

闪 锌 矿 分 析

张金叶 陈金武

(中国地质科学院岩矿测试所技术研究)

闪锌矿的主要成分是锌(67%)和硫(32%),同时伴生有色,分散元素要求分析。本文采用阳离子树脂交换分步淋洗,对砷、硒、碲、锗、铋、铜、镉、钴、镍和铁等元素进行分离与测定。

在盐酸介质中砷、硒和锗很容易与各种阳离子分离^[1],碲的分配系数文献没作介绍,但六价碲不被阳离子树脂所吸附^[5]。我们以重铬酸钾氧化碲为六价,通过阳离子交换柱,流出液可测定硒、碲^[2]、砷^[3]和锗^[4]。

从实验看出六价碲不产生诱导反应,可在六价碲存在下直接诱导法测定硒,用盐酸、氢溴酸赶硒、过氧化氢还原碲为四价,

诱导法测定碲。吸取部分溶液直接采用胶束增溶光度法测定锗、催化极谱法测定砷。铋、银或从树脂柱淋洗下来的少量有机物影响诱导法测硒、碲的色调,可加入少量硫脲消除。

铁对EDTA容量法测铋有严重干扰^[5],铜、钴镍对磺基水杨酸测定铁有影响。本文以硝酸铵—氢氧化铵淋洗树脂柱上的铋、镉、铜、钴和镍,继以盐酸淋洗铁,拟定出一份称样中测定10个元素的分析流程。

实验部分

一、主要试剂和仪器

1. 碲标准溶液 称0.1000克碲粉于250毫升烧杯中, 加15毫升盐酸, 5毫升硝酸, 2毫升1:1硫酸, 加热至溶, 蒸至冒烟, 冲入1升容量瓶中, 此溶液含碲100微克/毫升。

工作溶液含碲0.001微克/毫升。

2. 硒标准溶液 称0.1000克硒粉于250毫升烧杯中, 加2M氢氧化钠1毫升, 硝酸10毫升, 低温加热溶解, 蒸干, 加少量水溶解, 冲入1升容量瓶中, 此溶液含硒100微克/毫升。

工作溶液含硒0.01微克/毫升。

3. 砷标准溶液 称0.1320克三氧化二砷于250毫升烧杯中, 加8毫升0.5M氢氧化钠溶解, 用1:1硫酸中和至微酸性, 冲入1升容量瓶中, 此溶液含砷100微克/毫升。

工作溶液含砷0.2微克/毫升和2微克/毫升。

4. 锆标准溶液 称0.1441克二氧化锆(经600℃烧1小时)于200毫升烧杯中, 加水温热溶解, 冷却, 移入500毫升容量瓶中, 加水稀至刻度, 此溶液每毫升含锆200微克。

工作溶液0.5微克/毫升。

5. 金—铜混合试剂 0.93克氯化金($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 13.4克氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于1:1盐酸中, 并用1:1盐酸稀至500毫升。取此溶液10毫升用1:1盐酸(以氯化钠饱和)稀至400毫升。

6. 次亚磷酸钠10%水溶液。

7. 阿拉伯胶1%水溶液。

8. 硫脲 0.01毫克/毫升水溶液。

9. 底液 10毫升0.1%动物胶与270毫升1:1硫酸, 50毫升含碲100微克/毫升溶液混合, 用水稀至500毫升, 摇匀。

10. 聚乙二醇辛基苯基醚(乳化剂OP)4%水溶液。

11. 苯芴酮溶液(简称PF) 0.03%乙醇溶液 称0.03克苯芴酮加无水乙醇50毫升, 1:1硫酸1毫升, 温热溶解, 冲入100毫升容

量瓶中, 用无水乙醇稀至刻度。

12. 氨羧乙酸铵(TCA)^[6] 40%水溶液

13. 硝酸铵—氢氧化铵溶液 15%硝酸铵—20%氢氧化铵溶液。

14. 离子交换柱 80毫米×50毫米², 743型多孔性阳离子树脂(约60目), 流速1.8—2.0毫升/分。用2N盐酸淋洗, 用水洗至pH>1, 用2N氢氧化钠淋洗(再生交换柱不必用氢氧化钠淋洗), 水洗至中性, 然后用0.1N盐酸平衡。

二、离子交换分离条件的选择

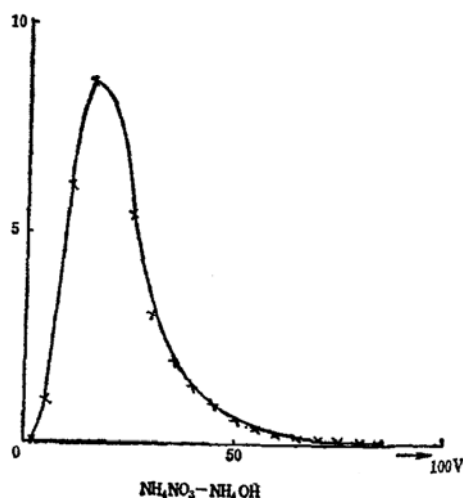
1. 酸度

从实验看出, 0.05—0.3N盐酸介质进行交换, 流出液每毫升大约≤1微克的 Fe_2O_3 (邻菲罗啉法检查)可以忽略不计。另外从干扰试验看出, 5微克的三氧化二铁对0.02微克硒的诱导反应不影响。一般选用0.1N左右的盐酸。

2. 氧化碲为六价所需重铬酸钾的量

取0.5微克碲标准溶液放入50毫升容量瓶中, 加2.5毫升0.6N盐酸, 加不同量的重铬酸钾, 搅匀, 放置15分钟后, 用水稀至刻度, 摇匀, 吸取2毫升以诱导法测碲。

从试验看出, 重铬酸钾(0.1N)0.1—



锌的淋洗曲线
Elution curve of Zn

0.3毫升可使0.5微克碲氧化完全。但必须把碲完全氧化为六价否则四价碲不能通过交换柱。重铬酸钾的量太多对诱导反应测硒有抑制作用,所以必须加以控制。

3. 淋洗剂的选择及淋洗曲线

在0.1N盐酸介质中,锌、镉等定量吸附在阳离子树脂柱上,采用硝酸铵—氢氧化铵为淋洗剂,由淋洗曲线看出,80毫升以上淋洗液才能完全洗脱。

三、测定条件的选择

1. 砷、硒、碲测定条件的选择、标准回收及样品分析结果见文献⁽⁷⁾。

标准曲线绘制

砷:取0.0、0.1、……、1.0微克或0.0、1.0、……、10.0微克砷的标准溶液放入10毫升比色管中,加1滴5%抗坏血酸,4毫升底液,1毫升2N碘化铵,摇匀,用水稀释至刻度,摇匀,在JP-1A型示波极谱仪上于导数部分,三电极,银片参比电极,原点电位-0.1V扫描(室温25℃)。

硒:取0.000、0.005、……、0.04微克硒的标准溶液,分别放入25毫升(或10毫升)比色管中,加0.2毫升(约5滴)0.01毫克/毫升硫脲,混匀;加混合试剂5毫升,阿拉伯胶1毫升,用水稀至10毫升,摇匀。与矿样溶液同时按顺序加入次亚磷酸钠0.5毫升,立即摇匀,放置15—30分钟后,目视比色或按加次亚磷酸钠的顺序以2厘米比色池,水为参比,在SP1700分光光度计上,580毫微米处测量吸光度。

碲:取0.0000、0.0005、……、0.004微克的标准溶液,分别放入25毫升比色管中,加2滴0.01毫克/毫升硫脲,混匀,以下同硒标准曲线的绘制。

2. 锗的测定

(1) 标准曲线的绘制

取0.0、0.25、……、2.0微克锗的标准溶液分别放入10毫升比色管中,加1滴2%抗

坏血酸,用水稀至5毫升左右,加0.75毫升1:1硫酸,1毫升4%OP,混匀,加0.5毫升0.03%PF,用水稀至刻度,摇匀。在SP1700分光光度计上以1厘米比色池,试剂空白为参比,510毫微米处测定吸光度。络合物2分钟以上显色完全,可稳定3小时以上。

(2) 重铬酸钾和硝酸的影响及其消除
在离子交换分离的过程中引进的重铬酸钾对光度法测锗有干扰,可加入2%抗坏血酸1—8滴消除其影响。

少量的硝酸不干扰,随着硝酸量的增加,锗的吸光度下降,溶矿时蒸至恰干便可。

(3) 显色条件的选择

硫酸、OP和PF的量对锗-苯芴酮络合物的颜色都有影响,所以试剂的量必须准确加入,经过试验,1:1H₂SO₄0.5—1.0毫升,4%OP0.25—2.0毫升,0.03%PF0.25—0.75毫升对锗的吸光度影响不大。

(4) 干扰及其消除

试验了经阳离子交换,流出液中可能存在的干扰离子。实验结果可允许2毫克砷、20微克硒、4微克碲、10微克铈、50微克钒、5微克铊对1微克锗不干扰。能与苯芴酮生色的铟、锡、钨、钼、钽、铬、银有干扰。100微克的钨、钼经硝酸蒸干、阳离子树脂交换,残留下来的小部分钨不干扰;加入1毫升5%TCA可消除钼的干扰。50微克铟、银、铬的干扰加入2毫升饱和硫脲来消除;锡与苯芴酮显色的速度慢,而且在硝酸溶矿时成为不溶性的 β -偏锡酸使大部分的锡除去;5微克钽有明显的正干扰,一般闪锌矿中钽的含量很低,不予考虑。

3. 锌的测定:干扰及其消除

EDTA容量法测定锌时,0.05毫克铁、铜,0.1毫克钴、0.2毫克镉、0.5毫克铅、镍有明显的干扰;铁经阳离子交换分离除去;加入2毫升TCA(5%)可消除5毫克镉、铅、镍及1毫克铜、钴的干扰。铜与TCA生

成黄色沉淀, 吸附少量的锌, 并影响终点的观察。1毫克以上的铜使锌的结果偏低。1毫克银, 5毫克钙、镁均不干扰。

四、分析手续

称取0.0500—0.1000克试样放入150毫升烧杯中, 加2M氢氧化钠1毫升(以防蒸干时硒的挥发), 加10毫升硝酸, 待剧烈作用完后, 低温加热并蒸至恰干, 取下冷却, 加2.5毫升0.6N盐酸, 温热($<80^{\circ}\text{C}$, 以免四氯化锗挥发)使盐类溶解, 取下, 加0.2毫升0.1N重铬酸钾, 摇匀, 放置15分钟后, 用水稀至15毫升, 移入阳离子树脂柱, 流出液用50毫升容量瓶承接(A), 烧杯和树脂柱用0.1N盐酸洗3次, 水稀至刻度, 摇匀。此溶液备测砷、硒、碲和锗。

树脂柱以15%硝酸铵—20%氢氧化铵溶液洗入100毫升容量瓶中(B), 用此淋洗剂洗至刻度, 摇匀, 备测锌、镉、铜、钴和镍。

树脂柱继以2N盐酸淋洗入50毫升容量瓶中(C), 用2N盐酸洗至刻度, 摇匀, 用以测定铁。

1. 硒的测定:

吸取2毫升溶液(A)放入25毫升比色管中, 以下同标准曲线操作。

2. 碲的测定

吸取5毫升溶液(A)放入25毫升烧杯中, 加1M硫酸1毫升, 盐酸及氢溴酸各1毫升, 蒸至冒烟, 取下冷却, 加1毫升盐酸, 5滴过氧化氢, 低温蒸至硫酸冒烟, 取下冷却, 加1毫升盐酸, 1毫升硝酸再蒸至硫酸冒烟, 冷却, 加少量水和2滴硫脲(0.01毫克/毫升), 混匀, 加5毫升混合试剂, 移入比色管中, 用少量水洗净烧杯(体积不超过9毫升), 以下操作同标准曲线的绘制。

3. 砷的测定

吸取2毫升溶液(A)放入10毫升比色管中, 逐滴加5%抗坏血酸, 最后一滴使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 黄色褪去, 以下同标准曲线操作。

4. 锗的测定

吸取5毫升溶液(A)放入10毫升比色管中, 加1滴2%抗坏血酸, 以下同标准曲线操作。

5. 锌的测定

吸取10—25毫升溶液(B)放入250毫升烧杯中, 加热(除去大部分的氨), 冷却, 用水稀至70毫升左右, 加2毫升5%TCA, 2滴半二甲酚橙, 用1:1盐酸调至黄色, 再用氨水调至紫色, 立即用2N盐酸调至黄色, 加入10毫升pH5.8缓冲溶液(369克醋酸钠加18毫升醋酸用水稀至1升), 以每毫升相当

样品分析结果

Analytical results

元素	矿号 结果	42364	312950	52	55	257956	57	58
Ge	本法	0.000	0.0095	0.0026	0.012	0.018*	0.025*	0.0027*
	原结果	0.000	0.008	0.0027	0.011	0.016	0.024	0.0025
Zn	本法	32.61	58.95	55.32	61.35	60.52	58.02	54.89
	原结果	32.72	59.30	55.88	59.82	60.64	57.60	54.43
Fe	本法	1.10	4.35	5.10	3.36	4.42	5.76	1.67
	原结果	1.17	4.37	5.53	3.58	4.36	5.24	1.80
Cd	本法	0.36	0.14	0.16	0.18	0.21	0.19	0.49
	原结果	0.40	0.14	0.17	0.20	0.21	0.18	0.53
Cu	本法	0.025	0.060	0.13	0.13	—	—	—
	原结果	0.030	0.058	0.12	0.12	—	—	—

* 系本所李春芳同志的分析结果

于0.5毫克锌的EDTA标准溶液滴至紫红色退尽出现亮黄色为终点。

6. 铜、镉、钴、镍的测定

吸取溶液(B) 10—50毫升(视元素的含量)放入150毫升烧杯中, 蒸至近干, 加5毫升硝酸蒸干, 重复2次以破坏大部分的铵盐, 加1毫升1:1硝酸温热溶解, 取下冷却, 冲入10毫升比色管中, 分别以原子吸收法测定。

7. 铁的测定

吸取溶液(C) 5毫升磺基水杨酸法测定。

讨论

1. 由于 GeCl_4 易挥发(沸点为 86°C), 不能采用王水溶矿, 如果样品中含有氧化铁, 则硝酸不能完全溶解, 必须注意。

2. 用硝酸溶矿时不能蒸到干涸, 否则生成氧化铁不易溶解。

3. 经离子交换过的试液或工作溶液放置时间太长, 硒、碲诱导反应的能力减弱, 一般工作溶液放置不超过两星期。

4. 诱导反应条件必须控制一致, 每次显色不超过20个试液。

5. 硫脲不但改变诱导反应测定硒、碲的色调、也影响诱导反应的速度。如果不加硫脲, 则在显色后半小时内其吸光度为0.166, 两小时后为0.200; 如果显色半小时后加1滴

硫脲(0.01毫克/毫升)则吸光度2小时也不变化。

6. 如果样品中铅含量高, 在用重铬酸钾氧化时, 由于生成铬酸铅沉淀, 必须适当增加重铬酸钾的用量使溶液带有明显的黄色, 否则碲氧化不完全。

7. 如果试样中银的含量很低, 测定碲时可不必加硫脲, 因为少量的有机物在赶硝的过程中已破坏掉。离子交换柱放置时间太长, 将浸泡出较大量的有机物, 最好在交换之前进行处理。

参考文献

- [1] F. W. E. Strelow, C. R. Venzy, C. J. Cbathma, Anal. Chim. Acta, 45, 81—92 (1969)。
- [2] 陈四箴 矿物中硒和碲的离子交换分离与诱导测定 地质矿产研究(化学分析专辑) 48 (1975)。
- [3] 潭政之 微量碲的催化示波极谱测定 湖南地质实验80.1。
- [4] 王东进等用苯芴酮和非离子型表面活性剂分光光度法测定锗 福州大学学报 2 (1980)。
- [5] 岩石矿物分析 地质出版社 (1974)。
- [6] 赵宗仁等 “二硫代氨基乙酸铵的合成及其应用” 山西冶金地勘中心室4 (1980)。
- [7] 张金叶 陈金武 一九八〇年度岩矿测试科研及试验成果汇编地质部岩矿测试技术研究所 (1981)。

Chemical Analysis of Blende

Zhang Jin-ye

The test solution in 0.1 N-HCl acidic medium was passed through a column packed with cation exchange resin, germanium was oxidized to hexa valent by potassium bichromate in advance. As, Se, Te and Ge were determined in the eluate; after elution with NH_4NO_3 - NH_4OH solution, Cu, Zn, Cd, Co and Ni were determined; after elution with 2N-HCl solution, iron was determined. The procedure can be used to determine as many as ten elements by AAS, spectrophotometry, polarography and induced colorimetry separately.