

某地闪锌矿单矿物中银的物相分析方法研究

唐肖玫 张菊炯 王 凯 陈 平

中南冶金地质研究所

本文以选择溶解法研究了某地闪锌矿单矿物中各相态银的分别含量。

方法以硫酸高铁铵为选择性溶剂, 首先将试样中裸露的自然银溶解分离, 加入 Hg^{2+} 消除 S^{2-} 的干扰。继以硫酸酸化的硫脲溶剂溶解裸露的辉银矿, 然后根据自然银在非氧化性的无机酸中不溶的特性, 采用盐酸溶解闪锌矿并浸出被包裹的辉银矿, 以二氯化锡消除 Fe^{3+} 的干扰。于最后不溶的残渣中测定

被包裹的自然银。

某地闪锌矿单矿物中银成自然银及硫化银(辉银矿)存在, 未发现呈类质同象的银^[1]。在进行物相分析时主要是查明: (1) 试样在特定的粒度下裸露的自然银, (2) 裸露的硫化银, (3) 被包裹的自然银以及 (4) 被包裹的硫化银的分别含量。

(一) 裸露的自然银的分离测定

采用硫酸高铁铵为浸取剂, 用于浸取裸

露的自然银以与硫化银分离,不仅快速简便,而且选择性好,在规定的条件下,硫化银溶解率较目前通用的硝酸铁浸取剂^[2]为低,前者为0.44%,而后者为2.66%。

硫酸高铁铵浸取自然银的过程中,少量 S^{2-} (有些是来自方铅矿等杂质矿物)往往使 Ag^+ 沉淀,导致测定结果偏低。于浸取剂中加入少量 Hg^{2+} ,可有效地消除 S^{2-} 的干扰。

1. 硫酸高铁铵浓度

取自然银以100ml不同浓度的硫酸高铁铵溶液于室温下振荡浸取20min。银的浸出率随着硫酸高铁铵浓度的增大而增高,浓度大于2.5%时,自然银浸出率达98%以上,本文选取浓度为5%。

2. 浸取时间

用5%硫酸高铁溶液对自然银室温浸取不同时间,自然银在硫酸高铁铵溶液中可迅速溶解,20min可溶解完全,故确定浸取时间为20min。

3. S^{2-} 的干扰及消除

闪锌矿在硫酸高铁铵溶液中溶解甚微($<0.1\%$),浸取过程中 S^{2-} 的干扰一般更主要是来自杂质矿物方铅矿(闪锌矿单矿物难于挑选,往往混入少量方铅矿杂质)。方铅矿在

硫酸高铁铵溶液中溶解率为3.60~8.58%。然而尽管溶液中 S^{2-} 量极微,也足以使 Ag^+ 沉淀。从试验结果可看出,随着方铅矿量的增加,自然银的浸出率下降,自然银量少时,其浸出率下降尤为显著。

为了消除 S^{2-} 的干扰,于硫酸高铁铵溶液中加入适量的硫酸汞,使 S^{2-} 与 Hg^{2+} 形成 HgS 沉淀以减少 Ag_2S 的产生,据此,做了不同 Hg^{2+} 量消除 S^{2-} 的效果试验。

取自然银及硫化银分别加入闪锌矿中,同时加入作为含 S^{2-} 的杂质矿物方铅矿5mg,用不同量硫酸汞(以 Hg^{2+} 计)的5%硫酸高铁铵溶液室温振荡浸取20分钟。虽然溶液中 S^{2-} 对自然银的测定有严重影响,但加入 Hg^{2+} 即可消除其影响。不过随着 Hg^{2+} 的增多,硫化银的溶解也增大,根据闪锌矿单矿物中含方铅矿量很少的实际情况,加入 Hg^{2+} 量可控制在0.2毫克。

4. 合成试样分析

为了验证本法对闪锌矿单矿物中裸露的自然银分离效果,于闪锌矿中加入自然银及硫化银,按确定的条件浸取,测得自然银结果列表1。

表1数据说明,用本法对合成样中裸露

表1 合成试样中自然银的测定结果

Table 1 Analytical results of native silver in synthetic samples

加 入 量			测 得 量		
闪锌矿 (mg)	自然银 (μg)	硫化银 (μg)	自然银 (μg)	自然银浸出率 (%)	闪锌矿浸出率 (%)
200(闪1)	295	280	297.5	100.85	0.09
200(闪1)	0	0	微		
200(闪2)	380	370	375.8	98.56	
200(闪2)	0	0	1.30		0.02

的自然银的测定,能获得满意结果,银的载体矿物闪锌矿几乎不溶解,而裸露的自然银回收率为100%±2%。

(二) 裸露硫化银的分离测定

硫脲-硫酸、硫脲-盐酸、硫脲-硝酸溶液均为硫化银的很好溶剂,其中以硫脲-硫

酸对载体矿物闪锌矿的浸出率最低, 所以本文用其作为裸露硫化银的选择性溶剂。

1. 硫脲浓度

取0.5mg硫化银数份分别以不同浓度的硫脲溶液(内含2%硫酸)室温振荡浸取20分钟。实验表明, 大于4%硫脲可使硫化银溶解完全, 本文取硫脲浓度为6%。

2. 硫酸浓度

取硫化银0.2mg掺入100mg闪锌矿中, 以含不同量硫酸的6%硫脲溶液室温振荡浸取20分钟。实验表明, 在不含硫酸的硫脲溶液中硫化银几乎不溶解, 而当硫酸浓度大于0.5%时, 硫化银完全溶解, 本文取硫酸浓度为2%。在此酸度下闪锌矿的浸出率为0.23%。

3. 浸取时间

硫化银、闪锌矿在6%硫脲-2%硫酸浸取剂中室温振荡浸取不同时间。硫化银在确定的浸取剂中15分钟即溶解完全, 而载体矿物闪锌矿浸取20~30分钟, 其浸出率<1%。本试验确定浸取时间为20分钟。

4. 合成试样分析

为验证本法对闪锌矿中裸露硫化银的分离效果, 于闪锌矿单矿物中加入硫化银及自然银按确定的条件浸取, 结果列表2。

表2结果表明, 合成试样中测得硫化银结果可靠, 回收率为100±1%。

(三) 被闪锌矿包裹的自然银和硫化银的分离测定

Ag⁺在电动次序中位于氢的右侧, 在非氧化性的酸——盐酸中不溶解, 而盐酸又是闪锌矿和硫化银的很好溶剂, 因此, 采用盐酸分解闪锌矿, 并把释放出来的硫化银溶解, 自然银留在不溶的残渣中, 从而实现了闪锌矿中自然银和硫化银的分离测定。

当闪锌矿试样中含有少量Fe³⁺时, 浸取过程所产生的三氯化铁将导致自然银的部分溶解, 于浸取剂中引入少量二氯化锡, 可有

表 2 合成试样中硫化银的测定结果
Table 2 Analytical results of argen
tite in synthetic samples

加 入 矿 物			测 得	硫化银 回收率 (%)
闪锌矿 (mg)	硫化银 (以Ag计) (μg)	自然银 (μg)	硫化银 中Ag (μg)	
200	248.2	295	252.2	100.24
200	322.3	380	325.4	99.91
200	0	0	3.4	

效地消除Fe³⁺的干扰。

1. 盐酸浓度

闪锌矿、自然银和硫化银用50毫升不同浓度的盐酸(内含1%二氯化锡)于38℃浸取1小时。从试验表明, 闪锌矿和硫化银在浓盐酸中浸出率很高, 而自然银的浸出率<1%, 因此采用浓盐酸为浸取剂较为合适。

2. 浸取温度

取闪锌矿200mg、自然银及硫化银各1mg, 在浓盐酸中(内含1%二氯化锡)不同温度下浸取1小时。结果表明, 温度对闪锌矿及自然银的浸出率有较大的影响, 在本试验的温度区间(15—45℃), 硫化银均可完全溶解, 闪锌矿需在38℃才溶解完全, 因此确定在38℃于恒温水浴中进行浸取。

3. Fe³⁺的干扰及消除

在浸取体系中Fe³⁺的存在可导致自然银的溶解, 严重干扰硫化银的分离测定。为了消除Fe³⁺的干扰, 于盐酸浸取剂中加入少量二氯化锡使Fe³⁺还原为Fe²⁺, 以减少自然银的溶解。从试验结果看出: (1) 浸取体系中不含Fe³⁺时, 自然银溶解很少, 当加入含有Fe³⁺的闪锌矿时, 如果不加二氯化锡, 自然银浸出率达7%。(2) 浸取剂中有少量二氯化锡, 可有效地降低自然银的浸出率。试样中有毫克量的Fe³⁺时, >0.25%浓度的二氯化锡, 可使自然银的浸出率降至1%以下。考虑

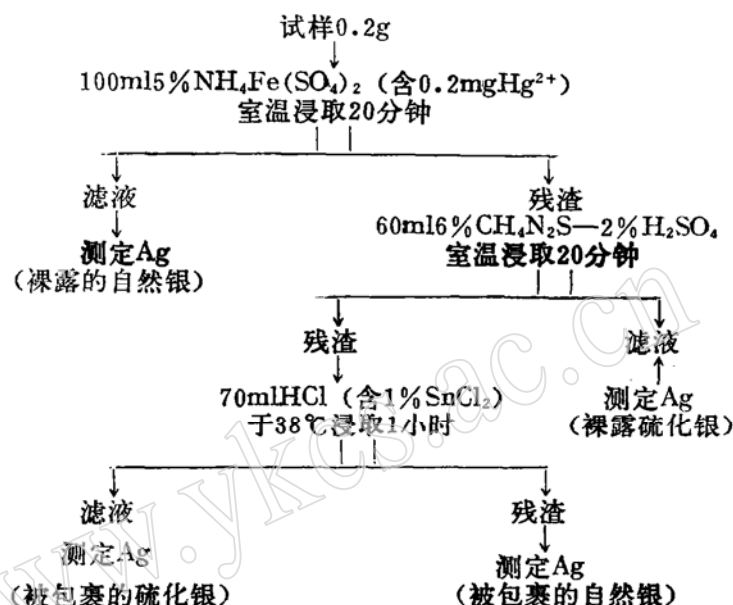
到闪锌矿单矿物中一般含 Fe^{3+} 较少, 以及二氯化锡空白值较高等实际情况, 本试验确定二氧化锡用量为 0.5~1.0%。

4. 浸取时间

在上述确定的浸取条件下, 试验了矿物在不同时间的浸出率。结果可看出, 硫化银

在浸取剂中溶解很快, 而闪锌矿需 60 分钟才溶解完全, 自然银随浸取时间的增长, 其溶解率也略有增高。兼顾到闪锌矿的完全溶解, 以利于被包裹的硫化银的浸出, 本文规定浸取时间为 10 分钟。

(四) 分析流程及结果



闪锌矿单矿物应用本流程测定两次结果尚好(见表 3)。

表 3. 闪锌矿单矿物的分析结果

Table 3. Analytical results of sphalerite

试样名称及称样量 (mg)	裸露的自然银 Ag(g/T)	裸露的硫化银 Ag(g/T)	被包裹自然银 Ag(g/T)	被包裹硫化银 Ag(g/T)	合 量 Ag(g/T)	测得总量 Ag(g/T)
闪锌矿-1	1.30	31.10	8.91	52.47	93.78	92.70
200	1.30	28.70	8.91	53.46	92.37	
闪锌矿-2	1.30	4.78	12.87	31.02	49.97	45.85
200	1.30	4.78	12.54	27.06	45.68	
闪锌矿-3	7.23	67.26	65.09	79.56	219.14	209.33
200	6.15	66.54	64.37	82.45	219.51	

参考文献

1. 姚敬勋等, 湖北阳新银山氧化铅锌矿物质成分、赋存状态及综合回收的可能性(中南冶金地质研

究所,) 1983。

2. Тимербулатова М.И. Ангипина А. А. Изв. Ан. КазССР. Сер. Геол., №4, 84, 1973.

Study on The phase Analysis of Silver in Sphalerite

Tang Xiaomei Zhang Juxjan Wang Kai Chen Ping

A method of selective dissolution has been used to determine the silver content in each phase of sphalerite. The exposed native silver can be dissolved selectively in ferriammonium sulfate. Interference from S^{2-} was eliminated by the addition of Hg^{2+} . Exposed argentite could be dissolved in thiourea acidified by sulphuric acid, since native Ag is not dissolved in non-oxidizing inorganic acids, hydrochloric acid was used to dissolve the sphalerite and to soak out the argentite which was enveloped in sphalerite. Stannous chloride was added to eliminate the interference from Fe^{3+} . Therefore, the content of native silver enveloped in sphalerite could be determined.