL; 1.2——单质砷和重铬酸钾反应的摩尔数倍数; 74.92——砷的摩尔质量, g/mol; m ——试料的质量, g; 6—— $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 与 $c(K_2Cr_2O_7)$ 比值。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解条件的选择

酸溶法中常用氧化性酸和还原性酸来分解样品, 但用还原性酸单独分解含砷样品时, 还原性酸容易将样品中的砷还原成三价并生成易挥发的 $AsCl_3$, 导致样品中砷含量偏低。为了保证结果的准确性, 使样品中砷呈稳定的五价状态, 砷矿物一般用硝酸-氯酸钾饱和溶液和硫酸进行分解^[1]。由于钨尾矿样

品中存在一定量的硅酸盐, 为了保证样品溶解完全, 溶样时加入一定量的氟化铵溶液, 具有较好的溶解效果^[15]。本文用硝酸-氯酸钾饱和溶液、氟化铵溶液和硫酸溶液对样品进行分解。

2.1.1 硝酸-氯酸钾饱和溶液的用量影响

根据表 1 称取 Z-1、Z-6 两个钨尾矿样品, 分别加入不同体积的硝酸-氯酸钾饱和溶液分解试样, 其他步骤按实验方法进行操作, 结果见表 3。由表 3 结果可以看出, 硝酸-氯酸钾饱和溶液体积为 5 mL 时, 样品溶解不完全, 体积为 10、15、20 mL 时, 样品溶解完全, 溶液清亮。为了保证样品溶解完全及节省试剂, 实验选择硝酸-氯酸钾饱和溶液用量为 15 mL。

表 3 硝酸-氯酸钾饱和溶液的用量影响

Table 3 Effects of nitrate-potassium chlorate saturated solution dosage

Sample No.	Amount of saturated solution added/mL	Phenomenon	Found $\omega/\%$
Z-1	5	The sample was not completely dissolved	1.06
	10	Sample dissolution	1.21
	15	Sample dissolution	1.26
	20	Sample dissolution	1.24
Z-6	5	The sample was not completely dissolved	26.08
	10	Sample dissolution	26.68
	15	Sample dissolution	26.65
	20	Sample dissolution	26.63

2.1.2 氟化铵溶液的用量影响

为保证样品溶解完全, 可在溶样时加入一定量的氟化铵溶液溶解硅酸盐。对溶解样品时加入的氟化铵溶液体积进行了考察。称取 Z-1、Z-6 两个钨尾矿样品, 分别加入 0、0.5、1.0、2.0、

3.0 mL 氟化铵溶液, 其他步骤按实验方法进行操作, 结果见表 4。通过观察实验现象和结果发现, 加入 1.0~3.0 mL 氟化铵溶液均能使样品分解完全, 溶液清亮。实验选择氟化铵溶液加入体积为 2.0 mL。

表 4 氟化铵溶液的用量影响

Table 4 Effects of ammonium fluoride solution dosage

Sample No.	Amount of ammonium fluoride solution added/mL	Phenomenon	Found $\omega/\%$
Z-1	0	Sample decomposition incompletely	1.01
	0.5	Sample decomposition incompletely	1.12
	1.0	Sample decomposition completely	1.21
	2.0	Sample decomposition completely	1.25
	3.0	Sample decomposition completely	1.22
Z-6	0	Sample decomposition incompletely	25.62
	0.5	Sample decomposition incompletely	26.19
	1.0	Sample decomposition completely	26.62
	2.0	Sample decomposition completely	26.68
	3.0	Sample decomposition completely	26.69

2.1.3 硫酸溶液的用量影响

通过使用次亚磷酸钠将溶液中的五价砷还原成单质砷时, 由于硝酸会与单质砷反应, 导致最后样品中砷含量偏低, 所以溶液中不能存在硝酸, 多余的硝酸需要通过加入一定量的硫酸溶液, 进行加热冒硫酸

烟除尽。通过加入不同体积的硫酸溶液进行冒烟, 其他步骤按实验方法进行操作, 结果见表 5。由表 5 结果可以看出, 分别加入体积为 10、15、20 mL 的硫酸溶液, 均能通过冒烟除尽硝酸, 不会发生溅跳, 且结果趋于稳定。实验选择硫酸溶液加入体积为 15 mL。

表 5 硫酸溶液的用量影响

Table 5 Effects of sulfuric acid solution dosage

Sample No.	Amount of sulfuric acid solution added/mL	Phenomenon	Found $\omega/\%$
Z-1	5	Smoking not obviously,a little splash	1.13
	10	Smoking clearly,no splashes	1.21
	15	Smoking clearly,no splashes	1.25
	20	Smoking clearly,no splashes	1.22
Z-6	5	Smoking not obviously,no splashes	26.12
	10	Smoking clearly,no splashes	26.66
	15	Smoking clearly,no splashes	26.63
	20	Smoking clearly,no splashes	26.69

2.2 样品中砷还原条件的选择

2.2.1 盐酸的用量影响

在强酸性的条件下,砷酸盐具有氧化性,且酸度越高,砷酸盐的氧化性就越强,与次亚磷酸钠反应越完全。为了验证盐酸的用量对氧化还原反应的影响,实验通过加入不同体积的盐酸,其他步骤按实验方法进行操作,结果见表 6。由表 6 结果可以看出,盐酸加入体积为 20~40 mL 时,结果趋于稳定,表明溶液中的酸度比较合适,有利于五价砷能完全被还原成单质砷。实验选择盐酸加入体积为 30 mL。

表 6 盐酸用量的影响

Table 6 Effects of hydrochloric acid dosage

Sample No.	Amount of hydrochloric acid added/mL	Found $\omega/\%$
Z-1	10	1.15
	20	1.21
	30	1.26
	40	1.24
Z-6	10	22.56
	20	26.58
	30	26.68
	40	26.70

2.2.2 硫酸铜溶液的用量影响

硫酸铜在方法中起催化作用,可快速使砷离子被还原为单质砷。为了考察硫酸铜溶液的用量对氧化还原反应的影响,通过加入 0、0.5、1.0、2.0 mL 硫酸铜溶液,其他步骤按实验方法进行操作,结果见表 7。通过表 7 结果可以看出,当硫酸铜溶液加入量为 0、0.5 mL 时,砷离子不能快速被还原成单质砷,导致样品中砷结果偏低。当硫酸铜溶液加入量为 1.0、2.0 mL 时,砷离子被快速还原成单质砷,测定结果也趋于稳定。实验选择硫酸铜溶液加入体积为 1.0 mL。

2.2.3 恒温静置时间的影响

在加热快速还原溶液中的砷离子为单质砷沉淀时,对恒温静置时间进行了探讨。分别对 10、20、

30、40 min 四个时间段进行条件实验,对 Z-1、Z-6 两个钨尾矿样品中的砷含量进行了测定,结果见表 8。通过结果可以看出,当静置时间为 10 min 时,测定结果偏低;静置时间在 20~40 min 时,测定结果趋于稳定。在实验范围内,随着静置时间的增长,砷沉淀越完全,为了保证结果的准确性以及节约时间,实验选择恒温静置时间为 30 min。

表 7 硫酸铜溶液的用量影响

Table 7 Effects of copper sulfate solution dosage

Sample No.	Amount of copper sulfate solution added/mL	Found $\omega/\%$
Z-1	0	1.01
	0.5	1.12
	1.0	1.26
	2.0	1.21
Z-6	0	24.69
	0.5	26.01
	1.0	26.64
	2.0	26.66

表 8 恒温静置时间的影响

Table 8 Effects of constant temperature standing time

Sample No.	Constant temperature standing time/min	Found $\omega/\%$
Z-1	10	1.11
	20	1.21
	30	1.23
	40	1.26
Z-6	10	25.19
	20	26.61
	30	26.69
	40	26.64

2.3 滤液中砷含量的影响

实验过程中,当试液中的砷离子沉淀不完全时,未沉淀的砷离子可能会被过滤到滤液中,为了保证结果的准确性,可以通过测定滤液中的砷含量,探讨滤液中的砷含量对测定结果的影响程度,进一步判断溶液中的砷离子沉淀是否完全。将 Z-1、Z-5、Z-6 三个钨尾矿样品按照实验步骤进行操作,运用 ICP-

AES 法测定三个样品中滤液里的砷含量,结果见表 9。由表 9 结果可以看出,滤液中的砷含量对实验结果的影响较小,可以忽略不计。

表 9 滤液中砷含量的影响
Table 9 Effects of arsenic content in filtrate

Sample No.	Found of arsenic in filtrate $\omega/\%$	Found of arsenic in the samples $\omega/\%$
Z-1	0.005 9	1.25
Z-5	0.010	6.79
Z-6	0.032	26.65

2.4 干扰元素的影响

钨尾矿中各杂质元素的最高含量为:Ca(20%)、Fe(30%)、Al(10%)、W(2%)、Cu(2%)、Zn(5%)、S(25%)、F(10%)、Si(30%)。分别移取 3 份含 2.5 mg和 30 mg 的砷标准溶液,并分别按表 10 加入最大量共存离子量,按实验方法进行操作,考察共存离子对砷含量测定的干扰情况,测定结果见表 10。由表 10 可以看出,两个含量的标准溶液测定值的相对误差在-1.2%~1.6%,可见钨尾矿样品中的共存离子通过沉淀分离被除去,对砷含量的测定无影响。

表 10 干扰元素的影响
Table 10 Effects of interfering elements

Amount of arsenic in standard solution/mg	Amount of co-existing ions added/mg	Found of arsenic ω/mg	RE/%
2.5	100 mg Ca,150 mg Fe,50 mg Al,	2.47	-1.20
2.5	10 mg W,10 mg Cu,25 mg Zn,	2.48	-0.80
2.5	400 mg SO_4^{2-} ,50 mg F,150 mg Si	2.54	1.60
30	20 mg Ca,30 mg Fe,10 mg Al,	29.81	-0.63
30	2 mg W,2 mg Cu,5 mg Zn,	29.75	-0.83
30	80 mg SO_4^{2-} ,10 mg F,30 mg Si	29.71	-0.97

2.5 精密度实验和加标回收实验

按照实验方法,分别对 Z-1、Z-5、Z-6 三个钨尾矿样品的砷进行平行测定 11 次,并进行全流程加标

回收实验,测定结果见表 11。由表 11 可以看出,样品中砷含量测定结果的相对标准偏差(RSD)在 0.14%~2.1%,加标回收率在 97.0%~101%。

表 11 方法精密度和加标回收实验
Table 11 Precision of the method and spiked recovery of the method($n=11$)

Sample No.	Found $\omega/\%$	Average/%	SD/%	RSD/%	Added/%	Total found/%	Recoveries/%
Z-1	1.25 1.20 1.22	1.24	0.025	2.1	0.5	1.73	98.0
	1.21 1.28 1.23				1.0	2.25	101
	1.27 1.26 1.23				2.0	3.22	99.0
	1.24 1.26						
Z-5	6.77 6.73 6.79	6.75	0.045	0.67	3.0	9.66	97.0
	6.71 6.69 6.80				6.0	12.63	98.0
	6.73 6.78 6.71						
	6.82 6.70						
Z-6	26.61 26.69 26.66	26.66	0.037	0.14	10.0	36.56	99.0
	26.61 26.71 26.65						
	26.63 26.67 26.72						
	26.64 26.66						

2.6 方法比对实验

由于钨尾矿没有相应的标准物质,为了保证结果的准确性,将 Z-1、Z-5、Z-6 三个钨尾矿样品分别按

照实验方法进行测定和碱融分离-碘量法^[1]进行测定,比对结果见表 12。由表 12 可以看出,两种方法的结果基本一致。

表 12 方法比对实验结果

Table 12 Comparison test results of method

Sample No.	Found of method/%	Found of alkali-melt separation-iodometry/%
Z-1	1.24	1.20
Z-5	6.75	6.81
Z-6	26.66	26.58

3 结论

本文针对砷的化学性质,采用强氧化性酸来溶解样品,硫酸冒烟赶尽硝酸,在强酸条件下,用次亚磷酸钠将五价砷还原成单质砷沉淀,通过过滤分离除去杂质元素的干扰,用重铬酸钾滴定法滴定砷含量。方法成本低、精密度高,尤其适用于条件有限的矿山实验室对钨尾矿中高含量砷的测定。

参考文献

[1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析:第三分册[M]. 第四版. 北京:地质出版社,2011:259-264.
Editorial Board of Rock Mineral Analysis. Rock mineral analysis: volume III [M]. 4th ed. Beijing: Geological Publishing House,2011:259-264.

[2] 王明燕,肖仪武,刘娟. 砷的赋存状态对云南某银铅锌多金属矿选矿的影响[J]. 有色金属工程,2023,13(1): 81-85.
WANG Mingyan, XIAO Yiwu, LIU Juan. Effect of occurrence state of arsenic on benefici-ation of silver-lead-zinc polymetallic ore in Yunnan[J]. Nonferrous Metals Engineering,2023,13(1):81-85.

[3] 曾庆钊. 利用钨尾矿制备地质聚合物及其性能研究[D]. 赣州:江西理工大学,2021.
ZENG Qingpo. Study on the properties of geopolymer prepared by tungsten tailings [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2021.

[4] 董志询. 某钨尾矿库周边农田土壤重金属污染特征与评价[D]. 南昌:南昌航空大学,2019.
DONG Zhixun. Characteristics and evaluation of heavy metal pollution in farmland soil around a tungsten tailings pond[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2019.

[5] 吕长宽,唐碧玉,吴琼,等. 超声提取-离子色谱法测定钨尾矿中水溶性氟氯和硫酸根[J]. 冶金分析,2023,43(3): 21-26.
LYU Changkuan, TANG Biyu, WU Qiong, et al. Determination of water-soluble fluorine, chl-orine and sulfate in tungsten tailing by ion chromatography with ultrasonic extraction[J]. Metallurgical Analysis,2023,

43(3):21-26.

[6] 李海玲,夏远,赵静,等. 饮水型地方性砷中毒地区人群尿砷对砷甲基化能力的影响[J/OL]. 环境与健康杂志:1-4[2023-09-18]. <http://fffg208e51c2dd88406685526280e50de659hufxvoxpovwp6w0o.fgyf.www.gxstd.com/kcms/detail/12.1095.R.20220920.1129.002.html>. LI Hailing, XIA Yuan, ZHAO Jing, et al. Effect of urinary selenium concentration on methylation of arsenic in drinking water endemic arsenism [J/OL]. Journal of Environment and Health:1-4[2023-09-18]. <http://fffg208e51c2dd88406685526280e50de659hufxvoxpovwp6w0o.fgyf.www.gxstd.com/kcms/detail/12.1095.R.20220920.1129.002.html>.

[7] 王一宏,颜崇淮. 中国不同水产品砷污染特征分析[J]. 微量元素与健康研究,2022,39(6):68-71.
WANG Yihong, YAN Chonghuai. Arsenic contamination of different aquatic products in China[J]. Studies of Trace Elements and Health,2022,39(6):68-71.

[8] 肖俊杰. 钨尾矿/高分子耦合固化制备人造石与性能强化[D]. 赣州:江西理工大学,2023.
XIAO Junjie. Preparation and performance enhancement of artificial stone by using tungsten tailings and tolymer resin[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2023.

[9] 陈祝炳,唐碧玉,曾志平,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定钨尾矿尾砂中的砷[J]. 中国无机分析化学, 2023,13(10):1054-1058.
CHEN Zhubing, TANG Biyu, ZENG Zhiping, et al. Determination of arsenic in tungsten tailings by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023,13(10):1054-1058.

[10] 乔柱,范广宇,赵秀荣,等. 碱熔酸浸-原子荧光光谱法检测铬铁矿中砷和铅[J]. 分析试验室,2023,42(5): 613-617.
QIAO Zhu, FAN Guangyu, ZHAO Xiurong, et al. Detection of arsenic and lead in chromite by alkali fusion-acid dissolving-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2023,42(5): 613-617.

[11] 周珊. 石墨炉原子吸收光谱法测定生活饮用水中砷的方法优化[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):13-16.
ZHOU Shan. Optimized method for the determination of arsenic in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(3):13-16.

[12] 萧达辉,何颖贤,罗宇梅. 等. 艾士卡试剂熔样-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定煤炭中砷、磷和硫的

- 含量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(2): 148-152.
- XIAO Dahui, HE Yingxian, LUO Yumei, et al. Simultaneous determination of arsenic, phosphorus and sulfur in coal by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with fusing sample by eschka reagent[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(2): 148-152.
- [13] 罗嗣兴, 王飞飞, 孙效轩, 等. 砷化氢发生-砷钼蓝分光光度法测定钢铁中砷[J]. 化学分析计量, 2022, 31(8): 49-53.
- LUO Sixing, WANG Feifei, SUN Xiaoxuan, et al. Determination of arsenic in steel by arsenic hydride generator-arsenic molybdenum blue spectrophotometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(8): 49-53.
- [14] 陈娅陶, 李艳萍, 袁梦梅, 等. 溴酸钾滴定法测定铜冶炼烟尘中的砷含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(5): 6-10.
- CHEN Yatao, LI Yanping, YUAN Mengmei, et al. Determination of arsenic content in copper smelting dust by potassium bromate titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(5): 6-10.
- [15] 万双, 刘天一. 重铬酸钾氧化-硫酸亚铁铵返滴定法测定铜闪速冶炼烟尘中砷[J]. 冶金分析, 2022, 42(10): 70-76.
- WAN Shuang, LIU Tianyi. Determination of arsenic in copper flash smelting dust by potassium dichromate oxidation-ferrous ammonium sulfate back titration[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(10): 70-76.