

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.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.06.008】

## 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

刘高令<sup>1</sup>, 姜贞贞<sup>1</sup>, 吴文清<sup>2</sup>, 王 祝<sup>1</sup>, 邵 蓓<sup>1</sup>, 邬国栋<sup>1</sup>, 李明礼<sup>1</sup>

(1. 西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室, 西藏 拉萨 850033;

2. 西藏自治区地质矿产勘查开发局第五地质大队, 青海 格尔木 816000)

**摘要:** 对于铅精粉中银含量高的样品, 特别是银含量大于 1000  $\mu\text{g/g}$  和含有机质及含硫量高的铅精粉样品, 在湿法处理样品过程中因存在难溶解、易包裹、易沉淀, 使得银含量的测定结果偏低。针对上述问题, 本文从优化样品消解方法出发, 研究了铅精矿中银的最佳分析条件。即首先用盐酸除硫, 再用硝酸-氢氟酸-高氯酸溶解试样, 在 20% 盐酸介质中, 用火焰原子吸收光谱仪于波长 328.07 nm 测定银的含量。在此实验条件下溶矿完全, 提取液清澈, 无沉淀。用铅精粉国家标准物质 GBW07167、GBW07172 和标准样品 Pb-3 进行验证, 方法精密度(RSD,  $n=12$ )为 1.0% ~ 3.2%, 银的测定结果与其标准值吻合较好。本方法制备的样品溶液稳定性较好, 分析快速, 可测定的银含量高达 3000  $\mu\text{g/g}$ 。

**关键词:** 铅精粉; 银; 酸溶; 火焰原子吸收光谱法

**中图分类号:** O657.31; O614.122

**文献标识码:** B

贵金属银是铅精矿中的计价元素, 其价值在铅精粉的总价值中占有很大的比重, 准确确定其中银的含量显得尤为重要。银的测试研究主要集中在低含量和高含量两个方向。对于低含量银, 常用的测定方法主要包括石墨炉<sup>[1]</sup>和火焰原子吸收光谱法(FAAS)<sup>[2]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[3]</sup>和电感耦合等离子体质谱法<sup>[4-5]</sup>。而矿石中的高含量银主要用原子吸收光谱法测定<sup>[6-7]</sup>, 相对于昂贵的质谱仪和发射光谱仪, 原子吸收光谱仪因购置成本相对较低而广泛地应用于矿山和基层实验室。

目前本实验室采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸溶矿, 然后用稀王水提取测定铅精矿中的银, 可以满足银含量低于 1000  $\mu\text{g/g}$  的测试, 然而近几年在铅精矿的分析测试中, 由于样品来源广、组成复杂, 应用 AAS 法测定时常出现一些分析结果的准确度和重现性变差的情况, 而问题主要集中在银含量大于 1000  $\mu\text{g/g}$  和含炭质、有机质及含硫量高的铅精粉样品, 这类样品很难消解完全, 易包裹或吸附,

测定时有部分悬浮物或者沉淀, 很难得到准确的结果<sup>[6]</sup>, 银的测定值总体偏低。

西藏地区的部分铅精矿中银含量较高, 现有的方法不能够满足测试需求, 因此进一步研究湿法溶样测定铅精矿中的高含量银是十分有必要的。本文在前人工作基础上<sup>[8-11]</sup>, 对样品处理过程进行了一系列的优化实验, 确定了 FAAS 仪器最佳的测量条件, 尤其是通过改变消解方法及提取介质解决了铅精矿中高含量银溶解不完全、炭质硫质样品难处理、处理好的样品放置不稳定等一系列的技术难题。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及工作条件

AA400 原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器最佳工作条件: 工作电流 9 mA, 检测波长 328.07 nm, 狭缝选择 2.7/0.8 mm, 乙炔流量 2.0 L/min, 压缩空气流量 9.0 L/min。

收稿日期: 2016-06-28; 修回日期: 2016-10-31; 接受日期: 2016-11-16

基金项目: 西藏自治区科学技术厅青年科技基金

作者简介: 刘高令, 硕士, 工程师, 主要研究岩石矿物化学分析。E-mail: liugaoling@163.com。

## 1.2 标准溶液及试剂

银标准储备溶液(1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):称取0.5000 g金属银于400 mL烧杯中,加100 mL硝酸,加盖,微热溶解完全。继续加热去除氮的氧化物,冷却,转移到500 mL容量瓶中。用水稀释至刻度,混匀。标准储备溶液应储存于棕色瓶中。

银标准工作溶液:移取10.0 mL银标准储备溶液于100 mL容量瓶中,用0.16 mol/L硝酸稀释至刻度,摇匀。此标准工作溶液银含量为100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、双氧水、硫酸均为优级纯。纯净水:电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )。

## 1.3 实验方法

准确称取在105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干的样品0.1000 g于80 mL聚四氟乙烯坩埚中,加入少许二次水润湿,加入30 mL盐酸,于130 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上蒸到湿盐状,冷却后加入12 mL硝酸、9 mL氢氟酸和3 mL高氯酸,盖上盖子升温至180 $^{\circ}\text{C}$ 后保温2 h,去掉盖子蒸干,稍冷后加入50 mL盐酸,定容到250 mL容量瓶中,摇匀,待测。随同样品做试剂空白。按1.1节的仪器工作条件上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶矿方法的选择

溶解矿样的酸一般为盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、双氧水等。不同种类的酸溶解矿样的效果不同。本项目需要测试的铅精矿中的铅、硫含量较高,硫如果不除尽,形成单质硫会吸附银而使银测定结果偏低<sup>[7]</sup>。为此,在消解矿样前应将硫除去。在分析测定中,通常采用盐酸除硫的方法,即称取一定量矿样于聚四氟乙烯坩埚中,加入盐酸于电热板上加热溶解至硫化氢冒尽,再消解样品。

通过不同的消解方案测试国家标准物质GBW07167、GBW07172和西藏地质样品制成的监控样品Pb-3,测试结果见表1。可以看出,方法3和

方法4比较适合铅精矿中银的分析,本课题组分析是因为溶解样品时方法3和方法4都加入了氢氟酸以除去硅,高氯酸冒烟充分除去可能残留的硫。综合考虑方法3和方法4两种方法,方法3即用硝酸+氢氟酸+高氯酸溶样更简便,为最优选择。而该结论印证了刘妍<sup>[6]</sup>和李志明等<sup>[7]</sup>的研究结果。

### 2.2 提取介质的浓度对银测定的影响

FAAS的测定速度快、精度高,是目前测定银的主要方法。一般银含量在10  $\mu\text{g}/\text{g}$ 以上的试样,可在硝酸、王水、盐酸等介质中直接测定。因此,本研究分别选定硝酸、王水、盐酸三种酸作为测试介质进行实验,同时考虑了不同的硝酸介质浓度。

首先,在5%、10%、15%、20%、25%的硝酸介质中进行FAAS测定。结果发现提取后容量瓶中有细小沉淀颗粒,且硝酸酸度越低时(硝酸的体积分数为5%、10%),提取液中沉淀颗粒越多。考虑到沉淀很有可能是溶矿结束后高氯酸没有赶尽,导致提取样品时仍然有氯根的存在,所以在溶矿结束后加入5 mL硝酸,加热蒸干,欲达到一个硝酸赶氯根的结果,但是效果不甚理想。

接着用不同浓度的王水作为提取介质进行试验。在5%、10%、15%、20%、25%的王水介质中进行FAAS测定,测定结果如图1a所示。酸度过低时(王水浓度为5%、10%),Ag、Pb易形成沉淀,测量结果偏低;在15%、20%和25%的王水中,测定结果无明显差别。考虑到25%酸度太大对仪器不利,15%酸度又在沉淀刚好溶解完全的边界浓度,所以本实验确定王水介质的浓度为20%。所得的测定结果较好,可以满足实验室要求,该结论与王蕾等<sup>[8]</sup>研究的王水介质浓度趋势相似。

同样,在5%、10%、15%、20%、25%的盐酸介质中进行FAAS测定。测定结果如图1b所示。从图中可以看出,不同酸度对应的相同银含量的吸光度不同。随着酸度的增加,银的吸光度总体上呈现

表1 样品前处理方法对银测定结果的影响

Table 1 The influence of the sample processing on the analytical results of Ag

方法编号	溶样使用的酸	GBW07167		GBW07172		Pb-3	
		银含量测定值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	银含量标准值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	银含量测定值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	银含量标准值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	银含量测定值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	银含量标准值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
方法1	双氧水+硝酸	637	626 $\pm$ 16	893	1134 $\pm$ 93	1172	3000 $\pm$ 150
方法2	硝酸+氢氟酸	637	626 $\pm$ 16	1151	1134 $\pm$ 93	2626	3000 $\pm$ 150
方法3	硝酸+氢氟酸+高氯酸	639	626 $\pm$ 16	1251	1134 $\pm$ 93	2964	3000 $\pm$ 150
方法4	盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸	636	626 $\pm$ 16	1148	1134 $\pm$ 93	2933	3000 $\pm$ 150
方法5	盐酸+硝酸	591	626 $\pm$ 16	967	1134 $\pm$ 93	2649	3000 $\pm$ 150

先增加后下降的趋势。这可能是由于随着酸度的增加,样品溶液的黏度以及对进样系统的浸润度改变,使得样品溶液的提升量发生微小的变化,从而导致吸光度也随着样品介质酸度的增加出现先增加后下降的改变。Pb-3样品在5%的盐酸中溶样,吸光度异常偏低,则是因酸度太低使得银并未完全溶解导致的。因此,银含量较高的样品需要保持较高的介质酸度。在实际测试高含量银的样品过程中,保持样品酸度与标准溶液的酸度一致是十分重要的。

由图1可知,20%盐酸介质和20%王水介质都能满足实验要求,但是考虑到20%王水介质对原子吸收光谱仪上的铂金雾化喷嘴伤害较大,因而本方法最终选择20%盐酸作为提取介质。

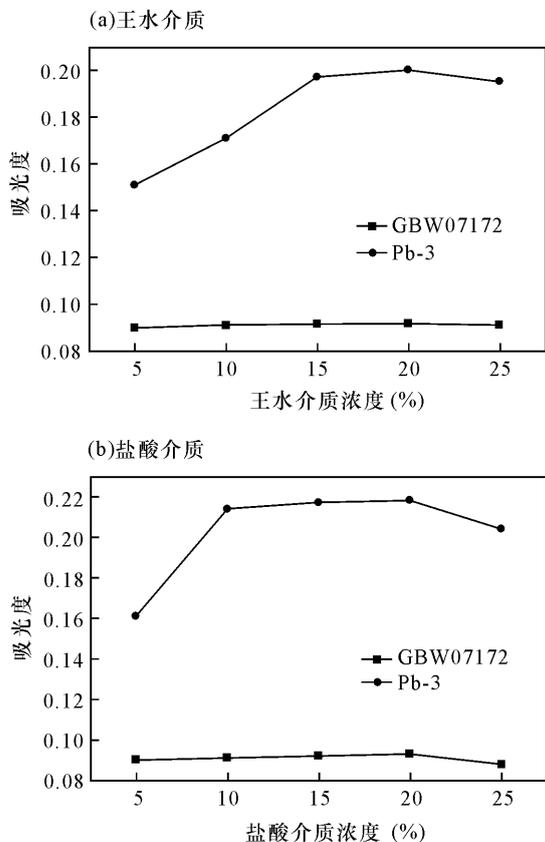


图1 不同浓度(a)王水和(b)盐酸介质对银的吸光度影响  
Fig. 1 Effects of different concentrations of (a) aqua regia and (b) hydrochloric acid media on the absorbance of Ag

### 2.3 标准曲线的绘制

分别移取0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mL银标准溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )于一系列100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸,用水稀释至刻度,摇匀备用。所得标准曲线的斜率为0.00007,截距为

-0.00223,相关系数为0.999872。曲线相关性较好,可以满足测试要求。

### 2.4 长期稳定性实验

高含量的银在酸性溶液中极易析出,样品溶解时应避免这种情况。随着温度降低,银析出的可能性大大增加。因此,样品不宜长时间放置,溶好后应及时测定。实验发现样品溶液在放置10天仍不影响测试;分别放置1天、3天、5天和10天后测定,银的含量无变化(图2)。可见在20%盐酸介质下样品的稳定性较好,样品提取后遇节假日放置几天不影响测定。

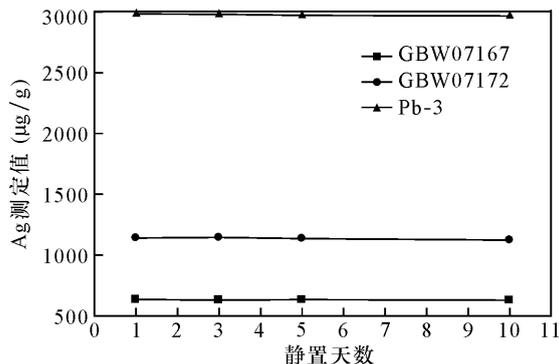


图2 不同放置时间对银测定结果的影响  
Fig. 2 Effect of different resting period on Ag determination

### 2.5 方法测定范围

在仪器最佳条件下,对样品空白溶液连续平行测定12次,以3倍标准偏差计算方法检出限为10.1  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,以10倍标准偏差计算方法测定下限为33.7  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。本方法是将样品定容在250 mL容量瓶中,样品的稀释比较大,能准确测定铅精粉中含量高达3000  $\mu\text{g}/\text{g}$ 的银。方法的测定范围为33.7~3000  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,相比于常用的火试金法的测定范围(Ag:200~2000  $\mu\text{g}/\text{g}$ )有较大改善。

### 2.6 方法精密度和准确度

选取银含量不同的3个铅矿石标准物质,采用本方法处理后进行12次测试,测定结果与标准值进行对照,结果见表2,从表中看出方法的精密度和准确度均能满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T0130.3—2006)要求。

按照DZ/T0130.3—2006中的贵金属样品化学成分重复分析相对偏差允许限 $Y_C$ ,对于大于100  $\mu\text{g}/\text{g}$ 的Ag其相对偏差 $Y_C$ 为7.21%。根据标准物质(或者标准物质中某组分)的分析结果,相对误差允许限( $Y_B$ )为: $Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_C = \frac{1}{\sqrt{2}} \times 7.21\% = 5.1\%$ 。

表2 方法准确度和精密度

Table 2 Accuracy and precision tests of the method

测定结果	GBW07167	GBW07172	Pb-3
标准值( $\mu\text{g/g}$ )	626 ± 16	1134 ± 93	3000 ± 150
测量值( $\mu\text{g/g}$ )	620 609 654	1181 1163 1075	2945 2916 2993
	637 642 639	1130 1161 1152	2960 2920 2961
	621 618 633	1124 1165 1126	3003 2926 2909
	641 629 635	1108 1207 1109	2913 2952 2930
平均值( $\mu\text{g/g}$ )	632	1142	2944
RSD(%)	2.0	3.2	1.0
相对误差(%)	1.0	0.7	-1.9

## 2.7 疑难样品处理方法研究

本实验室遇到的部分特殊铅精矿样品,样品消解结束后,在聚四氟乙烯坩埚壁上沾有一层黑色物质,无法除去,参考了文献[7]尝试加入高氯酸、溴水、氯酸钾、硝酸、硫酸等方法,但效果都不够理想。参考文献[12]实验了逆王水溶矿,溶样效果较好。因此,对于此类样品应按如下方法进行消解处理:加入少许二次水润湿样品后,加入 15 mL 盐酸,于低温电热板上蒸到湿盐状后补加 30 mL 盐酸继续赶硫,冷却后加入硝酸-氢氟酸-高氯酸消解。然后用逆王水每次 20 mL,分次加入,每次加入后及时盖上坩埚盖,待剧烈作用停止后坩埚杯壁干净无黑色残留,再蒸干,用盐酸提取,20% 盐酸定容即可。

## 3 结论

使用火焰原子吸收光谱仪,探索出铅精矿中高含量银湿法处理的测试方法。该方法操作简便、准确度高、精密度好,解决了湿法溶矿测定铅精矿中高含量银(含量范围在 1000 ~ 3000  $\mu\text{g/g}$  之间)的分析难题。样品经过盐酸除硫后,用硝酸-氢氟酸-高氯酸溶矿可完全消解样品,解决了部分特殊样品消解后坩埚壁上有黑色残留的问题。同时,在 20% 盐酸介质中保证了高含量银和铅能均匀、稳定地存在溶液中。

本方法相对于电感耦合等离子体发射光谱法,分析成本低,更适宜于大多数常规实验室的分析。

## 4 参考文献

- [1] 李勇,王琳. 石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金和银[J]. 理化检验(化学分册),2011,47(12):1450-1454.  
Li Y, Wang L. GFAAS Determination of Trace Amounts of Au and Ag in Geochemical Sample [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical

Analysis,2011,47(12):1450-1454.

- [2] Rastegarzadeh S, Pourreza N, Larki A. Determination of Trace Silver in Water, Wastewater and Ore Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 24: 297-301.
- [3] Mashhadizadeh M H, Karami Z. Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in Environmental Samples Using Magnetic Nanoparticles Coated by 3-(Trimethoxysilyl)-1-PropantioI and Modified with 2-Amino-5-Mercapto-1, 3, 4-Thiadiazole and Their Determination by ICP-OES [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1-3):1023-1029.
- [4] 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 C Y, Dai X F, Dai X L, 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.
- [5] Guo W, Hu S H, Zhang J Y, et al. Elimination of Oxide Interferences and Determination of Ultra Trace Silver in Soils by ICP-MS with Ion Molecule Reactions [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409: 2981-2986.
- [6] 刘妍. 铅精矿中银的原子吸收光谱法测定[J]. 新疆有色金属, 2012(2): 110-111.  
Liu Y. Determination of Silver in Lead Concentrate by Atomic Absorption Spectrometry [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2012(2): 110-111.
- [7] 李志明, 刘桂芬. 原子吸收光谱法测定金银样品前处理的讨论[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(1): 71-74.  
Li Z M, Liu G F. Discussion of Sample Processing for the Determination of Gold and Silver by Atomic Absorption Spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2005, 11(1): 71-74.
- [8] 王蕾, 温宏利, 马新荣, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中的高含量铅[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 305-309.  
Wang L, Wen H L, Ma X R. et al. Determination of High Content of Lead in Sulfide Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(3): 305-309.
- [9] 林海山, 张鸣. 银量测定的标准方法[J]. 黄金, 2013, 34(2): 72-76.

- Lin H S, Zhang M. Standard Method for Determination of Silver Content[J]. Gold, 2013, 34(2): 72-76.
- [10] 陈永红, 孟宪伟, 张雨. 2011—2012年中国银分析测定的进展[J]. 黄金, 2014, 35(1): 71-76.  
Chen Y H, Meng X W, Zhang Y. Progress of Silver Determination and Analysis Technology in China 2011—2012[J]. Gold, 2014, 35(1): 71-76.
- [11] 肖红新. 氨水浸取-盐酸介质火焰原子吸收光谱法测定杂铜物料中的银[J]. 黄金, 2014, 35(9): 82-84.  
Xiao H X. Determination of Silver in Miscellaneous Copper Materials in Hydrochloric Acid Medium by Ammonia Leaching-Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Gold, 2014, 35(9): 82-84.
- [12] 刘润婷. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定钒银矿中硒[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(3): 32-34.  
Liu R T. Determination of Selenium in Silver Vanadium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3): 32-34.

## Determination of High Content Silver in Lead Powder by Flame Atomic Absorption Spectrometry under Hydrochloric Acid Medium

LIU Gao-ling<sup>1</sup>, JIANG Zhen-zhen<sup>1</sup>, WU Wen-qing<sup>2</sup>, WANG Zhu<sup>1</sup>, SHAO Bei<sup>1</sup>, WU Guo-dong<sup>1</sup>, LI Ming-li<sup>1</sup>

(1. Central Laboratory, Tibet Bureau of Geology and Exploration, Lhasa 850033, China;

2. No. 5 Geological Party, Tibet Bureau of Geology and Exploration, Golmud 816000, China)

### Highlights:

- The problems of wet dissolution of lead powder with high content of silver were solved.
- The high content of silver in the lead powder can be stably dissolved in the hydrochloric acid medium after digestion.
- Lead powder with high content of organic matter and sulfur can be well digested by chloronitric acid.

**Abstract:** Some lead powder has a high content of silver ( $>1000 \mu\text{g/g}$ ), organic matter and sulfur, which will result in lower Ag content during wet pretreatment because Ag is insoluble, easy to wrap, and easy to precipitate. In view of these problems, the digestion method was optimized and the optimum conditions for analyzing silver in lead concentrate were determined and are reported in this paper. Sulphur was removed by hydrochloric acid. The sample was then dissolved in nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid. In 20% hydrochloric acid medium, silver content was determined by the Flame Atomic Absorption Spectrometer at the wavelength of 328.07 nm. Under these conditions, the samples are completely digested, the extract liquid is clear and no precipitation remains. The method was tested by the lead powder national standards (GBW07167 and GBW07172) and standard sample Pb-3. The method has a precision of 1.0% - 3.2% (RSD,  $n = 12$ ). The relative error between these results and certified values is less than 1%. The stability of the sample solution prepared by this method was good, the analysis was rapid and the silver content up to 3000  $\mu\text{g/g}$  can also be measured.

**Key words:** lead concentrates powder; silver; acid dissolution; Flame Atomic Absorption Spectrometry