

火焰原子吸收光谱法快速测定低镍铈中微量银

李肖瑶,李展鹏,关耀威,黄秋玲

(广东省科学院工业分析检测中心,广东 广州 510650)

摘要:低镍铈是传统火法冶炼镍的中间产物,硫化镍矿中的有价金属元素(如 Ni、Cu、Fe、Co 等)富集形成硫化物共熔体,贵金属元素(如 Au、Ag、Pt 等)也富集进入低镍铈中。测定低镍铈的贵金属含量有助于评估低镍铈的价值。建立一种快速测定低镍铈中微量银的方法,使用硝酸、盐酸及高氯酸混合酸溶解低镍铈试样,在盐酸介质中使用火焰原子吸收光谱仪测定银的含量。同时,考查了 Fe、Ni、Cu、Co 等主要成分对银含量测定的干扰。研究表明:低镍铈的基体元素,对银含量的测定结果无干扰;对样品进行测试,得到该方法的相对标准偏差(RSD)为 0.41%—1.41%,加标回收率介于 96.2%—107.0%。说明,火焰原子吸收光谱法简单快速,测量结果稳定、准确度高,可满足低镍铈中微量银的测定需求。

关键词:低镍铈;火焰原子吸收光谱法;银含量标定;贵金属回收;共存元素干扰试验

中图分类号:O657.31

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2022)06-1068-05

引文格式:李肖瑶,李展鹏,关耀威,等. 火焰原子吸收光谱法快速测定低镍铈中微量银[J]. 材料研究与应用,2022,16(6):1068-1072.

LI Xiaoyao, LI Zhanpeng, GUAN Yaowei, et al. Rapid Determination of Trace Silver in Low-Nickel Matte by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(6): 1068-1072.

镍是不可或缺的基础材料和战略物资,广泛应用于合金、电镀、催化、电池等领域中^[1-3]。我国现有的镍矿资源以硫化镍矿为主^[4],主要采用火法冶金对其进行冶炼。首先,在闪速炉或电炉中熔炼硫化镍精矿,分离脉石后得到低镍铈;然后,在转炉中对低镍铈进行吹炼,降低 Fe 和 S 的含量,得到高镍铈;最后,对高镍铈进行精炼,得到目标金属或其化合物^[3,5]。

低镍铈是传统火法冶金的中间产物,硫化镍矿中的有价金属元素 Ni、Cu、Fe、Co 等富集形成硫化物共熔体^[5],除主要成分外,Au、Ag、Pt 等贵金属也几乎全部进入低镍铈中,而金属铅、锌等杂质被分离除去^[3,6]。在低镍铈中,贵金属属于微量元素,但其价格昂贵,具有回收价值,测定贵金属含量有助于评估低镍铈的价值。

目前,银含量的测定方法主要有火试金法、原子吸收光谱法、滴定法、等离子发射光谱法等^[7-13]。若

采用铅试金法测定低镍铈中的微量银,低镍铈中的镍、铁、铬等元素对铅试金的造渣过程有影响,从而降低了贵金属富集效果^[8];另外,铅试金的灰吹终点较难把握,容易过度灰吹而造成银的损失^[7]。相较于流程复杂且耗时长久的铅试金法,火焰原子吸收光谱法流程简单、速度快、操作便捷,易于测定^[8,10,13];此外,低镍铈中银的含量一般为几十至几百克每吨,使用火焰原子吸收光谱法精密度更高。目前,尚未有低镍铈的检测标准,也未见利用原子吸收光谱法测定低镍铈中银含量的相关研究。本文使用硝酸、盐酸和高氯酸混合酸分解低镍铈,在稀盐酸介质中使用原子光谱法测定银的含量。

1 实验部分

1.1 实验样品及试剂

实验所用样品为送检样品。实验所用试剂:硝

收稿日期:2022-08-13

基金项目:广州市对外科技合作计划项目(No. 201907010004);新型电子废弃物中贵金属短流程提取技术研究及应用示范项目(1421969001)

作者简介:李肖瑶(1995-),女,四川广汉人,硕士,助理工程师,主要研究方向为再生资源贵金属含量检测,E-mail:lixiaoyao123@live.com。

酸、盐酸、高氯酸,均为分析纯;氟化铵,浓度为 $250\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;银标准溶液,浓度为 $1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,其由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;实验所用的水,均为二级水。

1.2 标准溶液配置

银标准储备溶液($100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)的配制:移取 10.00 mL 的银标准溶液($1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)于 100 mL 的容量瓶中,加入 10 mL 的硝酸,用水稀释至刻度并混匀,避光保存。

银标准系列溶液的配制:移取 0.00 、 1.00 、 2.00 、 3.00 、 5.00 mL 的银标准储备溶液,分别置于 200 mL 的容量瓶中,然后加入 30 mL 的盐酸并用水稀释至刻度,摇匀后避光保存;移取 2.00 和 3.00 mL 的银标准储备溶液,分别置于 100 mL 的容量瓶中,然后加入 15 mL 的盐酸并用水稀释至刻度,摇匀后避光保存。最终,制备得到 0.00 、 0.50 、 1.00 、 1.50 、 2.00 、 2.50 、 $3.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的银标准系列溶液。

1.3 实验方法

称取 0.50 g (精确至 0.0001 g)的低镍铊置于 200 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 5 mL 的硝酸后盖上表面皿,加热约 5 min 待大部分样品溶解后取下稍冷,然后加入 15 mL 盐酸和 4 mL 高氯酸,继续加热至高氯酸冒烟,待呈湿盐状取下冷却,再加入 15 mL 的 HCl ,低温煮沸直至湿盐溶解,取下冷却至室温,用少量水冲洗表面皿及烧杯壁,将溶液转移到 100 mL 的容量瓶中,用水稀释定容,静置至溶液澄清。随同试样做空白。

试验所用仪器为原子吸收光谱仪(PE 900F, Perkin Elmer公司),附空心阴极灯。在波长 328.1 nm 、灯电流 10 mA 、狭缝宽度 0.7 nm 、空气流量 $10.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、乙炔流量 $2.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,测定标准工作曲线,而后测定样品溶液浓度,通过计算得到试样中银的含量。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

测量各浓度标准溶液的吸光度3次,取其平均值作为该浓度的吸光度值,数据列于表1。根据表1的数据,以银标准溶液浓度 c 为横坐标,吸光度 A 为纵坐标,得到标准曲线的线性回归方程 $y=0.1308x+0.0054$ 。标准曲线相关系数 $R^2=0.9992$ 。

表1 银标准溶液浓度及吸光度

Table 1 Concentration and absorbance data of standard silver solution

银标准溶液浓度 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	吸光度
0.00	0.000
0.50	0.071
1.00	0.140
1.50	0.206
2.00	0.270
2.50	0.329
3.00	0.396

选取在工作曲线上吸光度为 0.10 附近的两个标准溶液,根据公式计算特征浓度 $c_c=\Delta c\times 0.0044/\Delta A$,其中 Δc 为浓度差值、 ΔA 为吸光度的差值。通过公式,得到 c_c 为 $0.03\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($1\% A$)。

2.2 样品分解实验

溶样方法1:称取 0.50 g (精确至 0.0001 g)低镍铊置于 200 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 5 mL 硝酸,盖上表面皿,低温加热约 5 min 后取下稍冷,再加入 15 mL 盐酸,继续加热至溶液剩余 $3\text{—}5\text{ mL}$ 后取下冷却,然后加入 15 mL 盐酸,低温煮沸后取下冷却至室温,后续步骤按照实验方法进行,最终得到样品溶液。溶样方法2:完全按照实验方法的步骤进行,最终得到样品溶液。溶样方法3:称取 0.50 g (精确至 0.0001 g)低镍铊置于 200 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 5 mL 硝酸,盖上表面皿,低温加热约 5 min 后取下稍冷,再加入 15 mL 盐酸、 4 mL 高氯酸和 2 mL 氟化铵溶液,然后继续加热直至冒烟,待呈湿盐状时取下冷却,再加入 15 mL HCl ,后续步骤按照实验方法进行,最终得到样品溶液。

按照以上3种溶样方法,对5个低镍铊试样进行测试。第一步均加入硝酸,经加热后大部分试样溶解,若样品中含硫量高,可观察到黑色物质漂浮在液面。后续步骤根据不同的溶样方法加入相应的酸,严格按溶样的步骤进行,最终得到样品溶液。

在实验过程中发现:采用溶样方法1时,静置后部分试样溶液的液面有残余的硫,底部有少量的白色沉淀;采用溶样方法2时,静置后液面无杂质,底部有少量的白色沉淀;采用溶液方法3时,静置后液面无杂质,与溶液方法2比较,沉淀有所减少。在仪器最佳工作条件下进行测定,结果列于表2。

由表2可知:溶样方法2和方法3的测定结果相差无几,证明溶液底部的少量沉淀对结果影响不大,而方法3需要多加入1种试剂,因此从减少误差引入

表2 不同溶样方法对比结果

Table 2 Comparison of results of different dissolution methods

样品编号	银含量($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)		
	溶样方法1	溶样方法3	溶样方法3
1号	68.1	68.9	67.6
2号	97.0	97.4	97.1
3号	170.2	174.0	174.9
4号	329.8	338.4	341.8
5号	463.1	476.4	476.5

和降低成本的角度考虑,溶样方式选用方法2;比较3号、4号和5号试样的测定结果发现,采用方法2溶解样品后测出的银含量略高于方法1,这可能是高氯酸除掉了碳、硫等物质,使银完全溶解在溶液中,而漂浮在液面的硫也增加了原子吸收光谱仪的进样管堵塞的风险。综上所述,选用方法2溶解试样,该法几乎可以完全溶解试样,并且操作简单。

2.3 共存元素干扰实验

低镍铈试样的主要成分为Fe、Ni、Cu、S、Co,其中3号试样还含有质量分数约5%的Cr。在试样溶解过程中,S已被燃烧除去,因此元素干扰主要考查Fe、Ni、Cu、Co和Cr。试样中各元素含量列于表3。

表3 低镍铈试样的主要成分

Table 3 The main components in low-nickel matte

元素	Ni	Cu	Fe	Co	Cr
含量 $w/\%$	10—35	5—25	10—40	0.4—0.5	0—5

根据上述各元素含量,将各干扰元素加入到配制成 0.50 和 $3\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的银溶液中,考察共存元素

的干扰。表4为单元素干扰实验的结果。由表4可知,引入单共存元素对银的测定无影响。

表4 单个元素共存测定结果

Table 4 Results of single element coexistence assay

共存元素	元素加入量/mg	吸光度	
		$0.50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$3.00\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
Ni	0	0.070	0.395
	50	0.071	0.393
	175	0.071	0.394
Cu	0	0.071	0.396
	25	0.070	0.394
	125	0.072	0.397
Fe	0	0.071	0.396
	50	0.072	0.398
	200	0.071	0.396
Co	0	0.071	0.397
	2	0.070	0.395
	3	0.071	0.397
Cr	0	0.072	0.396
	10	0.071	0.397
	20	0.071	0.394

除单共存元素干扰外,还考查了混合干扰元素对银含量测定结果的干扰。根据检测试样的含量范围,选取每个元素的最高含量加入银溶液中,配制成含银 0.50 和 $3\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液,并对其进行测定,结果列于表5。由表5可知,多元素共存对测定银的含量无影响。表明,5个低镍铈试样中的金属元素完全溶解在溶液中后,基体元素对银含量的测定结果没有干扰。

表5 混合元素共存测定结果

Table 5 Absorbance testing results of coexistence determination of mixed elements

银标准溶液浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	加入共存元素量/mg					吸光度
	Ni	Cu	Fe	Co	Cr	
0.50	0	0	0	0	0	0.071
	175	80	200	3	20	0.071
3.00	0	0	0	0	0	0.396
	175	80	200	3	20	0.398

2.4 精密度实验

选取5个低镍铈试样,采用溶样方法2将其溶解,而后使用原子吸收光谱仪测定银的含量,通过计

算得到结果,测定结果及精密度列于表6。由表6可知,对5个低镍铈试样分别进行7次银含量测定,相对标准偏差(RSD)为 0.41% — 1.41% 。表明,该方法测定低镍铈的银含量精密度好、稳定性高。

表6 银含量精密度实验结果($n=7$)
Table 6 Precision test results of the silver solution concentrations

样品编号	测定结果/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	平均值/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	标准偏差	相对标准偏差(RSD)/%
1号	68.1、68.9、69.6、69.2、67.1、67.6、67.3	68.4	0.80	1.18
2号	97.1、95.7、96.8、97.0、97.0、97.4、100.5	97.4	1.38	1.41
3号	174.0、174.9、172.9、173.5、176.3、176.0、173.5	174.4	1.22	0.70
4号	338.4、335.4、339.0、336.9、338.2、340.1、337.7	338.0	1.40	0.41
5号	481.3、471.3、472.3、476.4、476.5、478.8、484.2	477.3	4.28	0.90

2.5 加标回收实验

按照分析步骤进行回收率测试,结果列于表7。由表7可知,5个试样的银回收率在98.1%—103.3%,满足分析要求。表明,该方法适用于低镍铈中银含量的测定。

表7 加标回收试验结果
Table 7 Recovery percentage of adding standard samples

样品编号	称样量/g	银加入量/ μg	银测得量/ μg	回收率/%
1号	0.4985	30	66.1	107.0
	0.5038	30	64.0	98.8
2号	0.5084	50	97.6	96.2
	0.4993	50	98.2	99.1
3号	0.5056	100	190.2	102.0
	0.5015	100	185.3	97.8
4号	0.5070	180.0	361.7	105.7
	0.5047	180.0	353.2	101.4
5号	0.4968	250	493.3	102.5
	0.5079	250	490.1	99.1

3 结论

使用火焰原子吸收光谱法测定低镍铈的银含量,该方法流程简单、速度快。采用硝酸、盐酸和高氯酸充分溶解样品,使用原子吸收光谱仪测定银含量。经实验证明,低镍铈中的主要成分对银含量的测定无干扰。对5个试样分别进行7次溶样后测定,RSD为0.41%—1.41%,加标回收测试中回收率可达96.2%—107.0%,表明该方法稳定性好、准确度高,为低镍铈中的微量银测定提供一种高效便捷的

测试方法。

参考文献:

- [1] RECK B K, MÜLLER D B, ROSTKOWSKI K, et al. Anthropogenic nickel cycle: insights into use, trade, and recycling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3394-3400.
- [2] MYUNG S T, MAGLIA F, PARK K J, et al. Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: Achievements and perspectives [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 2(1): 196-223.
- [3] 饶富,马恩,郑晓洪,等. 硫化镍矿中镍提取技术研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(1): 495-507.
- [4] 宓奎峰,王建平,柳振江,等. 我国镍矿资源形势与对策[J]. *中国矿业*, 2013, 22(6): 6-10.
- [5] 帅虹林. 低镍铈吹炼中铁、硫的控制探讨[J]. *新疆有色金属*, 2012, 35(4): 58-59.
- [6] 赵勇. 低冰镍钙化焙烧的反应过程及机理研究[D]. 上海:上海大学, 2018.
- [7] 黄秋玲,李肖瑶,张晓,等. 铅试金-重量法测定银钨合金中的银[J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(2): 311-315.
- [8] 方迪,王皓莹. 火焰原子吸收光谱法测定高镍铈中银的含量[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(10): 15-18.
- [9] 刘溢锋,冯俊汉,李展江,等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定粗铜中的金和银[J]. *冶金分析*, 2012, 32(7): 52-54.
- [10] 李政韬. 火焰原子吸收光谱法测定样品中的银含量[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(2): 67.
- [11] 杨琛,葛思清,颜立新,等. 留铅灰吹-电位滴定法测定铅精矿中高含量银的实验条件探讨与优化[J]. *有色矿冶*, 2020(4): 56-59.
- [12] 孙梅玲,朱学娟,李文杰. 原子吸收法测铅精矿中银与火试金法的对比分析[J]. *产业与科技论坛*, 2018, 17(23): 79-80.
- [13] 索云肖,谢大伟. 几种常用的银含量分析方法述评[J]. *中国资源综合利用*, 2021, 39(8): 115-116.

Rapid Determination of Trace Silver in Low-Nickel Matte by Flame Atomic Absorption Spectrometry

LI Xiaoyao, LI Zhanpeng, GUAN Yaowei, HUANG Qiuling

(Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Low-nickel matte is the intermediate product of traditional fire smelting nickel. The valuable metal elements of Ni, Cu, Fe and Co in nickel sulfide ore are enriched to form the eutectic mixture, while the noble metal elements are also enriched in the low-nickel matte. Accurate determination of noble metal contents in low-nickel matte is helpful to evaluate the value of low-nickel matte. In this paper, a rapid method for determination of trace silver in low-nickel matte is established. Low-nickel matte samples were dissolved by a mixture of nitric acid, hydrochloric acid and perchloric acid, and then stored in dilute hydrochloric acid. The silver content was determined by flame atomic absorption spectrometry. The influence of main components such as Fe, Ni, Cu and Co on the determination of silver content was investigated. The results showed that the matrix elements in low nickel matte had no influence on the determination of silver content. Five samples were tested for 7 times, and the relative standard deviation (RSD) of this method was 0.41%—1.41%. The silver recoveries were 96.2%—107.0%. This method is simple, rapid, stable and accurate, which could meet the requirements for the determination of trace amounts of silver in low-nickel matte.

Keywords: low-nickel matte; flame atomic absorption spectrometry; measuring of silver contents; noble metal recycling; coexisting element interference test

(学术编辑:孙文)