

微波消解-火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中银

邹雯雯, 岳春雷, 赵祖亮, 张庆建, 周龙龙, 徐兆锋

(山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东青岛 266500)

摘要:以王水为消解体系, 采用 3 步程序升温微波消解法处理样品, 选择 8% (体积分数) 王水为测定介质, 实现了火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 对铜精矿样品中 1.6~600.0 g/t 银的测定。干扰试验表明, 样品中的铜和铁对银测定的干扰可忽略。在选定的实验条件下, 以银质量浓度为横坐标, 测得的吸光度为纵坐标绘制校准曲线, 其线性相关系数为 0.9998。方法检出限为 1.6 g/t。采用实验方法对 3 个铜精矿标准物质分别测定 11 次, 测定值与认定值一致, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.23%~0.66%。选取 5 组不同银含量的铜精矿样品, 按照实验方法测定, 并根据测得银含量的不同范围, 分别与国标方法 GB/T 3884.2—2012 中的酸溶-FAAS 和火试金-滴定法测得结果进行对比, 结果表明, 二者基本吻合。

关键词:微波消解; 火焰原子吸收光谱法 (FAAS); 铜精矿; 银

中图分类号: O657.31; TF03+1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)09-0059-04

目前, 我国铜矿资源相对匮乏, 多以进口为主。近年来, 随着国内铜冶炼行业的快速发展, 铜精矿进口量不断攀升, 而银含量作为其中重要的计价指标之一, 其准确快速的测定, 对于进口铜精矿的价格评定和进出口企业的利益保障都具有重要的意义。

测定矿物中银含量的方法很多, 主要有分光光度法^[1-2]、电化学分析法^[3]、原子吸收光谱法 (AAS)^[4-6] 和电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 等^[7-9]。目前, 进出口铜精矿中银含量的法定检验主要采用国标方法 GB/T 3884.2—2012^[10], 该方法对于低含量的银 (10.0~300.0 g/t), 采用硝酸、高氯酸于电热板上加热溶样, 火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定, 由于溶样时需将高氯酸蒸发挥发完全, 处理时间较长; 对于高含量的银 (50.0~2500.0 g/t), 采用火试金法获得金银合粒, 经硝酸分金, 滴定法测定, 操作较为繁琐, 且会产生铅污染。微波消解具有耗酸量少、速度快、污染小等优点, 近几年被广泛应用于矿物分析^[11-14]。本文在总结前人工作的基础上, 对国标方法 GB/T 3884.2—2012 进行改进, 采用微波消解法以王水处理铜精矿样品, 建立了火焰原子吸收光谱法测定样品中 1.6~600.0 g/t 银的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICE3300 原子吸收光谱仪 (美国热电公司); 银空心阴极灯 (美国热电公司); MARS-X 微波消解仪 (美国 CEM 公司)。

银标准储备溶液 (GBW(E)081013, 济南众标有限公司): 1000 g/mL, 介质为 5% (体积分数) 硝酸; 银标准工作溶液: 20.00 g/mL, 准确移取 2.00 mL 银标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 硝酸, 定容, 摇匀备用; GBW07166 铜精矿 (地球物理地球化学勘查研究所); GBW07169 铜精矿 (西藏自治区地勘局中心实验室); YSS029-2006 铜精矿 (葫芦岛锌厂中心化验室); YSS021-2004 铜精矿 (云南锡业公司研究所); YSS022-2004 铜精矿 (云南锡业公司研究所)。

盐酸、硝酸、高氯酸均为分析纯; 实验用水为二次去离子水。

1.2 仪器工作条件

原子吸收光谱仪工作参数: 分析波长为 328.1 nm; 氘灯扣除背景; 乙炔气流量为 0.8 L/min; 空气流量为 6.5 L/min; 燃烧头高度为 5.8 mm; 灯电流为 7.5 mA; 狭缝宽度为 0.5 mm。

收稿日期: 2018-03-20

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2017YFF0108900)

作者简介: 邹雯雯 (1983—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事矿产品分析测试工作; E-mail: flowerwenwen@126.com

1.3 实验方法

称取 0.3 g (精确至 0.0001 g) 铜精矿样品于聚四氟乙烯罐中, 加入 8 mL 王水, 待剧烈反应停止后, 盖上塞子。将消解罐置于微波消解仪中, 设定微波消解程序, 采用 3 步程序升温消解: 第 1 步, 功率设定为 800 W, 目标温度为 100 °C, 升温时间为 5 min, 保温时间为 5 min; 第 2 步, 功率设定为 800 W, 目标温度为 120 °C, 升温时间为 5 min, 保温时间为 10 min; 第 3 步, 功率设定为 800 W, 目标温度为 140 °C, 升温时间为 3 min, 保温时间为 20 min。消解结束后, 待样品冷却至室温, 将溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 静置。待澄清后上机测定。

2 结果与讨论

2.1 消解体系

以铜精矿标准物质 GBW07166、GBW07169、YSS029-2006 为研究对象, 采用微波消解仪, 在设定的程序升温消解条件下, 试验对比了 4 mL HCl-2 mL HNO₃-2 mL H₂O₂、2 mL HCl-4 mL HNO₃-2 mL H₂O₂ 和 6 mL HCl-2 mL HNO₃ 3 种体系的消解效果, 结果见表 1。采用 X 射线衍射仪对这 3 种体系消解样品后出现的黑色不溶残渣和白色沉淀进行分析, 结果表明白色沉淀为 SiO₂, 黑色不溶残渣为尚未溶解完全的铜精矿样品。由表 1 可知, 采用 6 mL HCl-2 mL HNO₃ 体系消解样品后无黑色残

表 1 不同消解体系的消解效果

Table 1 Digestion effect of different digestion system

消解体系 Digest system	GBW07166	GBW07169	YSS029-2006	消解现象 Digestion phenomenon
4 mL HCl-2 mL HNO ₃ -2 mL H ₂ O ₂	37.4	146.2	488.3	有少量黑色不溶残渣
2 mL HCl-4 mL HNO ₃ -2 mL H ₂ O ₂	39.2	144.1	491.7	有少量黑色不溶残渣
6 mL HCl-2 mL HNO ₃	43.9	153.2	525.8	无黑色残渣, 只有少量白色沉淀
认定值	43.6	154.0	524.3	

渣, 只有少量白色沉淀, 消解效果较好, 所以实验选择 6 mL HCl-2 mL HNO₃ 作为消解体系。

2.2 测定液中王水的浓度

考察了不同王水浓度 (指体积分数, 下同) 对银测定的影响。配制 1.0 g/mL 的银标准溶液, 分别加入不同体积的王水, 按照实验方法对溶液吸光度进行测定, 结果见表 2。由表 2 可知, 当溶液中王水浓度在 4%~15% 范围内时, 测得的吸光度基本不变。按照实验方法, 微波消解时加入王水的体积为 8 mL, 溶样后若王水无损失, 则测定液中王水的浓度为 8%。考虑到溶样方法为封闭体系, 王水损失较少, 实验选择测定介质为 8% 王水。

表 2 不同硝酸浓度下 Ag 的吸光度

Table 2 The absorbance of silver at different nitric acid concentration

王水体积分数 Volume fraction of aqua regia/%	2	4	8	15	20
A	0.218	0.235	0.236	0.232	0.214

2.3 共存元素的影响

铜精矿样品中主要含有铁和铜, 铁的最大质量

分数在 30% 左右, 铜的最大质量分数在 25% 左右, 按照 0.3 g 称样量, 定容到 100 mL 计算, 测定液中铁的质量浓度约为 900 g/mL, 铜的质量浓度约为 750 g/mL。在含 80 g 银的 100 mL 标准溶液中, 考察铜精矿样品中铁和铜对银测定的影响, 按照铁和铜可能的最大含量, 分别加入 90 mg 铁和 75 mg 铜来进行干扰试验, 结果表明, 控制相对误差在 ±5% 范围内, 溶液中的铁和铜对银的测定几乎没有影响。因此在选定的实验条件下, 可忽略样品中铁和铜对银测定的干扰。除铁和铜外, 铜精矿溶液中还存在少量铅、锌、镁、锰、镍、氟、铋等元素, 质量分数均低于 0.1% 以下, 甚至更低, 一般情况下干扰可忽略不计。

2.4 校准曲线和检出限

分别移取 0、1.00、3.00、4.00、5.00、7.00、8.00、9.00 mL 20 g/mL 银标准工作溶液于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 8 mL 王水, 用水稀释至刻度, 摇匀。对上述配制好的校准溶液系列进行测定, 以银质量浓度为横坐标, 测得的吸光度为纵坐标绘制校准曲线, 所得方程为 $y = 0.31276x + 0.0016$, 相关系数 R^2 为 0.9998。对样品空白溶液连续测定 11 次, 以其吸收强度标准偏差的 3 倍乘以校准曲线斜率计算

检出限。根据 0.3 g 称样量及 100 mL 定容体积计算,得出方法检出限为 1.6 g/t。综上所述,方法的测定范围为 1.6~600.0 g/t。

2.5 方法的精密度和正确度试验

选取铜精矿标准物质 YSS021-2004、YSS022-2004、YSS029-2006,利用实验方法分别测定 11 次,测定值与认定值一致,相对标准偏差(RSD)为 0.23%~0.66%,见表 3。

表 3 铜精矿标准物质中银的测定结果

Table 3 Determination results of silver in copper concentrate certified reference materials

标准样品 编号 CRM No.	认定值 Certified/ (g/t)	测定值 Found/ (g/t)	相对标准偏差 RSD (n=11)/%	相对 误差 RE/%
YSS021-2004	61.2	61.0	0.23	-0.33
YSS022-2004	100.4	101.0	0.35	0.60
YSS029-2006	524.3	526.1	0.66	0.34

2.6 方法对照试验

选取 5 组不同银含量的铜精矿样品,按照实验方法测定,并根据测得银含量的不同范围,分别与国标方法 GB/T 3884.2—2012 中的酸溶-火焰原子吸收光谱法和火试金-滴定法测得结果进行比较,结果见表 4。由表 4 可知,实验方法测定值与国标方法 GB/T 3884.2—2012 基本吻合。

表 4 不同方法对铜精矿中银的测定结果比较

Table 4 Determination results comparison of silver in copper concentrate samples by different methods

样品 编号 Sample No.	实验 方法 FAAS	GB/T 3884.2—2012	
		酸溶-FAAS	火试金-滴定法
		Acid dissolution-FAAS	Fire assay- titration method
1#	48.5	48.3	
2#	112.3	112.8	
3#	258.9	256.7	
4#	326.6		328.2
5#	476.9		475.1

3 结语

在实际工作中,绝大多数铜精矿中银的质量分数在 600.0 g/t 以内,因此对于这类铜精矿样品,可采用实验方法对其中银进行测定。对于个别铜精矿样品,若其中银的质量分数超过 600.0 g/t,可参照国标方法 GB/T 3884.2—2012 用火试金-滴定法测定。

参考文献:

- [1] 张崇森,张锦柱,温彬宇,等.微量银的分析与测定[J].云南冶金,2003,8(4):42-44.
ZHANG Chong-miao,ZHANG Jin-zhu,WEN Bin-yu, et al. Analysis and determination of trace silver[J]. Yunnan Metallurgy,2003,8(4):42-44.
- [2] 郭兴家,姜玉春,朱继芬,等.离子交换树脂分离富集-分光光度法测定铜金精矿及尾矿中银[J].冶金分析,2012,32(6):47-51.
GUO Xing-jia,JIANG Yu-chun,ZHU Ji-fen, et al. Spectrophotometric determination of trace silver in copper concentrate, gold concentrate and trailings after separation and enrichment with ion exchange resin[J]. Metallurgical Analysis,2012,32(6):47-51.
- [3] 冯玉怀,杨丙雨,林晓伟.2010 年中国金分析测定的进展[J].黄金,2011,12(32):53-57.
FENG Yu-huai,YANG Bing-yu,LIN Xiao-wei. Progress of gold determination and analysis technology in 2010, China[J]. Gold,2011,12(32):53-57.
- [4] 胡俐娟,周建英.火焰原子吸收法测定铜精矿中银的应用研究[J].有色金属,2001,53(2):87-88.
HU Li-juan,ZHOU Jian-ying. Silver determination of copper concentrate by AAS[J]. Nonferrous Metals, 2001, 53(2):87-88.
- [5] 刘高令,姜贞贞,吴文清,等.盐酸介质下火焰原子吸收光谱法测定铅精粉中的高含量银[J].岩矿测试,2016,35(6):621-625.
LIU Gao-ling,JIANG Zhen-zhen,WU Wen-qing, et al. Determination of high content silver in lead powder by flame atomic absorption spectrometry under hydrochloric acid medium[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6):621-625.
- [6] 嵇玉龙.氨水介质中的原子吸收光度法测定铜精矿中的银量[J].江西有色金属,2005,19(1):38-40.
JI He-long. Determination of silver content in copper concentrates by atomic absorption spectrophotometry in oxo-ammonia medium[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2005, 19(1):38-40.
- [7] 张夺,周春阳.ICP-AES 法测定铜精矿中的银[J].吉林地质,2013,3(32):65-68.
ZHANG Duo,ZHOU Chun-yang. Determination of silver in copper concentrate by ICP-AES[J]. Jilin Geology,2013,3(32):65-68.
- [8] 何素芳,刘春侠,贺与平,等.ICP-AES 测定铜精矿中的 Ag 含量及与 AAS 的比较[J].光谱实验室,2012,29(5):2728-2731.
HE Su-fang,LIU Chun-xia,HE Yu-ping, et al. Determination of silver in copper concentrate by ICP-AES and comparison with AAS[J]. Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(5):2728-2731.

- tion of Ag in copper concentrates by ICP-AES and its comparison with AAS[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(5): 2728-2731.
- [9] 陈永欣, 吕泽娥, 刘顺琼, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜精矿中银砷铅锌[J]. *岩矿测试*, 2007, 6(26): 497-499.
- CHEN Yong-xin, LÜ Ze-e, LIU Shun-qiong, et al. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of silver, arsenic, lead and zinc in copper concentrates[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 6(26): 497-499.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 3884. 2—2012 铜精矿化学分析方法 第2部分: 金和银量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [11] 周勇义, 谷学新, 范国强, 等. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. *冶金分析*, 2004, 24(2): 30-36.
- ZHOU Yong-yi, GU Xue-xin, FAN Guo-qiang, et al. Application of microwave digestion in analytical chemistry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2004, 24(2): 30-36.
- [12] 王海涛, 张小慧, 赵钰玲, 等. 密闭高压消解-ICP-AES测定进口铜精矿中铅、镉、汞、砷[J]. *化学分析计量*, 2013, 22(4): 27-29.
- WANG Hai-tao, ZHANG Xiao-hui, ZHAO Yu-ling, et al. Determination of Pb, Cd, Hg, As in copper concentrates for import by sealed high pressure digestion-ICP-AES [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2013, 22(4): 27-29.
- [13] 杨丽飞, 苏明跃, 郭芬. 铜精矿样品的高压密封微波消解方法研究[J]. *冶金分析*, 2011, 31(11): 58-62.
- YANG Li-fei, SU Ming-yue, GUO Fen. Study on high pressure sealed microwave digestion method of copper concentrate samples[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(11): 58-62.
- [14] 胡德新, 王昊云, 王兆瑞. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅精矿中铅砷镉汞[J]. *理化检验: 化学分册*, 2012, 48(7): 828-830.
- HU De-xin, WANG Hao-yun, WANG Zhao-rui, et al. ICP-AES determination of lead, arsenic, cadmium and mercury in lead concentrates with microwave assisted sample digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2012, 48(7): 828-830.

Determination of silver in copper concentrate by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry

ZOU Wen-wen, YUE Chun-lei, ZHAO Zu-liang, ZHANG Qing-jian
ZHOU Long-long, XU Zhao-feng

(Inspection and Quarantine Technical Center of Shandong Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266500, China)

Abstract: The sample was treated by microwave digestion with three-step temperature program using aqua regia as the digestion system. With 8% (volume) aqua regia was selected as determination medium, the determination of silver within range of 1.6-600.0 g/t in copper concentrate samples was realized by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The interference tests indicated that the interference of copper and iron in sample with the determination of silver could be ignored. Under the selected experimental conditions, the calibration curve was prepared with the mass concentration of silver as x -axis and the measured absorbance as y -axis. The linear correlation coefficient was 0.9998. The detection limit of method was 1.6 g/t. Three certified reference materials of copper concentrate were determined according to the proposed method for 11 times, respectively. The results were consistent with the certified values, and the relative standard deviations (RSD, $n=11$) were between 0.23% and 0.66%. Five groups of copper concentrate samples with different silver contents were selected and determined according to the proposed method. Based on the range of silver content, the determination results were compared with acid dissolution-FAAS and fire assaying-titration method in national standard GB/T 3884. 2-2012, respectively. It was indicated that the determination results were basically consistent.

Key words: microwave digestion; flame atomic absorption spectrometry (FAAS); copper concentrate; silver