

氰化液中 Ag 的现场测定

薛 光, 刘玖芬, 刘自娟

(武警黄金第七支队, 山东 烟台 264001)

摘要: 已往测定氰化液中 Ag 的方法只适用于化学成分简单的样品, 对于成分较复杂, 尤其是 Cu, Pb, Zn 浓度较高的氰化液, 其测定 Ag 的重现性较差。现场测定氰化液中 Ag 的方法是基于采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (过氧化氢) 破坏氰化液中的 $[\text{CN}]^-$, 在 10% HNO_3 介质中以 CCX 富集分离 Ag。吸附在 CCX 上的 Ag 经灰化法解脱后在 pH 值为 3.3 的 CH_3COOH (乙酸) - CH_3COONa (乙酸钠) 缓冲溶液中, 以 Au 试剂液珠萃取比色法进行测定。选择一个已知含量的氰化液进行 10 次测定, 方法的测定下限为 $0.1 \mu\text{g/mL}$, RSD 为 5.8%, 分析结果能满足选冶生产工艺的需要。

关键词: Ag 的现场测定; 氰化液; 比色法

中图分类号: O652.1

文献标识码: A 文章编号: 1006-558X (2004) 02-0069-03

随着国内外黄金选冶生产工艺的进展, 急需拟定一个操作简单适用于现场测定氰化液中 Ag 的方法, 但有关分析方法甚少。文献 [1] 叙述了测定氰化液的方法: 将氰化液经 H_2SO_4 预处理, 在 CH_3COOH (乙酸) - CH_3COONa (乙酸钠) 介质中采用 TMK 水相直接显色进行光度测定。该方法适用于化学成分简单的氰化液中 Ag 的测定, 但对于化学成分较复杂, 尤其是 Cu, Pb, Zn 浓度较高的氰化液, 其测定 Ag 的重现性较差, 为此必须进行富集分离。笔者拟定了一个方法: 基于采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (过氧化氢) 破坏氰化液中的 $[\text{CN}]^-$, 在 10% HNO_3 介质中, 用 CCX 棉吸附富集分离 Ag, 经灰化解脱后在 pH 值为 3.3 CH_3COOH - CH_3COONa 缓冲溶液中采用 Au 试剂-TBP 液珠萃取比色法进行测定, 不但操作简单, 且选择性和准确度较好, 适用于较复杂氰化液中 Ag 的现场测定, 并且能满足选冶生产工艺的需要。

1 试验部分

1.1 主要试剂

所需主要试剂有以下几种。Ag 标准溶液: 按常规方法配制, 其浓度分别为 100, $10 \mu\text{g/mL}$ (10% HNO_3 介质); 混合显色剂: 称取 0.05 g Au 试剂, 用 5 mL CH_3COCH_3 (丙酮) 溶解后转入 100 mL 棕色容量瓶中, 加入 30 mL $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4$ [磷酸三丁酯 (TBP)], 然后用无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (乙醇) 稀释至刻度, 摇匀; CH_3COOH - CH_3COONa 缓冲溶液: pH 3.3, 于 700 mL 冰 CH_3COOH 中加入结晶 CH_3COONa 150 g, 溶解后用水稀释至 1 L; 掩蔽剂溶液: 2% EDTA + 2% NaF + 2% $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_7$ (柠檬酸铵); 10% 的 Na_2SO_3 (亚硫酸钠) 溶液; 0.1% 洗洁精溶液。黄原酯棉的制备 (简称 CCX) 见文献 [2]。

1.2 分析程序

吸取氰化液 1 ~ 5 mL (视 Ag 含量而定)



于 100 mL 烧杯中, 加入 1.0 mL HNO_3 , 0.25 mL H_2O_2 于电炉上加热并蒸发至干, 取下稍冷。再加入 0.5 mL HNO_3 , 0.25 mL H_2O_2 继续加热蒸干, 取下稍冷。再加入 0.4 mL HNO_3 (1+1), 1.6 mL H_2O , 加热溶解残渣, 取下冷却, 投入 0.2 g CCX 吸附剂, 搅拌吸附 10 min, 放置 5 min, 然后用水冲洗至干净, 挤干, 放入 20 mL 瓷坩埚中, 置于电炉上灰化, 灼烧至无碳质存在。稍冷后加入 10 滴 HNO_3 (1+1), 溶解残渣并加热蒸干, 加入 3 滴 10% Na_2SO_3 , 再次蒸干。取下稍冷后加入 3 滴缓冲溶液, 3 滴掩蔽剂溶液, 摇匀。再加入 5 滴混合显色剂, 3 滴水, 1 滴 0.1% 洗洁精, 液珠形成, 放置 5 min, 与标准系列色阶进行目视比色测定。

2 结果与讨论

2.1 氰化液的预处理

氰化液中含有大量的 $[\text{CN}]^-$, 它的存在影响 Ag 的富集、分离和液珠萃取比色测定。文献 [1] 采用 H_2SO_4 预处理方法除去 $[\text{CN}]^-$, 需要在高温条件下操作, 且产生大量 SO_2 , 影响操作者身体健康。试验表明, 采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 预处理可有效地除去 $[\text{CN}]^-$, 且形成的 AgNO_3 易溶于水并与 CCX 富集分离 Ag 的介质相一致, 能简化操作程序。对于 5 mL 氰化液只要加入 1.5 mL HNO_3 , 0.5 mL H_2O_2 即可将氰化液中的 $[\text{CN}]^-$ 除去。为保证处理完全, 可分 2 次进行预处理。

2.2 黄原酯棉富集分离 Ag

黄原酯棉是富集分离 Ag 的良好吸附剂^[2]。试验表明, 在 2 mL 10% HNO_3 中, 对于 30 μg Ag 加入 0.2 g CCX 吸附剂, 搅拌吸附 5 min, 吸附率可达 99% 以上。在该条件下部分 Cu, Fe, Pb, Zn 等金属离子也被

吸附, 可采用 2% EDTA + 2% NaF + 2% $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$ 掩蔽剂洗涤 CCX 两次即可除去。

吸附在 CCX 上的 Ag 采用灰化法进行解吸, 灰化后的银渣加入 0.5 mL HNO_3 加热溶解, 为消除 HNO_3 对液珠萃取比色测定 Ag 的干扰, 可加入 Na_2SO_3 进行破坏。试验表明将溶液加热蒸干后加入 3 滴 10% Na_2SO_3 可将残留的 HNO_3 除去。

2.3 Au 试剂液珠萃取比色测定 Ag

试验表明, 在 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (磷酸二氢钠) 介质中, Ag 与 Au 试剂形成的红色配合物均可被 TBP 的液珠萃取, 二者相比在 CH_3COOH 介质中灵敏度较高。为此选用 30 μg 银, 在 CH_3COOH 介质中试验 (表 1)。

表 1 液珠萃取比色酸度试验

| pH | 液珠的颜色 |
|-----|-------|
| 2.5 | 红 |
| 3.3 | 深 红 |
| 4.5 | 深 红 |
| 5.0 | 红 |
| 5.5 | 浅 红 |

在 pH 3.3 ~ 4.5 的 CH_3COOH 介质中形成的液珠颜色最深, 灵敏度最高, 故选用 pH 为 3.3 的 CH_3COOH 介质进行比色测定。在该介质中, 选用 30 μg 银试验液珠萃取比色测定的试剂用量, 结果见表 2。

在试验条件下加入 3 滴 10% Na_2SO_3 可

表 2 试剂用量与液珠颜色对比

| 用量/滴 | 液 珠 颜 色 | |
|------|------------------------------|---------------------|
| | 10% Na_2SO_3 | 混合显色剂 ¹⁾ |
| 0 | 浅红 | |
| 1 | 浅 红 | 微 红 |
| 2 | 红 | 浅 红 |
| 3 | 深 红 | 红 |
| 4 | 深 红 | 深 红 |
| 5 | 深 红 | 深 红 |
| 6 | | 深 红 |

1) 为控制液珠的大小, 不足 6 滴的应补加不含 Au 试剂的 TBP- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液。



将残留的 NO_3^- 除去，形成的液珠颜色最深，大于 3 滴液珠的颜色无变化，故加入 3 滴为宜。对于 $30\ \mu\text{g}$ 银，加入混合显色剂 4 滴，形成的液珠颜色最深，大于此量液珠颜色无变化，因此加入 5 滴为宜。试验表明，加入掩蔽剂是为了消除少量 Cu, Pb, Zn 等元素的干扰，其用量对液珠的颜色无大影响，故加入 3 滴为宜。加入 0.1% 洗洁精的目的是为了使形成的红色液珠迅速凝聚，同时也提高了显色的灵敏度，因此加入 1 滴足够。

2.4 标准系列色阶的制备

氰化液中 Ag 的含量变化较大 ($0.1 \sim 10\ \mu\text{g/L}$)，为此应制备高低 2 组标准系列色阶。低含量标准色阶：0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 μg 银；高含量：0, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 μg 银。试验表明，对于低含量标准色阶加入 0.05% Au 试剂混合显色剂 2 滴，对于高含量标准色阶加入混合显色剂 5 滴，制备的标准系列色阶颜色变化明显，肉眼可清晰辨认。

3 样品分析

选择一个已知含量的氰化液，采用拟定的方法进行 10 次测定的结果 RSD 为 5.8%。

按照拟定的分析程序测定氰化液中的 Ag，分析结果见表 3。

表 3 样品分析结果

| 氰化液编号 | mg/L | |
|-------|-------|------|
| | 原子吸收法 | 本方法 |
| 1 | 4.80 | 5.00 |
| 2 | 7.90 | 7.50 |
| 3 | 4.10 | 3.50 |
| 4 | 0.47 | 0.50 |

从表 3 可以看出，该方法测定结果可满足黄金（银）生产工艺要求。

参考文献：

- [1] 薛光. 银的分析化学 [M]. 北京：科学出版社，1998.
- [2] 薛光. 一种优良的纤维类吸附剂——黄原酯棉 [J]. 地质实验室，1991，7 (2)：84-85.

Field test of the Ag in cyanic fluid

XUE Guang, LIU Jiu-fen, LIU Zi-juan

(No.7 Gold Geological Party of CAPF, Yantai 264001, Shandong, China)

Abstract : The old methods to test the Ag in cyanic fluid only fit for the samples that have simple chemical composition, for the complicated cyanic fluid especially have high concentration of Cu, Pb, and Zn, the recurrence of the result is small. Field test of the Ag in cyanic fluid is based on ruin the $[\text{CN}]^-$ in the cyanic fluid by $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ and enrich and separate Ag by CCX in 10% HNO_3 medium. Ag in the CCX disembarassed by ashing in the CH_3COOH (acetic acid) - CH_3COONa (acetic natrium) buffering fluid that pH is 3.3, and tested by Au reagent by excerpt colorimetry. Choose a cyanic fluid that content is known to test 10 times, the lower limit of the method is $0.1\ \mu\text{g/mL}$ and RSD is 5.8%. the test result could meet the need of the concentration and smelt.

Key words : Field test of the Ag; cyanic fluid; colorimetry