



تعیین مقدار نقره در کنسانتره سرب و لجن حاصل از الکترولیز سرب

سید علیرضا رضوان لیلان^{۱*}، مهدی نوروزی^۲، مسلم نوری

۱- مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران. fadaciansarri@gmail.com

۲- مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران. Mahdinorouzi58@yahoo.com

۳- مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران. m.nouri6161@gmail.com

چکیده

نمونه های کنسانتره سرب و لجن حاصل از الکترولیز سرب دارای محتوای بالایی از نقره می باشد که به دلیل ارزش اقتصادی بالای نقره، در تعیین ارزش و قیمت کنسانتره و لجن الکترولیز سرب مهم است. میزان نقره در کنسانتره های سرب معمولاً ۱۰۰۰ است. روش تعیین کمی نقره شامل ppm ۱۰۰۰ و نیز در لجن حاصل از الکترولیز سرب بیشتر از ppm ۱۵۰ تا دو بخش است: نقره با محتوای بالا (<1000) و نقره با محتوای کم (>1000). در این تحقیق از روش هضم اسیدی و سپس از طیف سنجی جذب اتمی برای تعیین کمی نقره در کنسانتره و لجن حاصل از الکترولیز سرب استفاده می گردد. برخی نمونه های حاوی نقره دارای درصد گوگرد بالایی بوده که باعث ترسیب نقره می گردد. جهت حذف گوگرد از نمونه های سربی، از آزاد می شود. پس از هضم و آماده سازی H_2S هیدروکلریک اسید استفاده می شود که در آن صورت گوگرد به صورت نمونه ها، محلول های حاوی نقره با استفاده از سری استاندارد های نقره (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵) توسط جذب اتمی مورد دانشگاه صنعتی ICP سنجش قرار گرفت که دارای تکرارپذیری خوبی می باشد. نتایج به دست آمده در این تحقیق با آنالیز مالک اشتر و شرکت تحقیقات کانی شناسی و زمین شناسی کانی پژوه مقایسه گردید که نتایج حاصله، صحت این روش را تایید می کنند.

کلمات کلیدی: نقره، پودر کنسانتره سرب، لجن الکترولیز سرب، هضم اسیدی



۱- مقدمه

کنسانتره های سرب و نیز لجن حاصل از الکترولیز سرب، حاوی نقره بالایی است که دارای ارزش اقتصادی بالایی بوده و در تعیین ارزش و قیمت کنسانتره و نیز لجن حاصل از الکترولیز سرب، تاثیر فراوانی دارد. تعیین نقره در این نمونه ها به دلیل (و کلرید Ag_2S ناخالصی های شامل مواد آلی و مواد کربنی و نیز گوگرد به دلیل ترسیب نقره با ترکیباتی مانند گوگرد) سخت است. به همین دلیل قبل از تعیین نقره یک روش پیش فراوری جهت حذف ناخالصی های گوگرد و مواد آلی $AgCl$ لازم است. [۱، ۲]

>1000) و محتوای بالای نقره ($<1000 \text{ ppm Ag}$) اندازه گیری میزان نقره از دو طریق حایز اهمیت است: محتوای کم . برای نقره با محتوای کم، روش های اندازه گیری معمولاً مورد استفاده عمدتاً شامل کوره گرافیت [۳] و (ppm Ag) طیفسنجی جذب اتمی شعله ای [۴]، طیفسنجی نشر نوری پلاسما جفت شده القایی [۵] و طیفسنجی جرمی پلاسما جفت شده القایی [۶] است. در مقایسه با طیفسنجی های جرمی و طیفسنجی های نشری، طیفسنجی های جذب اتمی به دلیل هزینه های (، به AAS نسبتاً پایین و سهولت کار به طور گسترده در معادن و آزمایشگاه ها استفاده می شوند. طیفسنجی جذب اتمی) عنوان یک روش جدید تجزیه و تحلیل و تشخیص مواد معدنی که در صنایع معدنی به وفور استفاده می شود و به عنوان یک روش جهت شناسایی نقره در کنسانتره سرب و لجن حاصل از الکترولیز سرب استفاده می شود. [۷]

بخش تجربی

۱-۲- تجهیزات

AA 240FS دستگاه طیف سنج جذب اتمی

شرایط کار بهینه دستگاه عبارتند از: جریان عملیاتی ۹ میلی آمپر، طول موج تشخیص ۳۲۸/۰۷ نانومتر، انتخاب شکاف ۰/۵ میلی متر، جریان استیلن ۲ لیتر در دقیقه، جریان هوای فشرده ۱۵ لیتر در دقیقه.

۲-۲- محلول استاندارد دستگاه جذب اتمی

۱۰۰۰ نقره (مرک آلمان)، سری محلول های استاندارد کاری mg/l با استفاده از میکروپپیت آزمایشگاهی از محلول استاندارد ۲۵ نقره ساخته و سپس به دستگاه جذب اتمی داده و نمودار کالیبراسیون رسم می شود. mg/l ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و

۳-۲- مواد مورد نیاز

جهت اندازه گیری نقره با محتوای پایین:

هیدروکلریک اسید- آمونیوم بی فلوراید- اسید نیتریک - پرکلریک اسید.

جهت اندازه گیری نقره با محتوای بالا:

هیدروکلریک اسید- هیدروفلوئوریک اسید- پرکلریک اسید- اسید نیتریک.

قابل ذکر است همه ی مواد از شرکت مرک آلمان خریداری شده است.

۴-۲- روش هضم اسیدی

برای تجزیه و تحلیل، هر چه نمونه های ریزتر مورد پردازش قرار گیرند، بهتر است. جهت یکنواختی نمونه های کنسانتره و لجن حاصل از الکترولیز و برای به دست آوردن نتایج تجزیه و تحلیل قابل اعتماد، ابتدا نمونه ها توسط دستگاه آسیاب ارتعاشی پودر و سپس نمونه های پودری با استفاده از غربال (مش ۲۰۰) الک می شوند.

اسیدهایی که نمونه های معدنی را حل می کنند معمولاً اسید کلریدریک، اسید نیتریک، اسید پرکلریک، اسید

هیدروفلوئوریک، پراکسید هیدروژن و غیره هستند. انواع مختلف اسیدها، اثرات متفاوتی بر انحلال نمونه های معدنی دارند.

کنسانتره سری که باید در این مقاله آزمایش شود، دارای محتوای سرب و گوگرد بالایی است، اگر گوگرد حذف نشود، عنصر گوگرد نقره را جذب کرده و در نتیجه اندازه گیری نقره را کم می کند. به همین دلیل، قبل از هضم نمونه معدنی، گوگرد باید حذف شود. [۲] در آنالیز و اندازه گیری نقره معمولاً از روش حذف گوگرد با اسید کلریدریک استفاده می شود، یعنی مقدار معینی از نمونه معدنی را در بوتله پلی تترافلوئورواتیلن وزن کرده و اسید کلریدریک را اضافه کرده و حرارت داده و روی هیتر حل نموده تا سولفید هیدروژن حل شود و سپس نمونه را هضم کنید.

۱-۴-۲- روش هضم اسیدی جهت اندازه گیری نقره با محتوای بالا:

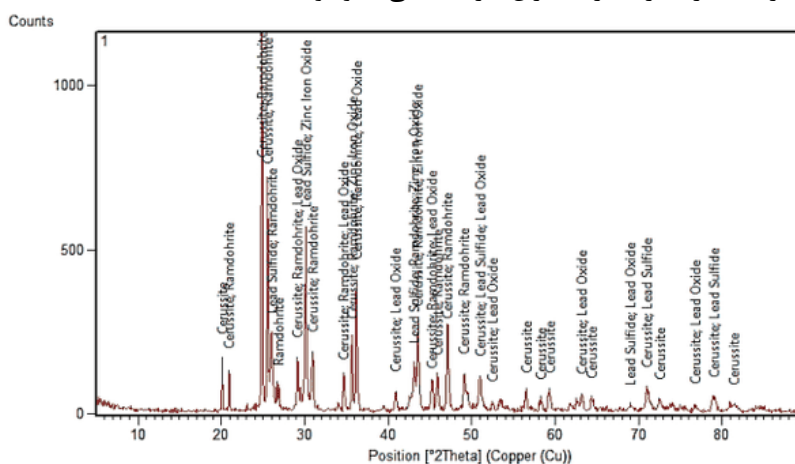
۱/ گرم از نمونه لجن حاصل از الکترولیز خشک شده را در دمای 105°C در بوتله ۸۰ میلی لیتری پلی تترافلوئورواتیلن به دقت وزن کرده و کمی آب برای مرطوب شدن آن اضافه شود. ۳۰ میلی لیتر اسید کلریدریک اضافه کرده و روی هیتر با دمای خارج گردد. مدت زمان لازم CH_2S 130°C با استفاده از یک مگنت هم زده و حرارت داده شود تا محتوای گوگرد به صورت جهت این مرحله زمانی است که گازهای زرد رنگ خارج شود و بخار خروجی بی رنگ شود که معمولاً ۲۰ دقیقه زمان کافی می باشد. سپس نمک را خنک کرده و ۱۲ میلی لیتر اسید نیتریک، ۹ میلی لیتر اسید هیدروفلوئوریک (برای حذف سیلیکون) و ۳ میلی لیتر اسید پرکلریک اضافه شود. درب تفلونی بشر را گذاشته و تا دمای 180°C به مدت ۲ ساعت گرم شود. سپس درب بشر را برداشته تا محلول خنک و ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک به بشر اضافه می شود. هدف از اضافه کردن اسید کلریدریک این است که بتوان محتوای گوگرد را در کنسانتره سرب و لجن حاصل از الکترولیز سرب حذف کرد و محتوای نقره وجود داشته و مطابق با اصل لوشاتلیه $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}_2^-$ به طور یکنواخت و پایدار در محلول طبق فرمول باشند و سبب ترسیب مجدد نقره نشود. محلول حاصله به یک بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و خوب تکان داده می شود و سپس میزان نقره با استفاده از دستگاه جذب اتمی با توجه به شرایط کاری اشاره شده در بخش ۲-۱ اندازه گیری می شود. [۹]

۲-۴-۲- روش هضم اسیدی جهت اندازه گیری نقره با محتوای پایین:

۲۵/۰ گرم نمونه کنسانتره سرب را در یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری ریخته و کمی آب در حدود ۱۰ میلی لیتر به آن اضافه کنید و نمونه را مرطوب کنید. ۲۰ میلی لیتر هیدروکلرید اسید غلیظ اضافه و شیشه ساعت روی بشر قرار داده می شود و در دمای 220°C حرارت داده تا گازهای زرد رنگ NH_4HF_2 g حذف شوند. سپس حدود CH_2S 220°C حرارت داده تا گازهای زرد رنگ غلیظ HNO_3 کنسانتره سرب و حذف سیلیکون) اضافه نموده و حل شدن را تا ۱۵ دقیقه ادامه داده و سپس ۱۵ میلی لیتر حذف شود، ادامه داده می شود. محلول را H_2S و NO_x اضافه و گهگاه تکان داده می شود و حرارت را تا زمانی که گازهای (اکسید کردن گوگرد، کربن و سایر ناخالصی ها) غلیظ اضافه و در دمای HClO_4 کمی خنک کرده و ۵ میلی لیتر 180°C حرارت داده تا دود سفید بسیار غلیظ خارج شود و باقی مانده سیاهی باقی نماند. محلول را کمی خنک کرده و ۵ میلی خارج شود. مجدداً محلول را خنک کرده و ۱۰ میلی HClO_4 غلیظ اضافه و به حل شدن ادامه داده تا دود سفید HCl لیتر غلیظ اضافه و شیشه ساعت و دیواره لیوان را با آب مقطر شسته و تا حل شدن نمک ها حرارت داده می شود. HCl لیتر سپس محلول خنک شده و به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال و خوب تکان داده می شود و با سری استانداردهای کاری نقره اندازه گیری می شود. [۲، ۱۰-۱۳]

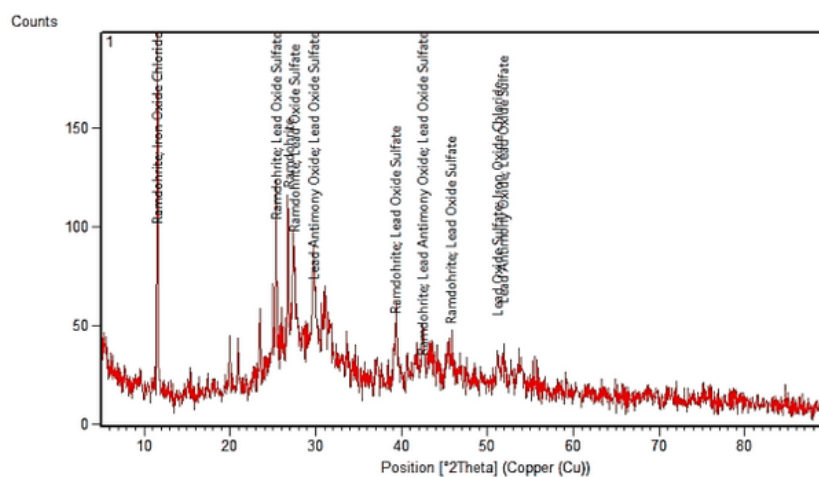
۳- نتایج

همان طور که در بخش ۲-۴ اشاره گردید، فلز نقره بیشتر در فاز سولفیدی در کنسانتره و لجن حاصل از الکترولیز سرب است. به همین دلیل نمونه ای از لجن حاصل از الکترولیز و کنسانتره جهت مشخص کردن ساختار ترکیب نقره، توسط دستگاه آنالیز گردید که طیف های حاصل (شکل ۲ و ۳) وجود نقره در ساختار سولفیدی را تایید کرد. به همین دلیل XRD/ICP جهت حذف گوگرد از کنسانتره و لجن قبل از آنالیز نقره، از هیدروکلریک اسید استفاده می شود تا گوگرد به صورت آزاد گردد تا در اندازه گیری میزان نقره مشکلی به وجود نیاید.



Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]
01-085-1088	Cerussite	Pb C O3	72	42
01-077-0244	Lead Sulfide	Pb S	62	9
01-075-1679	Ramdohrhite	Pb6 Sb11 Ag3 S24	26	29
01-073-1963	Zinc Iron Oxide	Zn Fe2 O4	30	17
01-072-0093	Lead Oxide	Pb O	30	3

مربوط به کنسانتره XRD نمودار - شکل ۱



Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]
01-075-1679	Ramdohrhite	Pb6 Sb11 Ag3 S24	7	24
01-074-1354	Lead Antimony Oxide	Pb2 Sb2 O7	15	5
01-083-1767	Lead Oxide Sulfate	Pb3 O2 (S O4)	15	10
01-076-2300	Iron Oxide Chloride	Fe O Cl	13	60

مربوط به لجن الکترولیز XRD نمودار - شکل ۲

پس از مشخص نمودن نقره در فاز سولفیدی، مطابق با بخش ۲-۴ اقدام به هضم اسیدی نقره در کنسانتره و لجن حاصل از الکترولیز سرب می شود. برای اطمینان از صحت نتایج به دست آمده، نمونه ای از کنسانتره سرب با کد (۸۵۲) و لجن حاصل از الکترولیز با کد (۷۸۰) به دانشگاه صنعتی مالک اشتر و شرکت تحقیقات کانی شناسی و زمین شناسی کانی پژوه فرستاده شرکت کانی پژوه (شکل ۳) و ICP شد. جواب آنالیزهای به دست آمده از دستگاه جذب اتمی توسط این تحقیق با آنالیزهای دانشگاه صنعتی مالک اشتر (شکل ۴) در جدول ۱ مقایسه گردید که نتایج حاصل نزدیک بهم می باشد.

مقایسه عیار نقره در کنسانتره و لجن سرب-جدول ۱

نتایج حاصل از این تحقیق	شرکت کانی پژوه	دانشگاه مالک اشتر	میزان عیار
۶۷۲	۶۶۹	۶۷۵	نقره در کنسانتره (ppm)
۲۵۷۶۰	۲۵۷۵۸	۲۵۷۶۵	میزان عیار نقره در لجن (ppm)

Total # of Pages: 2 of 2
Finalized Date: 1402/11/09
P.O.# & Date: 6460/51/TB/1/02/262 Dt.:1402/10/23

شرکت تحقیقات کانی شناسی و زمین شناسی

کانی پژوه



Certificate of Analysis : 03/02-1323

سازمان توسعه منابع انرژی توان

درخواست کننده:

Sample No.	Analyte	Ag
	GOR	z
	Units	ppm
750	11-100	25758
800	11-101	101
862	11-102	669
887	11-103	10376

نتایج آزمون شرکت کانی پژوه-شکل ۳

از: مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی - دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

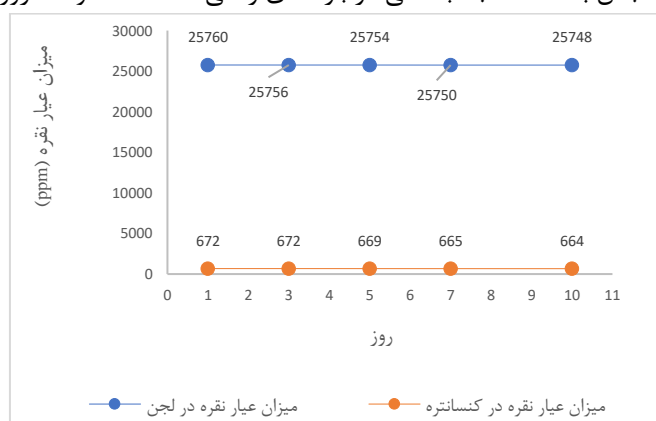
به: سازمان توسعه منابع انرژی - گروه صنعتی شید عارفی

Sample NO.	Analysts Name	Ag (ppm)
0780	ICP	25765
0852	ICP	675

نتایج آزمون دانشگاه مالک اشتر- شکل ۴

۴- آزمایش پایداری طولانی مدت

سطوح بالای عیار نقره تمایل دارند به راحتی در محلول های اسیدی رسوب کنند و در هنگام حل کردن نمونه باید از این امر اجتناب شود. با کاهش دما، احتمال رسوب نقره به شدت افزایش می یابد. بنابراین نمونه را نباید برای مدت طولانی رها کرد و پس از حل شدن باید به موقع توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شود. آزمایش نشان داد که با این روش، محلول نمونه پس از ۱۰ روز ماندن بر روی نتیجه آزمایش تأثیری نمی گذارد؛ محتوای نقره با اندازه گیری پس از ۱ روز، ۳ روز، ۵ روز و ۱۰ روز تغییری نمی کند (شکل ۵). دلیل پایداری عیار نقره در طولانی مدت مربوط به اضافه کردن هیدروکلریک اسید در مرحله $Ag^+ + 2Cl^- \leftrightarrow AgCl_2^-$ آخر هضم اسیدی کنسانتره و لجن حاصل از الکترولیز سرب می باشد که سبب می شود که طبق معادله نقره با هیدروکلریک اسید اضافی طبق اصل اوشاتلیه در سمت رفت واکنش تعادلی پیشرفت کند و سبب ترسیب $AgCl_2^-$ نشود. قابل ذکر است که با عدم اضافه کردن هیدروکلریک اسید در مرحله آخر، میزان عیار نقره در $AgCl$ نقره به صورت سنجش با دستگاه جذب اتمی در بازه های زمانی ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ روز به شدت کاهشی می گردد.



تأثیر زمان بر روی میزان عیار نقره- شکل ۵

۵- مروری بر تحقیقات انجام شده در این زمینه

در تحقیقاتی که توسط لیو یان ۱ و همکاران صورت گرفت، بدین صورت است: آنها نمونه های حاوی کنسانتره نقره را به طور مستقیم در اسید نیتریک، تیزاب سلطانی، هیدروکلریک اسید و سایر محیط ها اندازه گیری کردند. غلظت های مختلف اسید نیتریک نیز در نظر گرفته شد. اندازه گیری ها توسط دستگاه جذب اتمی در محیط های اسید نیتریک ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد انجام شد. نتایج نشان داد که پس از انحلال، ذرات ریز رسوب شده در بالن حجمی وجود دارد و هر چه اسیدیته اسید نیتریک کمتر باشد (کسر حجمی اسید نیتریک ۵٪ و ۱۰٪)، ذرات رسوب شده بیشتری در محلول وجود دارد. با توجه به اینکه احتمالاً رسوب به دلیل خارج نشدن اسید پرکلریک در نتیجه حضور رادیکال های کلر در هنگام انحلال نمونه پس از اتمام انحلال سنگ وجود دارد که ۵ میلی لیتر اسید نیتریک پس از اتمام انحلال سنگ اضافه و حرارت داده می شود و تبخیر می شود تا به سطحی از اسید نیتریک برسد تا کلر را خارج کند. سپس آزمایشات با استفاده از تیزاب سلطانی با غلظت های مختلف به عنوان محیط انحلال انجام شد. عیار نقره در محیط آبی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد اندازه گیری شد. هنگامی که مستعد رسوب هستند و نتایج اندازه گیری کم است؛ Pb و Ag ۵٪ و ۱۰٪، $aqua\ regia$ اسیدیته خیلی کم است (غلظت ، تفاوت معنی داری وجود ندارد. در نتایج اندازه گیری با توجه به اینکه اسیدیته $aqua\ regia$ ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ درصد بسیار زیاد است و برای دستگاه مضر است و اسیدیته ۱۵ درصد در غلظت مرزی است که نقره به طور کامل حل می شود، غلظت محیط آبی در این آزمایش ۲۰ درصد تعیین شد. . نتایج اندازه گیری به دست آمده خوب است و می تواند نیازهای است که توسط وانگ لی ۲ و همکاران $aqua\ regia$ آزمایشگاهی را برآورده کند. این نتیجه گیری، مشابه روند غلظت محیطی مطالعه شده است. [۸]

۶- نتیجه گیری

نقره فلز گران بهایی می باشد که می توان از کنسانتره و لجن حاصل از الکترولیز سرب به شرطی که هزینه فرآوری نقره مقرون به صرفه باشد، استحصال کرد که برای این کار نیاز به تعیین عیار نقره می باشد. روش جذب اتمی، یکی از روش های تعیین عیار فلزات به خصوص نقره در کنسانتره سرب و لجن الکترولیز سرب می باشد که نسبت به روش های طیف سنج نشری و طیف سنج جرمی هزینه پایین دارد. با استفاده از روش هضم اسیدی می توان میزان عیار نقره را در کنسانتره سرب و ، وجود نقره در فاز سولفیدی ICP/XRD لجن حاصل از الکترولیز سرب مشخص نمود. نتایج حاصل از طیف های را تایید می کند. نتایج حاصل از آنالیز نقره توسط دستگاه جذب اتمی در این تحقیق برای $(Pb_6Sb_{11}Ag_3S_{24})$ دانشگاه صنعتی مالک اشتر و شرکت تحقیقات کانی ICP کنسانتره سرب و لجن حاصل از الکترولیز سرب با آنالیزهای شناسی و زمین شناسی کانی پژوه نشان دهنده تایید روش هضم اسیدی و به دنبال آن خوانش با دستگاه جذب اتمی می باشد.



۷- مراجع

1. Yang, X. and H. Cao, In: Aquaculture Research Trends ISBN 978-1-60456-217-0 Editor: Stephen H. Schwartz, pp. 13-57. Aquaculture Research Trends, 2008: p. 13.
2. Shen, R., Determination of silver in copper concentrate by atomic absorption spectrometry. Advances in Material Science, 2021. 5(1).
3. 李勇 and 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. 理化检验: 化学分册, 2011. 47(12): p. 1450-1451.
4. Rastegarzadeh, S., N. Pourreza, and A. Larki, Determination of trace silver in water, wastewater and ore samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 24: p. 297-301.
5. Mashhadizadeh, M.H. and Z. Karami, Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. Journal of Hazardous Materials, 2011. 190(1-3): p. 1023-1029.
6. Guo, W., et al., Elimination of oxide interferences and determination of ultra-trace silver in soils by ICP-MS with ion-molecule reactions. science of the Total Environment, 2011. 409(15): p. 2981-2986.
7. Zhang, W., et al. Determination of silver in lead concentrate powder samples by flame atomic absorption spectrometry in HClO₄-HCl system. in Analytical Abstracts. 2011.
8. Tang Zhiyang, J.Z., Lu Qin and Tian Fengying, Determination of Trace Silver in Geological Samples by Flow Injection On-line Extraction-Flame Atomic Absorption Spectrometry. Rock and Mineral Analysis, 1993. 12.
9. Zhi-ming, L. and L. Gui-fen, Discussion of sample processing for the determination of gold and silver by atomic absorption spectrometry. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2005(1): p. 71-74.
10. Assarsson, G., Determination of gold in ore by flame atomic absorption spectrometry. Z. anal. chem, 1960. 174: p. 194-199.



11. Xiao, F., et al., Continuous Determination of Trace Silver, Cadmium and Thallium in Geochemical Samples by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry with KI-MIBK Extraction. Yankung Ceshi(Rock and Mineral Analysis), 2007. 26(1): p. 67-70.
12. Petrović, N., et al., The determination of the content of gold and silver in geological samples. Journal of the Serbian Chemical Society, 2001. 66(1): p. 45-52.
13. ZOU, W. and C. Yue, Determination of silver in copper concentrate by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry. Metallurgical Analysis, 2018. 38(9): p. 59-62.