

原子吸收光谱法测定铜精矿中低含量的银

李 琴 美

(铜陵有色金属设计研究院, 安徽 铜陵 244000)

摘 要: 用王水和高氯酸溶样, 以高氯酸和盐酸为测定介质, 并控制合适的酸度, 最后用原子吸收光谱法测定铜精矿中的银。该法简单、分析快速, 易于掌握。该法检出限为 0.0026 mg/L, 回收率为 97.3%~102.5%, 变异系数小于 3.82%。

关键词: 铜精矿; 银; 原子吸收分光光度法

中图分类号: O655.11

文献标识码: A

目前, 国内采用 GB388.2-83 干湿试金法测定铜精矿中的金和银, 分析一批试样需要 3~4 天, 且在银含量低时, 用硫氰酸钾滴定银会带来较大的分析误差。我们原采用铅试金重量法测定金和银, 因试样含铜较高, 造渣时需要加入大量的氧化铅, 这样既污染了环境, 又带来了很大的背景干扰。本试验拟以原子吸收光谱法测定铜精矿中低含量的银, 本法简单, 分析快速, 测定结果准确。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

惠普 3510 型原子吸收光谱仪; 日立 Z-8200 型原子吸收光谱仪。

盐酸(1.199 kg/L); 硝酸(1.42 kg/L); 高氯酸(1.67 kg/L); 王水。

银标准溶液: 称取 0.1000 g 金属银($w > 99.95\%$)置于 250 mL 烧杯中, 加 20 mL 硝酸(1+1), 加热至银完全溶解, 然后冷却至室温, 移入 200 mL 棕色瓶中, 用无氯离子交换水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 500 μg 银。

银标准工作溶液: 吸取 10.00 mL 银标准储备溶液于 250 mL 容量瓶中, 用硝酸(1+99)稀释至刻度, 混匀, 此溶液 1 mL 含 200 μg 银。

1.2 试验方法

取部分含银溶液于 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 盐酸, 以蒸馏水定容, 用 3510 型原子吸收光谱仪测定, 仪器条件为: 波长 328.1 nm, 灯电流 6 mA, 光谱通带 0.2 nm, 观测高度 5.0 mm, 空气流量 6.5 L/min, 乙炔流量 0.8 L/min。

收稿日期: 2002-06-30

作者简介: 李琴美 (1965-), 女, 安徽宁国人, 工程师, 学士。

2 结果与讨论

2.1 溶矿方法

铜精矿中的银主要以硫化物、氯化物、金属银及合金形式存在,可用硝酸和王水来分解矿样.由于银的高氯酸盐比硫酸盐易溶于水,故试样所含的有机物或碳多选用高氯酸分解.本试验选用了5种方法进行对比.方法A:10 mL 王水+5 mL 高氯酸,回流 30 min;方法B:10 mL 王水+3 mL 高氯酸,回流近干;方法C:10 mL 硝酸+5 mL 盐酸蒸干+5 mL 盐酸蒸干;方法D:20 mL 盐酸+5 mL 硝酸+5 mL 高氯酸,回流至近干^[1];方法E:15 mL 硝酸+5 mL 高氯酸冒烟+5 mL 盐酸,回流至近干.

试验表明,上述5种溶矿方法都获得了满意的结果.方法C需时间最短,但由于未加高氯酸,试样中的碳或有机物分解不完全;方法D和方法E溶矿时间太长;方法A与方法B几乎相同,只是一个设定时间而另一个设定酸度.方法A常常由于电热板温度低,高氯酸残余量大,给结果带来偏差.故本试验选择方法B溶样.

2.2 介 质

选择适当的测定介质是一个关键的因素.用原子吸收光谱法测定铜精矿中银的测定介质有4种:(1)盐酸;(2)硝酸+盐酸;(3)高氯酸+硫脲;(4)高氯酸+盐酸.其中(1)和(2)是以硝酸或王水溶矿,不加高氯酸回流,如2.1方法C,故本试验不采用这两种介质.(3)和(4)的不同之处是:(3)是用硫脲处理以防止光或氯离子对银的沉淀作用;(4)是在过量 Cl^- 存在下与银生成 AgCl_i^{1-i} ($i=1,2,3,4$)络离子.对于测定铜精矿中的银,铜含量的增大会使硫脲与铜的反应减弱其抗光或氯离子的沉淀作用.

试验表明,随着铜量的增加,介质(3)的回收率有所下降,而介质(4)的回收率则保持在98.85%~101.85%范围内,效果理想.本试验选高氯酸+盐酸为测定介质.

2.3 酸 度

2.3.1 盐酸酸度

AgCl 在25℃,0.3 mol/L HCl 中的溶解度为1.458 mg/L,据此,本试验进行了酸度试验.试验表明,当盐酸浓度为0.84,1.20,1.44 mol/L时,吸光度达到最大值.本试验选用 $c(\text{HCl})=1.20$ mol/L为测定酸度.

2.3.2 高氯酸酸度

在本试验中选高氯酸+盐酸为测定介质,高氯酸是溶解试样时带进的酸,试验在选定的盐酸浓度下(10 mL中含10 mL浓盐酸)进行高氯酸试验.试验表明,随着高氯酸的增加,吸光度明显下降,只有当高氯酸的体积分数在0~2.0%范围内,测定结果才令人满意.所以本试验拟定溶样时应将高氯酸蒸至近干,使高氯酸的体积分数小于1%.但高氯酸不能蒸得太干,否则,结果会偏低.

2.4 工作曲线

银含量在0.00~1.00 mg/L符合比耳定律,特征浓度为0.0108 mg/L,拟合曲线方法: $C=a+b \cdot A$,其中 $a=0.0042$, $b=2.4896$.曲线的相关系数 $R=0.9999$.

2.5 共存离子的影响

对50 mL含银40 μg 的体系,测定的相对误差绝对值不大于5%时,共存离子的允许量(mg):V(1),Re(25),Te(5),Mn(10),Mg(30),Tl(1),Au(3),Bi(10),In(10),Al(30),Sb(2),Ge(3),Sn(10),Na(15),Ca(40),Ni(2),Ga(3),Cd(10),Zn(20),Ba(40),Mo(2),As(5),

Cr(10),K(20),Fe(200),Ti(3),Se(5),Co(10),Pb(30),Cu(200). 此外,4 mol/L 硝酸,3.3 mol/L 盐酸及 30 mg SO_4^{2-} ,25 mg PO_4^{3-} ,均不干扰测定.

2.6 精密度

按试验方法配制 0.020,1.000 mg/L 的含银溶液,即工作曲线最低浓度和最高浓度标准溶液,测定 10 次,求出平均值、变异系数和标准偏差,见表 1. 本方法测定的灵敏度为 0.43 L/mg,检出限为 0.0026 mg/L.

表 1 精密度的测定(n=10)

Table 1 Presision test

| 银含量/(mg · L ⁻¹) | 吸光度 | 变异系数/% | 标准偏差 |
|-----------------------------|--------|--------|----------|
| 0.020 | 0.0085 | 5.99 | 0.000509 |
| 1.000 | 0.4032 | 0.92 | 0.00371 |

3 样品分析

3.1 分析步骤

按表 2 称取试样,精确至 0.0001 g. 将试样置于 100 mL 烧杯中,加少量水湿润后,再加入 10 mL 王水(含硅高时加入少量氟化氢氨),盖上表皿,加热溶解并不断摇动,溶至约 5 mL 时加 3 mL 高氯酸,继续加热至冒烟,在适当的温度回流至近干(湿盐状),取下冷却. 按表 2 加入盐酸,用蒸馏水吹洗表皿和杯壁,加热使盐类溶解,取下冷却至室温. 将溶液移入容量瓶中,按表 2 定容,静置澄清. 用空气—乙炔火焰在原子吸收光谱仪上测试液的吸光度,以试剂空白调零,扣除背景吸收,从工作曲线上查出相应的浓度.

表 2 取样表

Table 2 Sampling list

| 含量 | 称样量/g | 盐酸用量/mL | 定容体积/mL |
|--------------|--------|---------|---------|
| <30.00 | 0.5000 | 2.50 | 25.0 |
| >30.00~60.00 | 0.5000 | 5.00 | 50.0 |
| >60.00~100.0 | 0.3000 | 5.00 | 50.0 |

3.2 标准回收

在一组 50 mL 烧杯中加入 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 mL 银标准工作溶液按试验拟定的分析方法进行测定,结果见表 3. 由表 3 可知,该方法的回收率在 97.3%~102.5%,结果令人满意.

3.3 结果对照

按分析步骤 3.1 分别对 2 个铜精矿试样进行 21 次重复分析,分析结果列于表 4. 表 4 中数据表明,样品分析的精密度较高.

表 3 回收试验结果

Table 3 Results of recovery test

| 银加入量 /(μg · g ⁻¹) | 测定量 /(μg · g ⁻¹) | 回收率/% |
|----------------------------------|---------------------------------|-------|
| 10.00 | 10.25 | 102.5 |
| 20.00 | 19.90 | 99.5 |
| 30.00 | 30.21 | 100.7 |
| 40.00 | 39.28 | 98.2 |
| 50.00 | 48.65 | 97.3 |

表 4 分析结果对照
Table 4 Comparison of the analysis results

| 样号 | 银的测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | | | | | | 银的平均值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | 准确值 | 标准偏差 | 变异系数/% |
|--------------|---|-------|-------|-------|-------|------|---|--------------------|-------|--------|
| 9930199 | 6.75 | 6.57 | 6.56 | 7.18 | 7.41 | 6.50 | 6.79 | 6.77 ¹⁾ | 0.259 | 3.82 |
| | 7.10 | 6.73 | 6.50 | 6.88 | 6.97 | 6.59 | | | | |
| | 6.61 | 6.87 | 6.49 | 6.63 | 7.13 | 6.96 | | | | |
| | 6.88 | 6.80 | 6.79 | | | | | | | |
| 标样 YT9103 | 60.02 | 61.20 | 61.14 | 60.87 | 60.51 | | 61.26 | 61.20 | 0.576 | 0.94 |
| | 60.81 | 61.22 | 60.75 | 61.53 | 62.43 | | | | | |
| | 61.27 | 61.49 | 61.38 | 61.83 | 61.64 | | | | | |
| | 60.76 | 60.58 | 62.01 | 61.10 | 61.78 | | | | | |
| | 61.83 | | | | | | | | | |

注:1)日立 Z-8200 型原子吸收光谱仪测得值(塞曼效应自动扣除背景吸收)。

结 论

采用原子吸收光谱法测定铜精矿中微量的银,先用王水和高氯酸溶样,以高氯酸和盐酸为测定介质,并控制合适的酸度.该法检出限为 0.0026 mg/L,回收率为 97.3%~102.5%,变异系数小于 3.82%.本法简单、分析快速,结果准确,易于掌握,便于推广,适合于批量生产的需要.

参考文献:

- [1] 孙淑媛,孙龄高,殷齐西, *et al.* 矿石及有色金属分析手册,北京:冶金工业出版社,1990:196.

Determination of the low content of Ag in the copper concentrate by the atomic absorption spectrophotometry

LI Qin-mei

(Tongling Design Institute of Non-ferrous Metals, An-hui Tongling 244000, China)

Abstract: The sample is dissolved in aqua regia and perchloric acid. Perchloric acid and hydrochloric acid are selected as a determination medium, and their acidity is controlled reasonably. Then Ag in the copper concentrate is determined by the atomic absorption spectrophotometry. The method is simple and rapid, and it is easily grasped. The test results show that the detection limit is 0.0026 mg/L, the recovery is 97.3%~102.5% and the variable coefficient is less than 3.82%.

Key words: copper concentrate; silver; atomic absorption spectrophotometry