

电位滴定法测定外购铜物料中的银

吕庆成 喻生洁 谢阳 田卫

(金川集团股份有限公司,甘肃 金昌 737100)

摘 要 研究了用自动电位滴定仪测定外购铜物料样品中经火试金熔炼、富集、灰吹后得到的金银合粒中银的方法。金银合粒用硝酸溶解后在自动电位滴定仪上用硫氰酸钾标准溶液滴定银量,选择了仪器的测定条件,考察了溶液酸度、共存元素对测定的干扰。方法相对标准偏差为 1.3%~5.7%,测定结果与硫氰酸钾手工滴定法和减杂法相一致。方法的准确度和精密度均能满足分析需要,具有较强的实用性和推广价值。

关键词 电位滴定;火试金;银

中图分类号:O655.2

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)06-0045-05

Determination of Silver in Purchased Copper Materials by Potentiometric Titration

LYU Qingcheng, YU Shengjie, XIE Yang, TIAN Wei

(Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang, Gansu 737100, China)

Abstract An automatic potentiometric titration method for the determination of silver in gold silver composite particles obtained from the samples of purchased copper materials after smelting, enrichment and soot blowing by fire assay was investigated in this work. After the gold and silver complex particles were dissolved in nitric acid, the silver content is titrated with potassium thiocyanate standard solution on the automatic potentiometric titrator. The determination conditions of the instrument are selected, and the interference of solution acidity and coexisting elements on the determination was investigated. The relative standard deviation of the method is 1.3%—5.7%, which is consistent with the results of potassium thiocyanate manual titration and impurity reduction. The accuracy and precision of the method could meet the needs of analysis, and it has strong practicability and popularization value.

Keywords potentiometric titration; fire assay; silver

前言

外购铜物料中一般含有较高的银,银的分析一般采用火试金富集重量法或火试金富集硫氰酸钾滴定法进行测定,由于残留在铅扣中的铜、

铅、铋等杂质在标准规定的温度条件下灰吹时不易彻底除去,使得结果准确性受到影响。此外,由于受到人眼对颜色变化以及敏感程度的差异,不同操作者在进行硫氰酸钾滴定法测定银时容易产生系统偏差。本文利用银与硫氰酸钾发生

收稿日期:2020-01-16 修回日期:2020-02-23

作者简介:吕庆成,男,高级工程师,主要从事贵金属检测及方法研究。E-mail:lqc2009@jnmcc.com

本文引用格式:吕庆成,喻生洁,谢阳,等. 电位滴定法测定外购铜物料中的银[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 45-49.
LYU Qingcheng, YU Shengjie, XIE Yang, et al. Determination of Silver in Purchased Copper Materials by Potentiometric Titration [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 45-49.

化学反应生成硫氰酸银沉淀的原理及电位的突跃来判定滴定终点,建立了电位滴定法^[1-5]测定外购铜物料经过火试金富集得到的合粒中银的分析方法^[4],共存元素不干扰银的测定,仪器检出限低、结果的精密度及准确度均满足分析要求。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硫氰酸钾(分析纯)、醋酸(3+1)、硝酸(1+1)、纯银($w_{\text{Ag}} \geq 99.99\%$),所用试剂和水均无氯离子。

银标准储备溶液(1 mg/mL):称取 1.000 0 g 纯银于 500 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(1+1)加热溶解完全,取下冷却至室温,用水转移至 1 000 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

硫氰酸钾标准溶液 [$c(\text{KSCN}) \approx 0.01 \text{ mol/L}$]:称取 14.55 g 硫氰酸钾用水溶解后移入 10 L 下口瓶中,摇匀备用。

标定:分取适量银标准溶液于 300 mL 烧杯中,加入 70 mL 水,在电位滴定仪上平行标定 4 份,极差不大于 0.1 mL,取平均值。

按式(1)计算硫氰酸钾标准滴定溶液的浓度。

$$C_{(\text{KSCN})} = \frac{\rho(\text{Ag}) \times V_0 \times 10^{-3}}{V \times 10^{-3} \times 107.87}$$

式中: C_{KSCN} ——硫氰酸钾标准滴定溶液之物质的量浓度, mol/L;

ρ_{Ag} ——银标准溶液的浓度, g/L;

V_0 ——移取银标准溶液的体积, mL;

V ——消耗硫氰酸钾标准滴定溶液体积的平均值, mL;

107.87 ——银的摩尔质量, g/mol。

1.2 主要仪器

905 Titrand 自动电位滴定仪(瑞士万通中国有限公司),复合银环电极。

1.3 实验方法

准确移取银标准储备溶液于 300 mL 烧杯中,加入 70 mL 水,选择合适的仪器工作条件,在电位滴定仪上进行滴定。

2 结果与讨论

2.1 仪器测量参数的选择

考察了信号漂移、测量点密度、最长等待时间、最短等待时间、最小递增温度和搅拌速度等参数对实验结果的影响,最佳仪器测定参数如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Instrument working conditions

信号漂移/(mV · min ⁻¹)	测量点密度/(g · cm ⁻³)	最大等待时间/s	最小等待时间/s	最小递增/ μL	温度/°C	搅拌速度/(r · min ⁻¹)
50	4	20	0	10	25	10

2.2 滴定剂选择及最低检测下限的确定

卤素离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 CN^- 、 SCN^- 、 CrO_4^{2-} 都可以与 Ag^+ 形成沉淀, Br^- 、 I^- 不稳定, CN^- 有剧毒, AgCl 、 Ag_2CrO_4 的溶度积常数大于 AgSCN 的溶度积常数,所以实验选择了硫氰酸钾溶液作为沉淀银的滴定剂,硫氰酸钾溶液具有稳定性好(可长期存放使用)、能和银离子快速、定量完成化学反应的特点,符合沉淀滴定法的要求。

AgSCN 的溶度积常数 $1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$,按照滴定体积为 100 mL 计算,硫氰酸钾溶液最低浓度为 0.000 5 mol/L 时,理论上银离子浓度在 $2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 以上就可以发生沉淀反应,但事实上当溶液中银离子浓度太低时,所用的电极很难分辨初始的银离子浓度到生成 AgSCN 以后银离子的变化。实验考察了硫氰酸钾溶液为 0.000 5 mol/L 时对以下银含量的滴定情况,结果见表 2。

由表 2 数据可以看出,当硫氰酸钾溶液浓度为

0.000 5 mol/L 时,方法的最低检测下限为 300 μg 的银量,硫氰酸钾溶液对银的滴定度 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

表 2 方法检出限的确定

Table 2 Determination of detection limit of method

银量/ μg	滴定初始的浓度/(mol · L ⁻¹)	试验现象	相当于样品中含量 (按称样量 20 g 计算)/ (g · t ⁻¹)
100	9.27×10^{-6}	没有终点突跃	5
200	1.85×10^{-5}	突跃不明显,精度差	10
300	2.77×10^{-5}	有突跃,精度较好	15
400	3.7×10^{-5}	有突跃,精度好	20
500	4.6×10^{-5}	有突跃,精度好	25

2.3 溶液酸度的影响

由于本方法测定针对的样品为火试金灰吹后得到的试金合粒,合粒的处理方式为用 10 mL 硝酸(1+1)低温溶解并蒸发至小体积约 2~3 mL,所以实验中移取一定量的银标准溶液,加入不同量的硝酸,用硫氰酸钾标准溶液在同一条件下进行滴定,实验结果见表 3。

表 3 酸度的影响
Table 3 Effect of acidity

加入硝酸量/mL	实验银量/mg	回收银量/mg	回收率/%
0	10	10	100.0
0	10	10	100.0
1	10	10.002	100.0
1	10	10.090	100.9
2	10	10.006	100.1
2	10	9.995	99.95
3	10	9.986	99.95
3	10	9.985	99.85
4	10	10.00	100.0
4	10	9.992	99.92

由表 3 实验数据可以看出,溶液的酸度对测定无影响,合粒溶解时固定硝酸(1+1)用量,并且蒸发至小体积,加入相同体积的水,尽可能保证酸浓度的一致性。

2.4 滴定剂浓度的选择及滴定时溶液体积的影响

由于样品中银的含量范围较大,所以针对样品中银的不同含量,需要选择不同滴定度的硫氰酸钾溶液的浓度,选择合适的滴定度既能控制良好的滴定曲线,得到准确的测定结果,又能控制反应时间和体积,减少沉淀吸附和回头现象。

滴定时溶液体积太小,溶液不能充分没过电极,溶液容易迸溅;溶液体积太大,电磁搅拌不充分。考

虑到火试金合粒溶解时加入酸的量以及滴定台的大小,实验选择了 200 mL 烧杯作为反应容器,移取 20 mL 银标准溶液,分别加入不同体积的水在同一条件下进行滴定,测定结果见表 4。

表 4 滴定时溶液体积的影响
Table 4 Effect of solution volume on titration

加入水量/mL	溶液总体积/mL	消耗标准溶液体积/mg
30	50	21.01
30	50	21.09
50	70	21.11
50	70	21.12
70	90	21.07
70	90	21.13
90	110	21.15
90	110	21.11

由表 4 实验数据可以看出,滴定时溶液的体积对测定无影响,本实验根据电极在溶液中的高度以及搅拌大小等实际情况选择滴定前溶液总体积控制在 80~100 mL。

2.5 共存元素干扰实验

样品中可能含有数倍于银量的砷、锑、铋、锡、硒、碲以及少量的铂、钯,为了考察灰吹后合粒中杂质元素的含量,选取表 5 中所列样品,进行合粒中各杂质含量测定实验,结果见表 5。

表 5 灰吹后合粒中杂质含量
Table 5 Investigation of impurities in combined particles after soot blowing /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品	Se	Te	Cu	Pb	Bi	Pt	Pd	Sn
纯铜+银模拟样品 1	0.00	0.01	0.03	0.52	0.10	0.01	0.00	0.00
纯铜+银模拟样品 2	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00
粗铜 0012-16	0.00	0.01	0.08	0.64	19.36	0.05	0.07	0.00
粗铜 0039-16	0.00	0.00	0.04	1.03	12.98	0.06	0.08	0.00
粗铜 0010-16	0.00	0.04	0.00	0.69	10.75	0.03	0.05	0.00
粗铜 0057-16	0.00	0.00	0.07	0.36	0.89	0.00	0.03	0.00
粗铜 0019-16	0.00	0.02	0.08	0.25	1.72	0.05	0.04	0.00
粗铜 0021-16	0.00	0.00	0.01	0.91	4.67	0.04	0.03	0.00
粗铜 0022-16	0.00	0.00	0.04	0.38	6.41	0.05	0.05	0.00
粗铜 0030-16	0.00	0.00	0.08	0.21	0.62	0.02	0.01	0.00
粗铜 0043-16	0.00	0.00	0.08	0.33	5.45	0.02	0.04	0.00
粗铜 0048-16	0.00	0.00	0.05	0.61	1.30	0.00	0.02	0.00

由表 5 数据可以看出锑、锡、硒、碲等元素在熔融、灰吹过程中已将其除尽,仅剩少量的铋、铜、铂、钯以及灰吹后残留的铅,在用稀硝酸分金后的溶液中,不可能存在铂,所以需要重点考察铅、铋、铜、钯在电位滴定中对银的影响。

定量移取银标准溶液,加入一定量的铅、铋、铜、钯进行杂质干扰实验,数据见表 6。

由表 6 实验数据可以看出,少量的铅、铋、铜的

存在对银的测定无影响。稀硝酸分金后的溶液中钯(约为 50 μg)的存在使得银的测定结果偏高,所以在计算时应减去钯量。

3 精密度实验

准确移取不同量的银标准溶液,选用适当浓度的硫氰酸钾标准溶液,按实验方法进行精密度实验,实验结果见表 7。

表 6 杂质干扰实验

Table 6 Impurity interference test

干扰元素	加入量/ mg	加入银量/ mg	回收银量/ mg	回收率/ %
Pb	0	10	10	100.0
	0.1	10	10.02	100.2
	0.2	10	10.00	99.95
	0.3	10	9.99	99.86
Bi	0.2	10	10.00	99.95
	0.5	10	10.00	100.0
	1.0	10	10.00	99.95
Cu	0.05	10	9.99	99.91
	0.1	10	10.01	100.1
	0.2	10	9.99	99.86
Pb+Bi+Cu	0.2+0.5+0.05	10	10.00	99.95
Pd	0.01	5	5.03	100.6
	0.02	5	4.96	99.2
	0.05	5	5.10	102.0
	0.10	5	5.22	104.0
	0.25	5	5.55	111.0
	0.50	5	6.14	122.0
	1.0	5	7.27	145.0

表 7 精密度实验

Table 7 Precision test

实验银量/ μg	滴定体积/ mL	测得银量/ μg	回收率/ %	平均值/ μg	RSD/ %
250	4.58	252	100.79	257	5.7
250	4.51	248	99.24		
250	4.60	253	101.23		
250	4.62	254	101.67		
250	4.52	249	99.46		
250	4.57	251	100.57		
250	5.26	289	115.75		
300	5.18	285	94.99	294	3.3
300	5.38	296	98.66		
300	5.23	288	95.91		
300	5.54	305	101.59		
300	5.63	310	103.24		
300	5.26	289	96.46		
300	5.21	287	95.54		
400	7.18	395	98.75	391	1.3
400	7.00	385	96.27		
400	7.04	387	96.82		
400	7.25	399	99.71		
400	7.01	386	96.41		
400	7.14	393	98.20		
400	7.16	394	98.47		
500	9.66	531	106.29	508	3.6
500	9.05	498	99.57		
500	9.04	497	99.46		
500	8.96	493	98.58		
500	8.94	492	98.36		
500	9.74	536	107.17		
500	9.24	508	101.67		
1 000	18.26	1 005	100.46	1 009	1.6
1 000	18.42	1 013	101.34		
1 000	18.78	1 033	103.32		
1 000	18.26	1 005	100.46		
1 000	17.98	989	98.91		
1 000	18.02	991	99.13		
1 000	18.64	1 025	102.55		

由表 7 数据可知,本方法测定银的相对标准偏差在 1.6%~5.7%,方法的精密度满足测定要求。

4 准确度实验

4.1 直接加标回收实验

准确称取金属银,用硝酸溶解后,按试验方法进行滴定,滴定结果见表 8。

表 8 准确度实验

Table 8 Accuracy test

加入银量/ μg	滴定体积/mL	测得银量/ μg	回收率/%
244	5.32	287	118
302	5.99	323	107
359	7.24	390	109
415	7.42	400	96.4
461	9.3	502	109
516	9.38	506	98.0
688	12.49	674	97.9
787	14.65	790	100
892	16.45	887	99.5
956	17.78	959	100
1 164	21.8	1 176	101
1 371	25.39	1 369	99.9

由表 8 数据可以看出,本方法测定 300~1 300 μg 的银量回收率在 96.4%~118%,方法准确度满足测定要求。

4.2 全流程加标回收实验

准确称取金属银,经火试金富集分离后进行灰吹,得到的合粒用硝酸溶解后,按实验方法进行滴定,滴定结果见表 9。

表 9 火试金全流程回收实验

Table 9 Recovery experiment of the whole process of fire assay

加入银量/ μg	空白银量/ μg	滴定测得银量/ μg	回收率/%
359	18	392	104
527	18	533	97.7
533	18	544	98.7
655	18	676	100
767	18	771	98.2
787	18	777	96.4
1 088	18	1 063	96.1

由上表数据可以看出,加入纯银经过火试金全流程分析后,银的回收率在 96.1%~104%,方法准确度满足测定要求。

5 方法比对实验

选取表 10 所列外购铜物料样品,经过火试金富

集后灰吹得到的试金合粒,分别采用国家标准方法YS/T 521.2—2009(重量法)规定的方法和本方法进行比对,实验结果见表 10。

表 10 不同方法比对实验
Table 10 Comparison experiment of
different methods

样品编号	重量法测定结果	本方法测定结果	差值 /(g·t ⁻¹)
铜精矿 6185-18	54	51	-3
铜精矿 6338-18	55	58	3
粗铜 714-18	264	268	4
铜阳极板 0807-18	298	299	1
粗铜 2253-18	443	437	-6
粗铜 2100-18	490	492	1
粗铜 559-18	562	588	26
粗铜 470-18	780	779	-1
粗铜 2155-18	803	817	14
粗铜 510-18	878	852	-26
粗铜 473-18	916	916	0
粗铜 2013-18	1 042	1 052	10
粗铜 220-18	1 148	1 161	13
粗铜 237-18	1 256	1 231	-25
粗铜 198-18	1 397	1 431	34

由表 10 数据可以看出,本方法测定结果与重量法测定结果吻合较好。

6 结论

利用自动电位滴定仪实现了硫氰酸钾准确滴定外购铜物料样品经过火试金富集得到的金银合粒中银的方法,方法的检测下限为 300 μg,加标回收率在 96.1%~104%,样品测定的相对标准偏差在 1.3%~5.7%。该方法精密度较好,准确度较高,可作为铜精矿、粗杂铜等样品中银量的测定方法。

参考文献

[1] 史博洋,王皓莹,陈殿耿.火试金富集-自动电位滴定法测定锡阳极泥中的银含量[J].中国资源综合利用,2017,35(9):32-34.
SHI Boyang, WANG Haoying, CHEN Diangeng. Determination of silver content in tin anode mud by automatic potentiometric titration with fire assay enrichment[J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2017, 35(9): 32-34.

[2] 王伟.自动电位滴定法测定草酸银中的银含量[J].广东化工,2015,42(13):265-266.
WANG Wei. Determination of silver in silver oxalate by automatic potentiometric titration [J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(13): 265-266.

[3] 马婷,袁功启,易回阳.氯化钠-自动电位滴定法测定分银渣中银含量[J].冶金分析,2013,33(4):52-56.
MA Ting, YUAN Gongqi, YI Huiyang. Determination of silver content in silver residue by sodium chloride automatic potentiometric titration [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(4): 52-56.

[4] 陈殿耿.自动电位滴定法测定火试金合粒中银[J].中国无机分析化学学,2016,6(4):56-58.
CHEN Diangeng. Determination of silver in composite granule of fire assay by automatic potentiometric titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(4): 56-58.

[5] 刘秋波,肖一然,李文莉.自动电位滴定法测定铜冶炼分银渣中的银量[J].中国无机分析化学,2018,8(4):47-50.
LIU Qiubo, XIAO Yiran, LI Wenli. Determination of silver in copper smelting silver slag by automatic potentiometric titration method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(4): 47-50.