

对砷渣中砷含量测定方法的改进

蒋中国,朱小玉,吴燕军

(西昌学院 生化系,四川 西昌 615022)

【摘要】铜冶炼过程中产生含砷的废渣,这种渣中的砷在溴化钾和硫酸联胺存在下能定量的溶解于1:1HCl中。本文据此对“GB/T3884.9-2000溴酸钾法测定砷量”进行了简化。简化后适用于这种砷渣中砷的测定。

【关键词】砷;砷渣;溴酸钾法

【中图分类号】TQ126.41 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2008)02-0043-02

砷的拉丁名称 *arsenicum* 和元素符号 As 来自希腊文 *arsenikos*, 原意是“强有力的”, “男子气概”, 表示砷化合物在医药中的作用。砷在地壳中含量并不大, 但是它在自然界中到处都有。砷在地壳中有时以游离状态存在, 不过主要是以硫化物矿的形式存在, 如雌黄 (As_2S_3)、雄黄 (As_2S_2) 和砷黄铁矿 ($FeAsS$)。无论何种金属硫化物矿石中都含有一定量砷的硫化物。因此人们很早就认识到砷和它的化合物。

砷有黄、灰、黑褐三种同素异形体。其中灰色晶体具有金属性, 脆而硬, 具有金属般的光泽, 并易于传热导电, 易被捣成粉末, 密度 5.727g/cm^3 。熔点 817°C (28 大气压), 加热到 613°C , 便可不经液态, 直接升华, 成为蒸气, 砷蒸气具有一股难闻的大蒜臭味。砷的化合价 3 和 5。第一电离能 9.81 电子伏特。游离的砷是相当活泼的。在空气中加热至约 200°C 时, 有萤光出现, 于 400°C 时, 会有一种带蓝色的火焰燃烧, 并形成白色的氧化砷烟。游离元素易与氟和氮化合, 在加热情况下亦与大多数金属和非金属发生反应。不溶于水, 溶于硝酸和王水, 也能溶解于强碱, 生成砷酸盐。

用于制造硬质合金, 黄铜中含有微量砷时可以防止脱锌。砷是一古老的毒物; 砷和它的可溶性化合物都有毒。砷的各种化合物的应用很广泛, 如五氧化二砷被用做杀菌剂, 砷酸盐与亚砷酸盐衍生物被用做除草剂, 砷酸被用于木材防腐, 在颜料、制药工业等行业被广泛应用。

砷的毒性是很大的, 化妆品中砷含量不得超过 10mg/kg 。否则用后如果吸收就会中毒, 砷也会引起神经系统的改变, 同时还有一些周围神经的改变, 比如说手麻、脚麻、四肢无力、疼痛等症状。皮肤上可能还有黑色素产生。

废渣的处理中需要对废渣的成分做全面的普查分析, 还要对处理过程中各个阶段的产物也做全

面的分析。目前的分析方法, 要么操作复杂(如 GB/T3884.9-2000 溴酸钾法测定砷量), 要么准确度不高(分析终点不敏锐), 这对研究处理这种废渣很不利。为了更好地研究这种废渣的处理, 有必要先研究并改进其成分测定方法。

1 GB/T3884.9-2000 溴酸钾法测定砷量

1.1 方法提要

试料用酸分解, 在 6mol/L 盐酸介质中, 以溴化钾为催化剂, 用硫酸联胺将五价砷还原为三价砷, 用蒸馏法将三氯化砷与其他元素分离。三氯化砷用水吸收后, 以甲基橙作指示剂, 用溴酸钾标准溶液滴定至红色消失为终点。

1.2 试剂

溴化钾、硫酸联胺、氯酸钾、浓盐酸 ($\rho = 1.19$)、浓硝酸 ($\rho = 1.42$)、硫酸 (1:1)、甲基橙指示剂 (1g/L)、酚酞乙醇溶液 (1g/L)、溴酸钾标准溶液 (0.0025mol/L)

1.3 测定步骤

取砷样 0.3g 左右置于 250mL 烧杯中, 加入 $10\sim 15\text{mL}$ 浓硝酸、 $0.3\sim 0.5\text{g}$ 氯酸钾, 然后置于电热板上加热至完全溶解, 取下稍冷, 用水吹洗壁, 加 5mL 硫酸加热至冒浓烟, 取下稍冷。

用水吹洗壁, 加热至可溶盐溶解, 移入预先盛有 0.3g 溴化钾和 0.3g 硫酸联胺的 250mL 圆底烧瓶中, 加入 40mL 盐酸, 用水吹洗烧杯至体积为 80mL 。

将圆底烧瓶在温度为 $100\sim 105^\circ\text{C}$ 下蒸馏; 蒸馏物用预先盛有 50mL 水的 150mL 烧杯吸收, 待蒸馏至残留液的体积约为原体积的 $1/3$ 时, 取下圆底烧瓶, 用水吹洗冷凝管内壁及管口, 将洗液并入吸收杯。

将吸收杯加热至 $40\sim 60^\circ\text{C}$, 加入 2 滴甲基橙指示剂, 用溴酸钾标准溶液滴定溶液至红色消失。

2 简化后的测定方法

2.1 方法提要

铜冶炼厂所产的砷渣中的砷, 在溴化钾和硫酸

联胺存在下能定量的溶于1:1HCl中,所以可以略去烦琐的酸分解步骤。直接在6mol/L盐酸介质中,以溴化钾为催化剂,用硫酸联胺将五价砷还原为三价砷,用蒸馏法将三氯化砷与其他元素分离。三氯化砷用水吸收后,以甲基橙作指示剂,用溴酸钾标准溶液滴定至红色消失为终点。

2.2 测定步骤

称取已过100目筛的砷样0.3g左右置于预先盛有0.3g溴化钾和0.3g硫酸联胺的250mL圆底烧瓶中,加入80mL1:1HCl。

将圆底烧瓶在温度为100~105℃下蒸馏;馏出物用预先盛有50mL水的250mL锥形瓶吸收,待蒸馏至残留液的体积约为原体积的1/3时,取下圆底烧瓶,用水吹洗冷凝管内壁及管口,将洗液并入吸收杯。

将吸收杯加热至40~60℃,加入2滴甲基橙指示剂,用溴酸钾标准溶液滴定溶液至红色消失。

2.3 新方法的评价

改进的新方法由于省去了酸分解,自然就省去了加硫酸冒烟的操作;这样一方面改善了操作的环境,另一方面减少了试剂和时间。由于铜冶炼厂的砷渣基本上全部溶解于1:1HCl中,所以不影响测定的准确度。

3 溴酸钾标准溶液的标定

3.1 配制

称取2.0g溴酸钾,10.0g溴化钾置于250mL烧杯

中,加入少量的水,加热溶解,稍冷,移入试剂瓶中,用水稀释到5L,混匀。

3.2 标定

准确称取在浓H₂SO₄干燥器中干燥24h的基准As₂O₃0.1~0.12g,置入250mL烧杯中,加入1mol·L⁻¹NaOH溶液10mL,低温加热至完全溶解,加50mL水,2滴酚酞乙醇溶液(1g/100mL),用盐酸中和至红色刚褪并过量2滴,移入250mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,得砷标准溶液。

移取25mL砷标准溶液,置于250mL圆底烧瓶中,加入15mL水和40mL浓盐酸。将圆底烧瓶在温度为100~105℃下蒸馏;蒸馏物用预先盛有50mL水的250mL锥形瓶吸收,待蒸馏至残留液的体积约为原体积的1/3时,取下圆底烧瓶,用水吹洗冷凝管内壁及管口,将洗液并入吸收杯。将吸收杯加热至40~60℃,加入2滴甲基橙指示剂,用溴酸钾标准溶液滴定溶液至红色消失。计算溴酸钾对砷的滴定度。

4 结果与分析

用部颁的“GB/T3884.9-2000 溴酸钾法测定砷量”和简化后的方法对铜冶炼厂的废渣进行分析,结果如下。

4.1 溴酸钾标准溶液对砷的滴定度T=0.0005989g/mL

4.2 “GB/T3884.9-2000 溴酸钾法测定砷量”测出的砷(表1)

表1 GB/T3884.9-2000 溴酸钾法测定砷量 空白值为0.3mL

样品的量 m(g)	溴酸钾的体积 V(mL)	砷的含量 (%)
0.2772	9.7	2.11
0.3015	10.1	1.95
0.2692	9.9	2.14

4.3 简化实验方法后测出的砷(表2)

从分析的结果看,简化后的方法是可行的。简化后减去了前面的加浓硝酸、加硫酸后冒烟等操

作,使操作的条件变得环保,不必在通风橱中进行实验。简化后的方法在以后的实际处理工作中,显得格外有用。

表2 简化实验方法后测出的砷量

样品的量 m(g)	溴酸钾的体积 V(mL)	砷的含量 (%)
0.2254	8.3	2.12
0.2390	8.7	2.10
0.2218	8.1	2.11

注释及参考文献:

- [1]中华人民共和国国家质量技术监督局.GB/T3884.9-2000[S].2000年8月1日实施.
- [2]陶明,范淑辉.分析化学实验[M].成都:四川科技出版社,2007,4.

注释及参考文献:

[1]侯红萍,王家东.固定化酵母菌在白酒生产中的应用研究[J].中国食品学报,2005,2(5):60-63.
 [2]Bar, R., Gainer, J. L. and Kirwan, D. J., Immobilization of Acetobactor aceti on cellulose ion exchangers: adsorption isotherms. Biotechnology and Bioengineering 1986, 28: 1166-1171.
 [3]梁峙,赵孝华.海藻酸钠固定化酵母菌的应用研究[J].食品工业科学和技术,2002,1(23):34-35.
 [4]张茵,杜双奎.酿酒酵母细胞固定化研究[J].中国酿造,2006(2):12-15.
 [5]中国食品工业标准汇编.饮料酒卷[M].北京:中国标准出版社,1996:134-140.
 [6]张正奇.分析化学[M].北京:科学出版社,2006:378-401.
 [7]朱宝铺.葡萄酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,1995:465-471.
 [8]Carl Lachat, 马兆瑞.苹果酒酿造技术[M].北京:中国轻工业出版社,2004:220-227.

The Study on the Comparison of the Effect of the Alcohol Fermentation by Immobilized Yeast and Free Yeast

XIONG Ya

(Chemistry and Biology Engineering College, Panzihua College, Panzihua, Sichuan 617000)

Abstract:This paper discussed the experiment by comparing the immobilized yeast with the free yeast by determining their alcohol degree, acidity and sugar degree, According to the alcohol fermentation, analyzed the differences between immobilized yeast and free yeast. The results showed that the immobilized yeast was more superior to free yeast.

Key words:Immobilized yeast; Alcohol fermentation; Alcohol degree; Sugar degree; Acidity

(上接 44 页)

The Improvement on the Determination Method of the Arsenic Contents in the Arsenic Wastes

JIANG Zhong-guo, ZHU Xiao-yu, WU Yan-jun

(Department of Life Science and Chemistry, Xichang College, Xichang, Sichuan 615022)

Abstract:While producing copper, there can come out some wastes containing arsenic. The wastes can be completely dissolved in 1 : 1 HCl under the existence of KBr and $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. According to this, the paper simplifies “the GB/T 3884.9-2000”. The simplified method can determine the arsenic in the wastes.

Key words:Arsenic; Arsenic wastes; Potassium bromate method