

湿法分离-ICP-AES法测定粗铜中金、银

杨红玉, 孙海荣, 吕庆成, 喻生洁
(金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 采用湿法分离铜基体后以微孔滤膜抽滤, 将抽滤所得不溶物以混合酸溶解, 于电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定粗铜中金银, 研究了电感耦合等离子体发射光谱测定粗铜中金、银的分析方法, 考察了铜基体对被测元素的干扰, 所建立的方法, 分析结果与行业标准方法的对照数据吻合, 加标回收率在 96%~103%, 15 次测定的 RSD 为 1.45%~1.50%, 该方法能够满足粗铜中金银的分析要求。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES); 粗铜; 金银

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)S1-0206-03

Determination of Gold and Silver in Crude Copper by Wet Chemical Separation - ICP-AES

YANG Hongyu, SUN Hairong, LÜ Qingcheng, YU Shengjie
(Jinchuan Group Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China)

Abstract: The copper matrix was separated by wet method and then filtered by microporous membrane. The insoluble matter obtained by the extraction filtration is dissolved by mixed acid. Gold and silver in crude copper were measured by inductively coupled plasma emission spectrometry. The method for the determination of gold and silver in crude copper by inductively coupled plasma emission spectrometry is studied. The interference of copper matrix on measured elements was investigated. The established method and analysis results are consistent with the data of industry standard method with the control data of the colored standard method. The RSD measured 15 times is between 1.45% and 1.50%. This method can meet the analysis requirements of gold and silver in crude copper.

Key words: analytical chemistry; ICP-AES; crude copper; gold; silver

粗铜中金、银分析按照 YS/T 521.2-2009 标准^[1]采用湿法分离基体-火试金富集-湿法溶解测定的流程, 此方法的准确度、精密度有着其他方法不可比拟的优势, 但也存在以下局限性: 1) 分析流程长; 2) 铅对环境有污染、操作人员身体有害; 3) 试金渣中残留贵金属, 必须进行二次试金或用经验系数进行校正补偿。

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)具有检出限低、线性范围宽和稳定性好等优点。本文将粗铜采用湿法分离铜基体后的以微孔滤膜抽滤物用混合酸溶解, 采用 ICP-AES 金、银。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JY-Ultima 2 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES), 配置耐高盐雾化系统。

硝酸、盐酸、硫酸均为分析纯; 王水(盐酸:硝酸=3:1(V/V)), 用时现配。氯化钠溶液(20 g/L)。金标准溶液(100.0 mg/L), 银标准溶液(50.0 mg/L)。

金标准工作溶液: 分别移取 0.00、1.00、2.00、5.00 和 10.00 mL 金标准溶液于 100 mL 容量瓶中,

加入 10 mL 浓盐酸, 以高纯水定容。

金标准工作溶液: 分别移取 0.00、2.00、10.00、20.00 和 40.00 mL 银标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 浓盐酸, 以高纯水定容, 标准曲线范围分别为 0~20.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 试样的处理

按照筛分比合称 20.0 g 粗铜样品于 1000 mL 烧杯中, 加入 20 mL 硝酸(1+7), 待反应出现淡蓝色后加入 50 mL 浓硫酸, 加热溶解至糊状, 取下稍冷后加入 300 mL 水, 25 mL 氯化钠溶液, 少量滤纸浆, 加热煮沸 5 min 左右, 稍冷后抽滤(在抽滤器上铺 0.45 μm 微孔滤膜), 热水洗涤至滤膜上无蓝色为止, 将滤膜连同滤渣转移至 150 mL 烧杯中, 先加入硝酸 5 mL 溶解沉淀和滤膜, 再加入 20 mL 王水, 蒸发至小体积, 冷却, 用体积百分比为 60% 的盐酸定容至 50 mL 容量瓶中。

1.2.2 测定

分取 5.00 mL 转移至 25 mL 容量瓶中以水定容, 用 ICP-AES 测定金。

银含量 < 2000 g/t 时, 将样品稀释 50 倍; 当银含量 \geq 2000 g/t 时, 将样品稀释 100 倍。用 ICP-AES 测定银。

2 结果与讨论

2.1 氯化银溶解试验

粗铜样品用浓硫酸除铜过滤后得到的黑色沉淀主要是硫化银, 硫化银极易溶解于硝酸生成硝酸银。银离子在用王水处理溶解金的时候生产氯化银沉淀, 氯化银沉淀在一定浓度的盐酸介质中被溶解生产络合物。为了保证样品中所有的银最终以络合物形式存在而被测定, 本文研究了氯化银的溶解试验。

称取 1.000 g 银, 加入 20 mL 硝酸(1+1)溶解完全, 加热煮沸至溶液清亮, 用高纯水定容至 100 mL 容量瓶中。分取 10 mL 分别置于 6 个 100 mL 容量瓶中(相当于样品含银 5000 g/t), 加入不同量的盐酸, 用高纯水定容, 摇匀。分取上述溶液 2 mL 稀释至 200 mL 在 ICP-AES 上进行测定, 结果见表 1。

表 1 氯化银溶解试验

Tab.1 Solubility test of AgCl

$\varphi(\text{HCl})/\%$	30	40	50	60	80	100
银回收率/%	浑浊	浑浊	90.2	101.4	100.6	100.8

由表 1 可以看出, 高达 100 mg 的银在体积百分比为 60% 以上可以完全溶解, 所以滤渣处理完毕定容时的酸度必须保证在 60% 以上。考虑到高酸浓度对仪器的腐蚀, 本实验以 60% 盐酸定容。

2.2 测定盐酸浓度对银的影响

随着银量的降低, 体系中的盐酸浓度可随之降低。因此进一步进行了测定体系中盐酸浓度的影响试验。测定不同浓度银标准溶液在不同体积百分比的盐酸中的 ICP-AES 强度测定值, 结果列于表 2。

表 2 不同浓度的盐酸介质对银测定结果影响

Tab.2 Effect of HCl concentration on Ag determination

浓度	ICP-AES 测定强度/cps			
$\rho(\text{Ag})/(\mu\text{g/mL})$	0.25	0.50	1.0	2.0
$\varphi(\text{HCl})=5\%$	5134	10259	20121	40125
$\varphi(\text{HCl})=10\%$	5097	10354	20452	40112
$\varphi(\text{HCl})=20\%$	5122	10441	20433	40515
$\varphi(\text{HCl})=30\%$	5094	10254	20467	40654

从表 2 可以看出, 在 5%~30% 的盐酸介质中银标准溶液的测定强度没有明显变化。但过高的盐酸浓度会影响进样提升量和雾化效率, 本文选择银测定介质为 10% 盐酸。

2.3 滤膜同滤渣溶解后对测定结果的影响

实验抽虑使用的微孔滤膜的孔径极小, 可避免抽滤时细微氯化银沉淀的损失, 保证分析的准确度。将滤膜和滤渣一起溶解可以避免分离操作, 提高分析速度。

考察了滤膜和滤渣共同溶解对测定是否有影响: 分别取不同浓度的金、银标准溶液混匀, 一组加入微孔滤膜; 另一组不加微孔滤膜, 加入硝酸、王水煮至小体积, 冷却, 以浓盐酸冲洗表皿及杯壁, 煮至小体积。定容至 100 mL 容量瓶, 用 ICP-AES 上测定金、银的发射光谱强度。测定结果无明显差异, 说明直接溶解滤膜对测定结果无影响。同时相对于行业标准分析方法极大的提高了。

2.4 主要共存元素的影响

在待测试液中, 主要共存离子有铁和铜, 考察了两种共存离子对金和银发射光谱强度的影响。结果表明, 对 0~10 $\mu\text{g/mL}$ 的金、0~20 $\mu\text{g/mL}$ 的银, 加入 10~100 mg/mL 的铜或 10~100 mg/mL 的铁, 金和银的发射光谱强度无明显变化。这一结果表明过量 1000~10000 倍的铜或铁(远高于待测试液中铜和铁残留量)对金银的测定无影响, 不干扰测定。

2.5 残留沉淀物的影响

将粗铜湿法处理之后得到的溶液,经静置,容器底部存在少量的沉淀物。为了考察沉淀物中是否包裹了被测元素,取 5 份测定过金、银(金: 8.10 g/t, 银: 747 g/t)溶液(底部存在沉淀物),用定量滤纸将其干过滤,用 60%盐酸冲洗沉淀物 3~4 次后,将滤纸连同沉淀物一起转移于 400 mL 烧杯中,加入 10 mL 发烟硝酸破坏滤纸并煮至小体积,再加入 5 mL 高氯酸煮至湿盐状,加入 10 mL 浓盐酸煮沸,冷却,转移至 50 mL 容量瓶中,以水定容,用 ICP-AES 测定,结果列于表 3。

表 3 溶液残渣中金、银含量

Tab.3 Au and Ag content in the precipitate of solution

编号	金含量/(g/t)	银含量/(g/t)
1	0.06	0.08
2	0.12	0.29
3	0.06	0.69
4	0.12	0.03
5	0.12	0.09

从表 5 结果可以刊出,容器底部沉淀物中金和银测定值极低,可以忽略其对总测定值的影响。

2.6 方法对比实验

取 3 个外购粗铜,采用本法和行标^[1]比对测定,结果列于表 4。对比结果表明本法准确度与火试金法相当。

表 4 两种方法对比实验结果

Tab.4 Comparison of the two determination methods (g/t)

编号	元素	ICP-AES	YS/T 512.2
3073-11	Au	22.66, 21.59	20.67, 22.06
	Ag	2110, 2207	2182, 2274
2484-11	Au	33.75, 33.06	33.35, 31.95
	Ag	3115, 3025	3123, 3144
2546-11	Au	31.88, 33.62	32.27, 32.42
	Ag	2960, 3180	2982, 3120

2.7 加标回收实验

称取 20.00 g 纯铜,分别加入不同量的金粉和银屑,按本法处理后采用 ICP-AES 上进行测定。结果如表 5 所列。由表 5 结果可见,金、银的加标回收率都能满足分析需要。

表 5 样品加标回收率(20.00 g 纯铜样品)

Tab.5 Recovery of standard addition (20.00 g Cu sample)

元素	加标量/mg	(回收)测定值/mg	回收率/%
Au	2.938	2.88	98
	3.432	3.28	96
	6.552	6.40	98
Ag	30.413	31.6	103
	41.653	42.45	102
	60.440	62.0	102

2.8 精密度实验

称取 15 份铜阳极板样品,按本法处理测定,结果如表 6 所列。表 6 结果表明,金、银测定的相对标准偏差(RSD)均小于 1.5%,可满足样品测定要求。

表 6 精密度实验

Tab.6 Precision experiment (g/t)

元素	测定值	平均值	RSD/%
Au	18.81, 18.63, 18.75, 18.53, 18.69,	18.78	1.50
	18.56, 19.22, 19.22, 18.47, 18.47,		
	19.12, 18.56, 18.75, 19.22, 18.63		
Ag	1508, 1588, 1530, 1550, 1548,	1545	1.45
	1560, 1525, 1555, 1515, 1568,		
	1528, 1558, 1548, 1568, 1525		

3 结论

采用全湿法,用硝酸将粗铜样品溶解后,以微孔滤膜抽滤,将抽滤所得不溶物用混合酸溶解,用 ICP-AES 测定试液中金和银的含量。结果表明:

- 1) 氯化银在高浓度的盐酸中可被溶解,可用 60%的盐酸处理沉淀,以 10%盐酸作为测定介质。
- 2) 溶解在待测试液中的微孔滤膜不影响金银的测定结果。
- 3) 主要共存元素铜和铁不干扰金银的 ICP-AES 测定。
- 4) 实际样品中金和银的加标回收率为 96%~103%, RSD 为 1.45%~1.50%,测定准确度与火试金标准方法相当。方法操作简便快速,可满足实际分析需求。

参考文献:

- [1] 全国有色金属标准化技术委员会. 粗铜化学分析方法 第 2 部分: 金和银量的测定: 火试金法: YS/T 512.2-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.