

灰吹富集-氯化钠电位滴定法测定贵铅中银

肖刘萍

(国家有色贵金属产品质量监督检验中心(湖南), 湖南郴州 423000)

摘要:采取样品加铅块灰吹法于 900 °C 灰吹炉中对贵铅中银进行富集, 灰吹后得到合粒。用硝酸溶解合粒得到硝酸银溶液, 最后用氯化钠电位滴定法分析硝酸银溶液中银含量, 建立了灰吹富集-氯化钠电位滴定法测定贵铅中银的分析方法。对灰吹富集的实验条件进行了考察, 确定灰吹方式为样品加铅块灰吹法、样品量为 0.65 g、铅块用量为 25 g。实验称取与样品中银含量相当的金属银, 采用与样品相同的实验方法进行灰吹, 以银的加入量与回收量的比值作为校正因子对样品中银在灰吹过程的损失进行了校正。探讨了贵铅样品中共存杂质元素(铅、铋、铟、铜、砷、碲、铁、镍、钡)对测定的干扰, 结果表明, 贵铅样品中共存杂质元素不干扰银的测定。将实验方法应用于贵铅实际样品中银的测定, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=8$)为 0.38%~0.94%, 加标回收率在 99%~101%之间, 所得结果与硫氰酸钾电位滴定法测定值相吻合。

关键词:灰吹富集; 氯化钠电位滴定法; 贵铅; 银

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)03-0056-05

铅阳极泥经还原熔炼所得到的贵金属与铅的合金, 俗称贵铅。因此, 作为提炼银的中间物料, 企业为了贸易、银行质押和生产控制等需要对贵铅中银的含量进行分析。目前测量银的方法主要有滴定法^[1-2]、重量法^[3]、原子吸收光谱法(AAS)^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]、分光光度法^[7]、交流电弧发射光谱法^[8]。对高含量银(质量分数大于 5.00%)的测定, 常用滴定法。由于贵铅是铅、铜、银、砷、铋、铟、碲、钡、铁和镍等元素组成的金属合金, 同时这些金属易熔于熔融铅, 且灰吹时熔融铅具有富集银的性质^[9], 因此本文采取样品加铅块灰吹法对贵铅中银进行富集, 灰吹后得到合粒, 再采用硝酸溶解合粒得到硝酸银溶液, 最后用氯化钠电位滴定法分析硝酸银溶液中银含量, 建立了灰吹富集-氯化钠电位滴定法测定贵铅中银的分析方法。方法应用于实际样品分析, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与设备

905 Titrando 型电位滴定仪(瑞士万通); 电位精度为 0.1 mV, 加液单元体积精确度为 0.002 mL; 银复合电极(瑞士万通); 灰吹炉: 最高加热温度为

1350 °C; 镁砂灰皿: 顶部内径约为 35 mm, 底部外径为 40 mm, 高为 30 mm, 深约为 17 mm。

1.2 主要试剂

铅块: 边长不超过 5 mm, 铅质量分数不小于 99.99%, 银质量分数不大于 0.0005%; 银粒: 银质量分数不小于 99.99%; 氯化钠、乙酸均为分析纯; 硝酸: 优级纯; 乙酸(1+3); 硝酸(1+7); 氯化钠标准滴定溶液: 0.1 mol/L, 称取 5.9 g 氯化钠(预先在 105 °C 烘箱中烘干 1 h, 并置于干燥器中冷却至室温)于 250 mL 烧杯中, 加水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 以水定容, 摇匀, 倒入电位滴定仪的滴定瓶中, 放置 1 d 后标定。

氯化钠标准滴定溶液的标定: 称取 3 份 0.20 g (精确至 0.0001 g) 银粒置于 250 mL 烧杯中, 加入 8 mL 硝酸(1+1), 盖上表面皿, 低温加热至完全溶解, 赶尽氮的氧化物, 取下, 冷却至室温, 用水冲洗表面皿和杯壁, 加水稀释至约 150 mL, 在电位滴定仪上, 放入银复合电极, 用氯化钠标准滴定溶液滴定至电位突跃最大即为终点。

实验用水为符合 GB/T 6682—2008 规格的三级水。

1.3 样品制备

将样品加工成最大边长不超过 3 mm 的样屑,

收稿日期: 2017-09-11

作者简介: 肖刘萍(1986—), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为矿产品分析及方法研究; E-mail: 514135809@qq.com

并在 105 °C 烘箱中烘干 1 h,置于干燥器中冷却至室温,用 0.45 mm 标准筛过筛,样品分为筛上和筛下两部分,分别称量筛上和筛下的质量,然后根据筛上和筛下的质量计算得到筛上和筛下部分各占样品的比例^[10]。

1.4 实验方法

1.4.1 灰吹富集

按照 1.3 小节得到的筛上、筛下比例称取 0.65 g(精确至 0.0001 g)样品放入已预先在 900 °C 灰吹炉中灼烧过 30 min 的镁砂灰皿底部,均匀覆盖 25 g 铅块,置于 900 °C 的灰吹炉中,关闭炉门,待熔融铅脱皮后,稍开炉门进行灰吹,当合粒出现闪光点后,灰吹结束,将灰皿逐步移出炉腔,并移至炉门处冷却 1~2 min,取出,冷却。

1.4.2 溶解合粒及测定

取出合粒,将合粒放入 100 mL 石英皿中,加入 10 mL 乙酸(1+3),加热微沸约 5 min,倾去溶液并洗净,将合粒锤成薄片,加入 20 mL 热硝酸(1+7)低温加热,保持微沸,至反应停止,取下冷却,收集硝酸银溶液至 250 mL 烧杯中,再加入 10 mL 热硝酸(1+7)低温加热,并蒸至约 5~6 mL,取下冷却,收集硝酸银溶液,用水洗涤石英皿 5~6 次,收集溶液至 250 mL 烧杯中。将收集的硝酸银溶液,加水稀释至约 150 mL,在电位滴定仪上,放入银复合电极,用氯化钠标准滴定溶液滴定至电位突跃最大即为终点。随同样品进行空白试验,由于空白试验未见合粒,故样品空白不考虑。

1.4.3 补正因子的测定

称取与样品中银含量相当的银粒放入已预先在 900 °C 灰吹炉中灼烧过 30 min 的镁砂灰皿底部,均匀覆盖 25 g 铅块,置于 900 °C 的灰吹炉中,关闭炉门,待熔融铅脱皮后,稍开炉门进行灰吹,当合粒出现闪光点后,灰吹结束,将灰皿逐步移出炉腔,并移至炉门处冷却 1~2 min,取出,冷却。取出合粒,将合粒放入 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 乙酸(1+3),加热微沸约 5 min,倾去溶液并洗净,加入 8 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,低温加热至完全溶解,赶尽氮

的氧化物,取下,冷却至室温,用水冲洗表面皿和杯壁,加水稀释至约 150 mL,在电位滴定仪上,放入银复合电极,用氯化钠标准滴定溶液滴定至电位突跃最大即为终点。

1.5 结果的计算

按式(1)计算氯化钠标准滴定溶液的浓度(c)。取 3 次标定结果的平均值作为标准滴定溶液的浓度,保留 4 位有效数字;3 次标定结果的极差值应不大于 2×10^{-4} mol/L,否则重新标定。按式(2)计算补正因子(k)。按式(3)计算贵铅样品中银的质量分数(w_{Ag})。

$$c = \frac{m_1}{M \cdot V_1} \times 1000 \quad (1)$$

$$k = \frac{m_2}{c \cdot V_2 \cdot M \times 10^{-3}} \quad (2)$$

$$w_{Ag} = \frac{c \cdot V_3 \cdot M \cdot K}{m_3 \times 1000} \times 100 \quad (3)$$

式中: c 为氯化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L; m_1 为标定时银粒的质量, g; M 为银的摩尔质量, $M = 107.87$ g/mol; V_1 为标定时滴定银粒所消耗的氯化钠标准滴定溶液体积, mL; k 为补正因子,无量纲; m_2 为补正因子试验时加入的银粒质量, g; V_2 为补正因子试验时滴定回收银所消耗的氯化钠标准滴定溶液体积, mL; w_{Ag} 为银的质量分数, %; V_3 为滴定样品所消耗的氯化钠标准滴定溶液体积, mL; m_3 为样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 灰吹方式

由于贵铅是铅、铜、银、砷、锑、铋、碲、钡、铁和镍等元素组成的金属合金,同时这些金属元素易熔于熔融铅,且灰吹时熔融铅具有富集银的性质,因此试验尝试灰吹时,将熔样、富集银等步骤一并进行。按照实验方法进行单因素变量考察,灰吹方式按直接灰吹、样品加铅块灰吹分别进行,结果见表 1。由表 1 可见,采用直接灰吹方式时,样品中铅熔化形成熔融铅,同时熔融铅量过少不足以溶解其他金属元素,导

表 1 灰吹试验

Table 1 Cupellation test

样品编号 Sample No.	灰吹方式 The way of cupellation	实验现象 Experimental phenomenon	测定值 Found $w/\%$
3#	直接灰吹	出现少量的熔融铅,样品熔解不完全,灰吹结束后在灰皿底部可见未熔解样品残渣,未见合粒	
	样品加铅块灰吹	熔融铅完全熔解样品,灰吹结束后合粒在底部	19.99, 19.96

致样品熔解不完全,另外在灰吹过程当中,银并未得到有效富集,从而未形成合粒;采用样品(试验样品量为 0.80 g,精确至 0.0001 g)加铅块灰吹方式时,铅块熔化形成熔融铅,可完全溶解样品,随着灰吹的进行,银逐渐富集,最后形成合粒。因此实验选择灰吹方式为样品加铅块灰吹。

2.2 样品量

按照实验方法进行单因素变量考察,样品量按 0.30、0.50、0.65、0.80、1.0 g 分别进行试验,结果见表 2。由表 2 可见,当样品量为 0.65~1.0 g 时,测定值的相对标准偏差(RSD)相对较小。同时考虑到样品量为 0.80~1.0 g 时,灰皿内熔融铅初始液面处有较

表 2 样品量试验

Table 2 Sample amount test

样品编号 Sample No.	样品质量 Sample mass/g	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	相对标准偏差 RSD ($n=6$)/%
2#	0.30	15.83, 15.68, 15.09, 15.67, 16.14, 16.01	15.74	2.3
	0.50	15.63, 15.93, 16.08, 16.20, 16.02, 16.16	16.00	1.3
	0.65	15.82, 16.15, 15.87, 16.10, 15.90, 15.93	15.96	0.83
	0.80	16.21, 16.05, 15.90, 15.77, 15.88, 15.93	15.96	0.96
	1.0	15.78, 16.05, 16.20, 16.05, 15.93, 16.05	16.01	0.88

多的熔渣,分析其原因可能是形成了亚铋酸铅和铋酸铅等复合氧化物^[11]。因此实验选择样品量为 0.65 g。

2.3 铅块用量

灰吹时,铅块用量过少,铅块熔化形成的熔融铅不能完全溶解样品,导致样品熔解不完全,同时银得不到有效富集,从而不能形成合粒;铅块用量过多,消耗的铅块量较多,同时使灰吹时间延长。因此选择合适的铅块用量也是灰吹的一个重要条件试验。按照实验方法进行单因素变量考察,铅块用量按 5、10、15、20、25、30 g 分别进行试验,结果见表 3。由表 3 可见,铅块用量在 10~30 g 范围内,样品均熔解完全、形成合粒且测定值基本保持一致。综合考虑实验选择铅块用量为 25 g。

表 3 铅块用量试验

Table 3 Lead brick amount test

样品编号 Sample No.	铅块用量 Lead brick mass/g	实验现象 Experimental phenomenon	测定值 Found $w/\%$
1#	5	样品熔解完全,形成合粒	9.30
	10	样品熔解完全,形成合粒	9.59
	15	样品熔解完全,形成合粒	9.41
	20	样品熔解完全,形成合粒	9.63
	25	样品熔解完全,形成合粒	9.49
	30	样品熔解完全,形成合粒	9.53

2.4 修正因子

银在灰吹过程存在两个方面的损失,一方面银发生氧化反应,被灰皿吸收;另一方面银在高温下的

挥发。基于这两个方面的损失,引入修正因子来综合补偿银在灰吹过程中的损失。当实验方法和环境条件相同时,质量相当的银在灰吹过程中的修正因子基本一致^[9]。实验根据样品中不同含量的银采用相对应的修正因子进行计算。按照实验方法进行修正因子的测定,结果见表 4。

表 4 修正因子试验

Table 4 Correction factor test

银粒加入量 Silver mass added/g	银回收量 Recovered of silver/g	修正因子 Correction factor (k)
0.05104	0.04967	1.028
0.07566	0.07380	1.025
0.1115	0.1089	1.024
0.1332	0.1306	1.020
0.1520	0.1495	1.017
0.2254	0.2219	1.016
0.2955	0.2916	1.013

2.5 干扰试验

试验所采用的贵铅样品中共存杂质元素的最大质量分数(以 $w/\%$ 计)如下:铅(77.1)、铋(41.8)、铊(16.2)、铜(5.5)、砷(3.8)、碲(1.0)、铁、镍(0.1)、钯(0.01)。

试验考察了共存杂质元素对测定的干扰。称取 0.05~0.2 g 银粒,杂质元素分别按照贵铅样品中共存杂质元素的最大含量进行加入,模拟合成样品,按照实验方法进行分析,测定银回收量,并按照回收量除以加入量计算回收率,结果见表 5。由表 5 可见,

表 5 干扰试验

Table 5 Interference test

银粒质量 Silver mass/g	杂质元素分别加入量 Impurity elements added respectively	银回收量 Recovered of silver/g	回收率 Recovery/%
0.05025	507 mg 铅, 272 mg 铋, 106 mg 铊, 36 mg 铜, 25 mg 砷	0.04980	99.1
0.1833	7 mg 砷, 1 mg 铁, 1 mg 镍, 0.1 mg 钡	0.1818	99.2

银的回收率为 99.1%~99.2%。综上所述,贵铅样品中的共存杂质元素对测定的干扰可以忽略。

2.6 加标回收试验

按照实验方法,对贵铅样品中银进行测定,并加入不同量的银粒进行加标回收试验,结果见表 6。

表 6 加标回收试验

Table 6 Recovery test

样品编号 Sample No.	测定值 Found w/%	加标量 Added w/%	测定总量 Total found w/%	回收率 Recovery/%
1#	9.48	8.28	17.67	99
2#	15.95	12.90	28.96	101
3#	20.05	15.39	35.45	100
4#	27.23	19.03	46.28	100

3 样品分析

按照实验方法测定 4 个贵铅实际样品中银,结果见表 7。样品经灰吹富集、溶解合粒后,采用氯化钠电位滴定法和硫氰酸钾电位滴定法分别测定银,

表 7 贵铅样品中银的测定结果

Table 7 Determination results of silver in noble lead samples

样品编号 Sample No.	本文方法 Proposed method			硫氰酸钾电位滴定法测定值 Found by potassium sulfocyanate potentiometric titration method w/%
	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	相对标准偏差 RSD (n=8)/%	
1#	9.46, 9.41, 9.49, 9.53 9.50, 9.31, 9.56, 9.59	9.48	0.94	9.54
2#	15.82, 16.15, 15.87, 16.10 15.90, 15.93, 15.99, 15.85	15.95	0.75	15.99
3#	19.97, 19.98, 20.02, 20.06 20.16, 20.08, 20.16, 19.99	20.05	0.38	19.98
4#	27.37, 27.27, 27.28, 27.45 27.01, 27.02, 27.43, 27.04	27.23	0.70	27.25

参考文献:

[1] 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 Gong-qi, YI Hui-yang. Determination of silver in silver separating residue by sodium chloride-automatic potentiometric titration[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(4): 52-56.

[2] 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 15072.2—2008 贵金属合金化学分析方法 银合金中银量的测定 氯化钠电位滴定法[S].北京:中国标准出版社,2008.

[3] 夏珍珠.火试金重量法测定载金炭中银[J].冶金分析,2017,37(2):54-58.
XIA Zhen-zhu. Determination of silver in gold-loaded carbon by fire assay gravimetric method[J]. Metallurgical A-

nalysis, 2017, 37(2): 54-58.

[4] 赵如琳,施宝芝,林庆权,等.火焰原子吸收光谱法测定锡铅焊料中银[J].冶金分析,2016,36(12):32-37.
ZHAO Ru-lin, SHI Bao-zhi, LIN Qing-quan, et al. Determination of silver in tin-lead solder by flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(12): 32-37.

[5] 陈婷婷,刘俊,关明,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定载金树脂物料中银含量[J].冶金分析,2014,34(2):66-69.
CHEN Ting-ting, LIU Jun, GUAN Ming, et al. Determination of silver in gold-loaded resin materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(2): 66-69.

[6] 孙朝阳,戴雪峰,代小吕,等.氨水分离-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的银[J].岩矿测试,2015,34

(3): 292-296.

SUN Chao-yang, DAI Xue-feng, DAI Xiao-lü, et al. Determination of silver in samples for geochemical exploration by inductively coupled plasma-mass spectrometry after ammonia complexation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(3): 292-296.

[7] 洪华, 李培才, 申晓萍, 等. 分光光度法测定含银功能纤维中的银含量[J]. *化学分析计量*, 2013, 22(4): 21-23.

HONG Hua, LI Pei-cai, SHEN Xiao-ping, et al. Determination of silver content in silver-contained function fiber by spectrophotometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2013, 22(4): 21-23.

[8] 李小辉, 孙慧莹, 于亚辉, 等. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中银锡硼[J]. *冶金分析*, 2017, 37(4): 16-21.

LI Xiao-hui, SUN Hui-ying, YU Ya-hui, et al. Determination of silver, tin and boron in geochemical sample by alternating current (AC) arc emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(4): 16-21.

[9] 成都印钞公司编. 现代金银分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 213-242.

[10] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 312-316.

[11] 宋庆双, 符岩. 金银提取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 254-256.

Determination of silver in noble lead by cupellation enrichment-sodium chloride potentiometric titration method

XIAO Liu-ping

(National Quality Supervision and Inspection Center of Precious Metal and Heavy Nonferrous Products (Hunan), Chenzhou 423000, China)

Abstract: The silver in noble lead was enriched by cupellation method after lead brick was added into the sample in cupelling furnace at 900 °C. The composite granule was obtained after cupellation treatment. Then it was dissolved with nitric acid to obtain silver nitrate solution. Finally, the content of silver in silver nitrate solution was determined by sodium chloride potentiometric titration method. Consequently, a determination method of silver in noble lead by cupellation enrichment-sodium chloride potentiometric titration method was established. The experimental conditions for cupellation enrichment were investigated. The cupellation treatment by adding lead into sample was selected; the mass of sample and lead was 0.65 g and 25 g, respectively. The metallic silver with similar content of silver in sample was used for cupellation according to the same experimental method. The mass ratio of added silver to recovered silver was used as correction factor to correct the loss of silver in sample during cupellation treatment. The interference of coexisting impurity elements (lead, antimony, bismuth, copper, arsenic, tellurium, iron, nickel and palladium) in noble lead with determination was discussed. The results showed that the coexisting impurity elements in noble lead did not interfere with the determination. The experimental method was applied for determination of silver in noble lead actual samples. The relative standard deviations (RSD, $n=8$) of determination results were between 0.38% and 0.94%. The recoveries ranged from 99% to 101%. The results were consistent with those obtained by potassium thiocyanate potentiometric titration method.

Key words: cupellation enrichment; sodium chloride potentiometric titration method; noble lead; silver