

文章编号: 0254-5357(2008)03-0227-02

## 中性浸出-硫氰酸汞-硫酸高铁铵分光光度法测定锌精矿中的氯量

肖晓辉, 陈振, 黄晓刚, 宋波

(株洲冶炼集团股份有限公司质量保证部, 湖南株洲 412004)

摘要: 利用水中性浸出-硫氰酸汞-硫酸高铁铵分光光度法测定锌精矿中氯的含量。方法简便快速, 结果准确可靠, 标准加入回收率为95.62%~106.25%, 方法精密度(RSD,  $n=7$ )为1.99%~7.37%。测定范围 $\mu(\text{Cl})$ 为0.02%~4.0%。

关键词: 氯; 中性浸出; 硫氰酸汞; 硫酸高铁铵; 分光光度法; 锌精矿

中图分类号: O657.32; O613.42 文献标识码: B

## Determination of Chlorine in Zinc Concentrates by Neutral Leaching out-Mercuric Thiocyanate-Ammonium Ferric Sulfate Spectrophotometry

XIAO Xiao-hui, CHEN Zhen, HUANG Xiao-gang, SONG Bo

(Zhuzhou Smelter Group Co. Ltd., Zhuzhou 412004, China)

**Abstract:** A method for determination of chlorine in zinc concentrates by neutral leaching out-mercuric thiocyanate-ammonium ferric sulfate spectrophotometry is proposed in this paper. The recovery of the method is 95.62%~106.25% with the precision of 1.99%~7.37% RSD ( $n=7$ ). Advantages of high accuracy, wide determination range (0.02%~4.0%), simple operation and rapidity are also provided by the method.

**Key words:** chlorine; neutral leaching out; mercuric thiocyanate; ammonium ferric sulfate; spectrophotometry; zinc concentrate

随着有色行业冶炼能力的扩张, 争夺有色矿产资源日益激烈, 一些唯利是图的供应商不择手段, 在良好的锌精矿中掺入氯化锌矿或锌烟灰以提高其主成分含量或增加锌精矿的吨位来谋取较大的利益。

氯化锌矿或锌烟灰中通常含有较高的氯, 虽然通过焙烧后可以除去一部分, 但还有相当一部分氯在浸出时进入溶液。氯的存在影响锌电积过程, 使铅阳极和设备遭受腐蚀, 电积液含铅升高, 阴极析出锌质量降低, 而且大大影响电锌的产量。锌电解时还产生大量的氯气, 对生产工人带来极大的危害。准确地检测进厂锌精矿中氯的含量, 对及时杜绝高含量氯的锌精矿进厂、提高产品质量及保护生态环境、保障生产工人的身体健康, 均有重要意义。

氯的测定方法主要有离子选择电极法、蒸馏比色(或比浊)法、电位滴定法、佛尔哈德法、摩尔法、离子色谱法等<sup>[1-8]</sup>。锌精矿中氯含量低, 目前主要采用的传统分析方法是蒸馏比色(或比浊)法、离子选择电极法。蒸馏比色(或比浊)法不但手续繁琐, 安全系数低, 而且氯的测定由于在不同时间蒸馏, 其方法的复现性很差, 几乎失去了定量分析的特点。熔融-离子选择电极法分析流程太长, 不利于大量锌精矿的快速测定。因此, 建立一种快速、准确、安全的分析方法已是当务之急。

通过理论分析认为, 锌矿中的氯主要以氯化物、氯酸盐形式存在, 其中氯化物占绝大部分, 主要是  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、

$\text{PbCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 等。不溶于水的氯化物主要是  $\text{AgCl}$ , 常见的锌矿中  $w(\text{Ag}) \leq 0.04\%$ , 换算成  $\mu(\text{Cl}) \leq 0.01\%$ , 因此锌矿中  $\text{AgCl}$  的量对氯的测定影响不大。

本文采用水浸出-硫氰酸汞-硫酸高铁铵分光光度法测定锌精矿中的氯, 方法简便快速, 其精密度和准确度良好。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和主要试剂

721 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

氯标准储备溶液: 称取于  $105^\circ\text{C}$  烘 1 h 的优级纯  $\text{NaCl}$  1.6488 g 于 300 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液  $\rho(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

氯标准溶液: 移取氯标准储备溶液 10.00 mL 于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液  $\rho(\text{Cl}^-) = 20 \mu\text{g/mL}$ 。

硫氰酸汞-乙醇饱和溶液: 称取  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  1.5 g 溶解于 500 mL 无水乙醇, 剧烈振荡, 若浑浊可过滤, 保存于棕色瓶中。

硫酸高铁铵溶液: 80 g/L, 1.6 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  配制。

实验用水均为离子交换水。

#### 1.2 实验方法

移取 5.00 mL 氯标准溶液于 25 mL 比色管中, 加入 1.0 mL 8 mol/L  $\text{HNO}_3$ 、5.0 mL  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -乙醇饱和溶液、5.0 mL 80 g/L  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液, 每加入一种试剂均需摇匀,

收稿日期: 2007-09-04; 修订日期: 2008-01-09

作者简介: 肖晓辉(1968-), 男, 湖南衡阳人, 工程师, 从事分析检测技术管理工作。E-mail: xiaoxiaohui1127@163.com。

用水稀释至刻度,摇匀,放置20 min,以试剂空白为参比,在分光光度计于波长460 nm处测量其吸光度。

1.3 样品分析

试样粒度小于0.125 mm(120目)。按表1氯的含量(以质量分数w表示)称取试样量。将称取的试样置于400 mL烧杯中,加入150 mL水,盖上表面皿,于电热板上加热至微沸,继续微沸20 min,取下稍冷,趁热用中速定量滤纸过滤,滤液用200 mL容量瓶承接,用水洗涤烧杯3次,沉淀5次。弃取沉淀,滤液用水稀释至刻度,摇匀。

移取上述溶液5.00~10.00 mL于25 mL比色管中,同时进行空白试验,加入1.0 mL 8 mol/L HNO<sub>3</sub>,以下按实验方法进行,从工作曲线上查得试样中氯的含量。

表1 试样称样量  
Table 1 Sampling mass

u(Cl)/%	称样量 m/g	u(Cl)/%	称样量 m/g
≤0.5	0.5000	>1.5~2.5	0.2000
>0.5~1.5	0.3000	>2.5~4.0	0.1000

1.4 分析结果的表述

$$\text{按下式计算试样中的氯量: } u(\text{Cl}) = \frac{m \times V_0}{m_0 \times V} \times 10^{-6} \times 100\%$$

式中 m—从工作曲线上查得的氯量(μg); V<sub>0</sub>—试样定容的体积(mL); V—试液分取的体积(mL); m<sub>0</sub>—称样质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 分析条件优化

酸度越大,方法的灵敏度越低,不加HNO<sub>3</sub>,杂质干扰严重。实验表明8 mol/L HNO<sub>3</sub>用量在0.5~3.0 mL,测定的吸光度比较稳定。Hg(SCN)<sub>2</sub>溶液和NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶液用量增加,测定的吸光度均增大;二者用量在2.0~10.0 mL,测定的吸光度比较稳定。本实验选择HNO<sub>3</sub>用量1.0 mL, Hg(SCN)<sub>2</sub>饱和溶液5.0 mL, 80 g/L NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶液5.0 mL。

2.2 共存元素的影响

锌精矿中主要含有Zn、Cu、Fe、Pb、Cd、Ca、Mg、Ag、微量Hg、Ge、S、C、F、Cl、As、Sb、Si、Ga、Tl、痕量Br、痕量I等元素。对氯的测定产生影响的有Pb、Ag、Hg、S、Br、I。

Pb、Ag、Hg的存在影响样品的浸出率,使得Cl的测定结果偏低;S、Br、I的存在使Cl的测定结果严重偏高。一般锌精矿中Ag的含量不超过0.04%,将其换算成Cl的含量不超过0.01%;Hg的含量不超过0.001%,将其换算成Cl的含量不超过0.00001%;Br、I的含量均不超过0.001%,将其换算成Cl的含量不超过0.0001%。S在锌精矿中主要以硫化物的形式存在,不溶于水,不会被水浸出来;以硫酸盐形式存在的硫,不会影响Cl的测定。对于样品中Pb的含量,进行了较系统的浸出率对比试验。

2.3 锌精矿浸出率对比实验

实验表明,当锌精矿中Pb含量小于2%时,本法氯含量测定结果与NaOH熔融-离子选择电极法结果相对偏差小于5%;Pb含量在2%~5%时,结果略偏低,通过加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>一起浸出效果较理想,测定结果与后者相对偏差均达到5%以下;Pb含量大于5%时,结果明显偏低,因此本方法

不适合于高铅锌精矿中氯的测定。一般锌精矿中Pb的含量小于2%,利用中性浸出-比色分析其氯量,方法可行。

2.4 工作曲线

移取0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL氯标准溶液于一组25 mL比色管中,按1.2节实验方法分别加入HNO<sub>3</sub>、Hg(SCN)<sub>2</sub>饱和溶液、NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶液,用水稀释至刻度,混匀20 min后,以随同试剂空白为参比,测定其吸光度。以氯的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。结果表明,Cl的浓度为0~4.0 μg/mL,工作曲线线性关系良好。

2.5 精密度和准确度

对4个锌精矿样品独立平行测定7次,考核其精密度的情况,表2结果表明,相对标准偏差(RSD)在1.99%~7.37%,说明方法的重现性良好,可用于锌精矿中氯的测定。

以3#试样为例进行标准加入回收试验,验证方法的准确度,表3结果表明,回收率在95.62%~106.25%,说明方法准确、可靠。

表2 精密度的试验

Table 2 Precision test of the method

试样 批号	u(Cl)/%								RSD/%
	分次测定值				平均值				
1#	0.127	0.127	0.133	0.133	0.130	0.130	0.128	0.130	1.99
3#	0.098	0.098	0.110	0.110	0.096	0.096	0.113	0.103	7.37
4#	0.150	0.146	0.151	0.138	0.138	0.143	0.143	0.144	3.62
6#	0.158	0.158	0.163	0.163	0.154	0.154	0.149	0.157	3.25

表3 准确度的试验

Table 3 Accuracy test of the method

m(Cl)/μg		回收率		m(Cl)/μg		回收率	
加入量	测定量	回收量	R/%	加入量	测定量	回收量	R/%
0	25.75	-	-	60	87.25	61.50	102.5
20	45.25	19.50	97.5	80	102.25	76.50	95.62
40	68.25	42.50	106.25				

3 分析结果比对

对10个锌精矿中氯的测定进行化学分析与X射线荧光光谱(XRF)分析结果比对,由表4可以看出,锌精矿中氯的含量较低时,两种分析方法的结果比对情况比较理想;氯的含量较高时,相对偏差较大。可能原因是XRF分析的工作曲线在较高的范围内有所偏离。总的说来,锌精矿中氯的测定利用中性浸出-比色分析是可行的,也可以利用X射线荧光光谱法进行大量的锌精矿中氯的测定。

表4 化学分析法与X射线荧光光谱法分析结果比对<sup>①</sup>

Table 4 Comparison of analytical results of Cl in zinc concentrate samples by chemical method and X-ray fluorescence spectrometry

试样 编号	u(Cl)/%		相对偏差 RE/%	试样 编号	u(Cl)/%		相对偏差 RE/%
	本法	XRF			本法	XRF	
4627810	0.168	0.17	1.19	1029	0.081	0.08	1.23
4837226	0.144	0.14	2.78	1081	0.246	0.25	1.63
4203701	0.161	0.16	0.62	1198	2.01	2.18	2.03*
H1423	0.372	0.36	3.23	1268	2.13	2.49	2.07*
H1462	0.120	0.12	0	1332	2.44	2.72	2.53*

①带\*的数据为离子选择电极法测定结果。

(上接第228页)

#### 4 结语

两年来的实践证明,利用水中性浸出-硫氰酸汞-硫酸高铁铵分光光度法测定锌精矿中氯的含量,方法简便快速,结果准确可靠,可及时为进厂锌精矿提供氯的分析结果,满足进厂原料的质量检验,杜绝一切可能的掺假行为,为公司的环保作出较大的贡献,也为公司带来巨大的直接或间接的经济效益。

#### 5 参考文献

- [1] 日本分析化学会北海道分会. 水的分析(修订本)[M]. 孙铁珩,译. 北京:中国建筑工业出版社,1979:182-184.
- [2] 向德磊,鲁青庆,耿多锋,等. 锌精矿化学分析方法[S]. 株洲

冶炼集团有限责任公司企业标准,2004:57-59.

- [3] 韩秀卿,储伟光. 水泥原料用粘土、石灰岩中氯离子测定方法的改进[J]. 中国非金属矿工业导刊,1999(1):28-32.
- [4] 楼书聪. 化学试剂配制手册[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1993:379.
- [5] 周丽沂,王芳. 热水解-离子色谱法连续测定地质物料中的氟、氯和硫[J]. 物探与化探,1989,13(1):61-65.
- [6] 王芳,周丽沂. 热水解离子色谱法测定血液中的氟、氯和硫[J]. 分析仪器,1992(2):58-60.
- [7] 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,1991:51-52.
- [8] GB 5750-85 生活饮用水标准检验法[S].