

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.04.009

火试金富集-自动电位滴定法测定 粗碲中的银含量

史博洋^{1,2} 王皓莹^{1,2} 薛毅³

(1. 北矿检测技术有限公司, 北京 102628; 2. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
3. 首都医科大学附属北京胸科医院, 北京 101149)

摘 要 粗碲是由铜、铅、锌冶炼带来的副产品, 其中含有大量的金、银等贵金属。快速准确检测粗碲中银含量, 具有十分重要的意义。样品预先采用硫酸溶解, 还原沉淀金、银, 过滤分离大部分的铋、硒、碲等元素, 经配料、高温熔融, 熔融态的金属铅捕集试料中的贵金属形成铅扣, 试料的其他物质与熔剂生成易熔性熔渣。将铅扣灰吹, 得金银合粒, 清除合粒表面粘附的杂质, 经硝酸分金, 用硫氰酸钾滴定法测定银量。银的加标回收率在 99.5%~101%, 相对标准偏差(RSD)小于 5%。方法速度快, 稳定性好, 适用于粗碲中银含量的测定。

关键词 火试金; 自动电位滴定; 粗碲; 银

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)04-0041-04

Determination of Silver Content in Crude Tellurium by Automatic Potentiometric Titration

SHI Boyang^{1,2}, WANG Haoying^{1,2}, XUE Yi³

(1. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd, Beijing 102628, China; 2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
3. Beijing Chest Hospital, Capital Medical University, Beijing 101149, China)

Abstract Crude tellurium is a by-product in the smelting process of copper, plumbum and zinc, which contains a lot of precious metal such as gold and silver. Determining of crude tellurium in the precious metal rapidly and accurately has important practical significance. In this method, sulfuric acid is dissolved in advance, and gold and silver were reduced and precipitated. Most elements such as bismuth, selenium and tellurium were separated by filtration. By batching and melting, molten plumbum chelate precious metal to form lead buckle, and others form molten slag. Determining of silver content by rhodanometry method after cupellation process and removing impurity of gold-silver complex particle. The spiked recovery rate of silver was 99.5%—101%, and the relative standard deviation was less than 5%. This method has fast analysis speed and good stability, which is suitable for the determination of silver content in crude tellurium.

Keywords fire assay; automatic potentiometric titration; crude tellurium; silver

收稿日期: 2020-01-06 修回日期: 2020-02-20

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介: 史博洋, 男, 工程师, 主要从事矿产品分析研究。E-mail: 214327168@qq.com

本文引用格式: 史博洋, 王皓莹, 薛毅. 火试金富集-自动电位滴定法测定粗碲中的银含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4): 41-44.

SHI Boyang, WANG Haoying, XUE Yi. Determination of Silver Content in Crude Tellurium by Automatic Potentiometric Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 41-44.

前言

碲主要应用于冶金、石油化工、电子电器、红外材料、太阳能材料等行业,是现代工业中一种非常重要的物质。碲是一种稀散金属,全球应用的碲极少是由碲的矿山产品转化而来,大多数碲是由锌、铅、铜等在冶炼过程中富集加工而得来的副产物。铜、铅、锌等冶金工业是我国重要的有色金属工业,在世界范围内占有较大的生产量,铜、铅、锌的冶炼能力占全世界三分之一以上的产量,相应的碲产量也占有全世界较大的份额。因为粗碲基本上是由冶炼而带来的副产物,所以大多数都带有金银等贵金属,而贵金属超过一定的含量都要计价,准确测定粗碲中的银含量是适应于国内外日益增加粗碲贸易的结算要求,尽快制定粗碲中金银含量的检测方法行业标准是必然要求。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硫酸、硝酸、无水碳酸钠、氧化铅、石英粉、无水硼砂、氯化钠均为分析纯。实验室用水为二次去离子水。

银元素的标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):由银标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,购自钢研纳克检测技术有限公司)稀释配制而成。

硫氰酸钾标准滴定溶液(0.5 g/L):称取 1.00 g 硫氰酸钠,用水溶解后移入 2 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,静置后进行标定。

1.2 仪器和设备

905 Titrando 自动电位滴定仪(瑞士万通中国有限公司),以 905 Titrando 自动电位滴定仪为例的工作参数见表 1。

表 1 仪器测量参数

Table 1 Instrument operation parameters

参数	设定值
信号漂移/($\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$)	50
最小等待时间/s	0
最大等待时间/s	20
最小递增/ μL	10
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25
搅拌速度/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	13

1.3 实验方法

称取 5.0 g(精确至 0.000 1 g)样品,采用与文献相同^[1-2]的步骤,进行溶解、过滤、灰化,选取合适

的配料进行熔融,灰吹,分金,二次试金补正分析与氧化铅空白实验^[3]。分金时保留分金溶液和洗涤液于 250 mL 烧杯中,加水适量水,至溶液体积约 100 mL。将烧杯放置在自动电位滴定仪上,插入电极和搅拌器,在搅拌状态下用 KSCN 标准溶液(0.5 g/L)进行电位滴定,记下滴定体积。

1.4 结果计算

银量以质量分数 w_{Ag} 计,数值以 g/t 表示,按公式(1)计算:

$$w_{\text{Ag}} = \frac{c \cdot v}{m} \quad (1)$$

式中, c 为硫氰酸钾的滴定度, $\mu\text{g/mL}$; v 为消耗硫氰酸钾的体积,mL; m 为称样量,g。

2 结果与讨论

2.1 火试金硅酸度影响

以 A3 样品为研究对象,研究在火试金不同的硅酸度配料下和不同的氧化铅下对金银分析结果的影响。结果见表 2。

表 2 不同火试金硅酸度配料和氧化铅对金银测定结果影响

Table 2 Influence of different fire test gold silicic acid ingredients and lead oxide on gold and silver results

硅酸度	碳酸钠/ g	氧化铅/ g	硼砂/ g	二氧化硅/ g	测定结果/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)
0.50	30	100	7	6	2 992
1.00	30	100	15	10	3 015
1.50	20	100	12	20	3 011
1.00	30	120	15	14	3 002

由表 2 可以看出,在不同的硅酸度、不同的氧化铅用量下,金银结果基本无影响。因此本实验选择氧化铅用量少,熔渣流动性较好的硅酸度为 1.00 的中性配料。

2.2 碲的影响

粗碲中主要元素是碲,碲一般以二氧化碲、碲化物、单质碲等形式存在,在采用火试金法测定粗碲中银含量时,碲是主要的干扰元素。因碲在火试金造渣过程中能被铅扣富集,部分溶解于铅扣,造渣过程中,碲无法完全分离。灰吹时因碲的沸点较高,也不容易氧化,同时碲会与银形成互化物碲化银,从而部分碲会残留包裹于合粒中,干扰火试金^[4-6]的测定,大量碲的存在会使火试金法无法形成合粒。称取一定量的样品,不采用湿法分离,直接火试金配料熔融法,其测定结果见表 3。

表 3 碲在火试金法测定金银中的影响

Table 3 Effect of tellurium in fire and gold determination of gold and silver

样品标号	样品称样量/ g	样品中碲含量/ %	是否形成 合粒	银含量/ (g · t ⁻¹)
A1	1.000 8	85	无合粒	-
A2	1.005 4	79	无合粒	-
A3	1.045 0	27	有合粒	2 810
A3	1.085 4	27	有合粒	2 004
A3	1.583 4	27	有合粒	2 916
A4	1.002 8	43	有合粒	4 349
A4	1.225 8	43	有合粒	4 550
A4	1.541 0	43	有合粒	4 789

从表 3 可以看出,大量的碲存在无法形成合粒,在有合粒的样品中,大量碲的存在对银的影响有正干扰也有负干扰。本方法采用硫酸分解,分离了大部分碲,消除了碲对银的影响。根据碲对样品的严重干扰情况,样品的称样量在满足分析条件要求时,应选择最小称样量,避免称样量过多而残留大量的碲。

2.3 共存元素的干扰

粗碲中除含有主体碲外,还会含有一些铜、铅、铋、硒、硫等元素。样品经火试金富集后大部分金属都可以除去,可以忽略大部分金属对测定的影响,因此溶液中可能存在 Au、Te、Pb、Bi 等杂质。实验保持银含量不变,分别加入 4 种元素及其混合溶液,用上述方法进行滴定,分析结果见表 4。

表 4 共存元素干扰实验

Table 4 Coexisting element interference test

干扰元素及含量/ μg	滴定体积/ mL	测得结果/ μg	回收率/ %
Au(500)	20.014 6	10 007.3	100.1
Te(5 000)	19.992 3	9 996.15	99.96
Pb(5 000)	19.955 7	9 997.85	99.98
Bi(5 000)	20.023 4	10 011.7	100.1
Au(500)+Te(5 000)+ Pb(5 000)+Bi(5 000)	20.011 8	10 005.9	100.1

表 7 精密度试验结果

Table 7 Precisions of the method

样品编号	测定结果/(g · t ⁻¹)							平均结果/(g · t ⁻¹)	RSD/%
A1	866	877	882	867	870	882	883	875	0.85
A2	1 621	1 638	1 603	1 615	1 574	1 578	1 598	1 632	4.8
A3	2 989	3 022	3 074	2 998	3 051	3 097	3 048	3 040	1.3
A4	4 521	4 554	4 569	4 501	4 506	4 598	4 544	4 542	0.77

3 结论

采用硫酸分解,火试金富集,采用 KSCN 自动

从表 4 结果可以看出,Au、Te、Pb、Bi 等元素对粗碲中测定银含量的干扰可以忽略不计。

2.4 方法加标回收实验

在没有粗碲标准样品的前提下,采取加标回收的方法,验证样品的加标回收率。称取一定量的样品,加入于样品相近的银,采用与样品相同的分析流程,测定该方法的加标回收率,结果见表 5。同时保留过滤过程中的滤液,浓缩定容于 250 mL 容量瓶中,采用原子吸收光谱法测定其银的残留量,考察硫酸溶解过程中银是否有损失,结果见表 6。

表 5 加标回收实验结果

Table 5 Recovery of the method

样品编号	样品中的银量/ μg	加入银量/ μg	测定银量/ μg	回收率/ %
A1	4 332	4 423	8 710	99.5
A1	4 390	4 510	9 002	101
A3	15 002	15 310	30 340	100
A3	15 089	14 996	30 121	100

表 6 过滤中残留的银量

Table 6 Amount of silver remaining in the filtration

滤液体积/mL	银含量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
250	0.07
250	0.06
250	0.08
250	0.08
250	0.06

由表 6 可以看出,在过滤过程中滤液中基本没有残留。由表 5 结果看出,银的加标回收率在 99.5%~101%,有较高的回收率。能满足粗碲样品中银量准确测定的要求。

2.5 精密度实验

按照实验方法,对所有样品进行测定,每个样品平行测定 7 次,其数据如表 7 所示,计算其相对标准偏差。

从表 7 结果可知,方法的相对标准偏差(RSD)均在 5%以下,说明测定结果有较好的重现性。

电位滴定法进行测定。银的相对标准偏差在 0.77%~4.8%,加标回收率在 99.5%~101%。方法操作简单,分析速度快,稳定性好,精密度好,适用

于粗碲中银含量的测定。

参考文献

- [1] 刘芳美,巫贞祥,吕火秀,等.火试金法配料过程自动化的探索和应用[J].中国无机分析化学,2020,10(1):10-15.
LIU Fangmei, WU Zhenxiang, LYU Huoxiu, et al. The study and application of automation in batching process of fire assay method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 10-15.
- [2] 中华人民共和国工业和信息化部.粗碲化学分析方法第2部分:金、银量的测定 火试金重量法:YS/T1227.2—2018[S].北京:冶金工业出版社,2018.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of crude tellurium Part 2: Determination of gold and silver content fire assay gravimetric method: YS/T1227.2—2018[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018.
- [3] 董守安.现代贵金属分析[M].北京:化学工业出版社,2006:10-41.
DONG Shouan. Analysis of modern precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 10-41.
- [4] 曾妙先.火试金在贵金属元素分析中的应用[J].黄金,2003,24(5):48-50.
ZENG Miaoxian. Application of fire assay in analysis of precious metal elements[J]. Gold, 2003, 24(5): 48-50.
- [5] 吕广颖,武守忠,万双,等.焙烧除硒-火试金法测定银硒渣中金、银含量[J].中国无机分析化学,2019,9(5):52-55.
LYU Guangying, WU Shouzhong, WAN Shuang, et al. Determination of gold and silver in silver selenium residue by roasting and removing selenium-fire assaying method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 52-55.
- [6] 王皓莹,刘秋波.火试金法测定铅冶炼渣中的金、银含量[J].中国无机分析化学,2019,9(5):63-66.
WANG Haoying, LIU Qiubo. Determination of gold and silver in silver separating residue from lead smelting by fire assay[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 63-66.