

火试金法测定铅冶炼渣中的金、银含量

王皓莹 刘秋波

(北矿检测技术有限公司, 北京 102628)

摘要 建立了铅冶炼渣中的金银含量的测定方法,采用火试金法富集铅冶炼渣中的金、银,铅扣经灰吹后,形成金银合粒,合粒中除有金银外,还残留微量的铅铋杂质,合粒经硝酸分金后,实现金银分离,得到金粒和分金溶液。合粒中杂质保留在分金溶液中,分金溶液经酸处理,采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定其中杂质质量和微量的金量。金粒质量补正分金溶液中微量金量即为样品中的金量,合粒质量减去金粒质量和杂质质量即为银量。ICP-OES法测定杂质解决了合粒中铅铋残留和分金失误造成微量金进入分金溶液现象。方法精密度较好,加标回收率分别为银 98.6%~100%,金 96.2%~102%。方法准确、方便、快捷,能很好地满足铅冶炼渣中金、银含量的测定。

关键词 火试金;铅冶炼渣;金、银连测;ICP-OES

中图分类号:O655.1

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)05-0063-04

Determination of Gold and Silver in Silver Separating Residue from Lead Smelting by Fire Assay

WANG Haoying, LIU Qiubo

(BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China)

Abstract A method for the determination of gold and silver in silver separating residue from lead smelting was established. The gold and silver in silver separating residue from lead smelting were enriched by fire assay method. The lead button was blown by ash to form gold-silver composite grains. In addition to gold and silver, there were trace impurities of lead and bismuth in the composite grains. After separation of gold and silver by nitric acid, the composite grains were separated and the gold and silver solution were obtained. The impurities in the mixture were retained in the gold solution. The gold separation solution was treated by acid. The impurities and trace amounts of gold in the mixture were determined by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES). The amount of gold in the sample is equal to the sum of the mass of gold grains and the amount of trace gold in the solution of gold separation. The amount of silver is equal to the mass of composite grains minus the mass of gold grains and impurities. The determination of impurities by ICP-OES solves the problem that trace gold enters into the solution due to the residual lead and bismuth in the mixture and the mistake of gold. The precision of the method is good. The recovery of standard addition is 98.6%—100% for silver and 96.2%—102% for gold, respectively. The method is accurate, convenient and fast.

Keywords fire assay; silver separating residue from lead smelting; continuous determination of gold and silver; ICP-OES

收稿日期:2019-07-12 修回日期:2019-08-10

作者简介:王皓莹,男,高级工程师,主要从事矿石及有色金属产品中金银等贵金属检测研究。E-mail:chemica_cn@sohu.com

本文引用格式:王皓莹,刘秋波.火试金法测定铅冶炼渣中的金、银含量[J].中国无机分析化学,2019,9(5):63-66.

WANG Haoying, LIU Qiubo. Determination of Gold and Silver in Silver Separating Residue from Lead Smelting by Fire Assay[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 63-66.

引言

铅冶炼渣是铅冶炼阳极泥在提取主要成分如铜、硒、碲和贵金属金、银后所留下的残渣^[1]。现代工业上对铅阳极泥提取冶炼金银的方法通常是先进行脱硒脱碲作业,然后脱铜,最后是金银冶炼回收,分离回收金银后产生的固体废弃物也就是铅冶炼渣。根据冶炼工艺的不同,其铅冶炼渣中仍会残留大量的金银贵金属,此类固体废弃物渣中银含量范围在 $xxx \sim xxxxx$ g/t,金含量范围 $x \sim xx.x$ g/t,是一种品位相当高的二次资源。在矿产资源日趋枯竭的今天,以铅冶炼渣作为二次资源,富集回收金、银等贵金属,有很高的经济和社会价值。准确测定此类物料中的贵金属元素金、银的含量,建立金、银连测分析方法,对市场贸易结算,指导冶炼生产,具有很重要的现实性和必要性。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

微量电子天平(0.001 mg);Agilent ICP-OES 725 电感耦合等离子体光谱仪(安捷伦科技有限公司);高温炉;4# 黏土坩埚及镁砂灰皿。

盐酸、硝酸均为分析纯试剂;实验用水为二次去离子水。

金、铋、铅、碲混合标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):由金、铋、铅、碲标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,购自国家标准物质研究中心)稀释混合而成。

1.2 实验方法

1.2.1 金银的测定

称取 2.0~5.0 g(精确至 0.000 1 g)试料,置于已加入 30 g 碳酸钠、100 g 氧化铅、15 g 硼砂、10 g 二氧化硅的试金坩埚中,加入 3.5 g 淀粉,采用与文献^[2]相同的方法进行熔炼、灰吹、分金、二次试金补正与氧化铅空白实验。分金时保留分金溶液于烧杯中,加入 10 mL 盐酸,低温加热,待沉淀固化后,冷却,转入一定体积的容量瓶中,以水定容摇匀,静置溶液澄清。采用电感耦合等离子体发射光谱仪在选定的最佳工作条件下按选定的金、铋、铅、碲各元素的波长,测定各元素的含量。合粒质量减去金粒质量和分金液的金、铋、铅、碲质量即为样品中的银量。金粒质量加上分金液中金质量即为样品中金量。

1.2.2 分析结果计算

按式(1)、(2)计算金、银的含量(w_{Au} 、 w_{Ag}),以 g/t 表示:

$$w_{\text{Au}} = \frac{m_2 + m_5 - m_6}{m_0} \quad (1)$$

$$w_{\text{Ag}} = \frac{m_1 - m_2 - m_3 - m_4}{m_0} \quad (2)$$

式中 m_2 、 m_5 、 m_6 ——分别为金粒质量、分金液中金质量以及所用氧化铅中金质量, μg ;

m_1 、 m_3 、 m_4 ——分别为合粒质量、分金液中金、铅、碲质量以及所用氧化铅中银质量, μg ;

m_0 ——试料质量,g。

2 结果与讨论

2.1 影响重量法测定银的主要元素

在金银检测方法中常见的主要有酸溶原子吸收光谱法测银、酸溶活性炭吸附或泡沫吸附法测金,以及传统的火试金重量法。酸溶方法相对操作简单,但是无法实现样品的金银连测^[3]。传统火试金重量法能够实现样品中的金银连测,但因其样品中含有大量干扰重量法测定的干扰元素,致使该方法测量值偏离真实值。铅冶炼分银渣经火试金富集形成铅扣,铅扣中除含有贵金属外,还会有微量的铜锡铋硒碲等。微量的铜锡在灰吹过程中被灰皿吸收,不进入合粒中,铅扣中铋硒碲等与金、银有很强的亲和力,有进入合粒中的可能性。因合粒中杂质的存在,铅扣中的铅可能在灰吹时灰吹不完全,有部分铅会残留在合粒中^[4]。表 1 为铅冶炼分银渣荧光检测组分结果,为研究样品合粒中可能存在的杂质元素,合粒经分金后,保留分金溶液,盐酸沉淀其中的银,定容后,采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定其可能存在的元素铅、铋、金、钨、铂、硒、碲等的质量,样品 R5 分金液中各元素质量测定结果见表 2。

由表 2 可以看出,合粒中残留的杂质元素主要为铅、铋和碲。

2.2 碲铋元素干扰影响

由表 1 和表 2 可以看出,在火试金富集分离时,样品中可以影响到金银测定结果的主要元素为铋和碲,铋在传统重量法测定金银中,因存在合粒中与银共存,一定量的铋对测定是正干扰。碲与铋的性质相似,传统重量法无法消除其干扰。采用 ICP-OES 法同时测定其分金溶液中的铋和碲量,消除了传统重量法中其的干扰。为探究其对金银测定的影响,可在样品配料中加入一定量的干扰元素和金银。按照实验方法测定金银量,其结果见表 3 和表 4。

表 1 铅冶炼渣中部分元素含量

Table 1 Content of part elements in silver separating residue from lead smelting

%

样品编号	Pb	Cu	Bi	Sb	S	Si	Ca	Fe
R1	7.75	1.05	0.098	10.01	1.14	1.42	1.33	0.645
R2	6.90	3.06	0.817	9.27	1.10	1.48	1.33	0.815
R3	5.34	3.14	0.870	7.21	1.24	1.56	1.35	0.749
R4	6.11	3.10	1.22	7.59	1.29	1.65	1.46	0.568
R5	4.30	4.17	1.75	5.38	1.51	1.70	1.52	0.540

表 2 铅冶炼渣分金液中各元素质量

Table 2 Quality of elements in gold separation solution of silver separating residue from lead smelting

/μg

合粒质量	Pb	Bi	Au	Pd	Pt	Se	Te	Cu	Sn
86 902	201	1 340	2.5	-	-	-	249	-	-
82 416	221	1 605	1.5	-	-	-	321	-	-
80 982	168	1 840	3.5	-	-	-	179	-	-

表 3 铋元素对火试金测定影响

Table 3 Effect of bismuth on fire assay

加入的铋量/g	银			金		
	加入量/μg	测定量/μg	银回收率/%	加入量/μg	测定量/μg	金回收率/%
2.000 0	62 559	62 019	99.1	208	206	99.0
2.000 0	62 803	62 209	99.0	230	221	96.1
2.000 0	66 102	66 034	99.9	177	172	97.2
5.000	6 108	6 039	98.9	59	60	102
5.000	6 239	6 121	98.1	45	44	97.8
5.000	6 765	6 642	98.2	54	54	100

表 4 碲元素对火试金测定影响

Table 4 Effect of tellurium on fire assay

加入的碲量/g	银			金		
	加入量/μg	测定量/μg	银回收率/%	加入量/μg	测定量/μg	金回收率/%
0.200 0	23 924	23 719	99.1	2 839	2 814	99.1
0.400 0	27 830	28 670	103	1 644	1 641	99.8
0.600 0	35 238	35 957	102	1 568	172	97.2
0.800 0	32 026	29 927	93.4	693	668	96.4
1.000 0	合粒与灰皿结合,无法取出。					

实验中采用了 ICP-OES 法测定合粒中的铋、碲量,消除了传统重量法中铋碲带来的正干扰。从表 3 可以看出,在实验中 5.0 g 铋对金银测定无明显干扰。表 4 中当试料中碲含量达到 0.8 g 时,金银有偏低现象,当碲含量在 1.0 g 左右时,合粒与灰皿结合,至使检测失败。因此实验测定样品中碲最高含量在 0.6 g。

2.3 测定基体的影响

分金溶液中主要基体为银离子,加入盐酸后,银以氯化银形式沉淀,此沉淀是否对待测元素有吸附作用,可采用加标回收来验证。称取三组质量为 0、50、300 mg 的纯银金属。采用样品分金方法溶解后,加入一定量的铅、铋、金标准溶液,按照实验方法

对其进行氯化银沉淀,定容于 50 mL 容量瓶中,静置沉淀后,测定其浓度,见表 5。

由表 5 的数据可以看出,金、铅、铋随着银含量的增加,氯化银沉淀增多,浓度有偏小的倾向,回收率稍有降低,回收率仍在 94% 以上。根据大量的实践经验数据表明,合粒中杂质的质量和大多小于银质量的 3%,因此沉淀对杂质量测定的干扰几乎不影响试料中银量的测定。

2.4 精密度和准确度实验

取已知金银含量样品(金含量 24.82 g/t,银含量 27 193 g/t),分别做方法加标回收实验与重复性实验。结果见表 6 和表 7。

表 5 氯化银沉淀影响
Table 5 Effect of silver chloride precipitation

银量/ mg	铅		铋		金		碲	
	浓度/ (mg·L ⁻¹)	回收 率/%	浓度/ (mg·L ⁻¹)	回收 率/%	浓度/ (mg·L ⁻¹)	回收 率/%	浓度/ (mg·L ⁻¹)	回收 率/%
0	10.00		10.00		0.51		5.04	
50	9.95	99.5	10.03	100	0.53	106	5.03	101
300	9.48	94.8	9.98	99.8	0.47	94.0	5.02	100
0	20.04		20.00		1.03		10.01	
50	20.04	100	19.99	100	1.02	102	10.05	100
300	19.21	96.0	20.00	100	0.94	94.0	9.95	99.5
0	29.94		30.05		1.99		20.04	
50	29.30	97.7	29.97	99.9	2.02	101	20.07	104
300	28.20	94.0	29.92	99.7	1.92	96.0	20.16	101

表 6 方法加标回收实验
Table 6 Recovery of the method

称样 量/g	银				金			
	加入量/ μg	样品含 银量/ μg	回收 量/ μg	银回 收率/%	加入 量/ μg	样品含 金量/ μg	回收 量/ μg	金回 收率/%
2.001 4	57 546	54 424	57 762	100	58	49.67	59.33	102
2.050 2	57 440	55 751	57 317	99.8	52	50.89	52.11	100
2.016 1	55 654	54 824	54 868	98.6	53	50.04	50.96	96.2

表 7 精密度实验
Table 7 Precisions of the method($n=5$)

主量分析			氧化铅中			银的测定			金的测定		
合粒质 量/ μg	金质 量/ μg	杂质残 留量/ μg	银质 量/ μg	金质 量/ μg	测定结果 ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	平均值/ ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	RSD/ %		测定结果 ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	平均值/ ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	RSD/ %
54 455	48.66	542	20	0.20	27 067				24.23		
54 711	49.44	478	20	0.20	27 321				24.62		
54 453	51.42	648	20	0.20	27 191	27 193	0.36		25.61	24.82	2.5
55 089	50.80	748	20	0.20	27 135				25.30		
55 132	48.86	561	20	0.20	27 251				24.33		

3 结论

铅冶炼渣中金量和银量的测定,采用了火试金方法富集,与常见酸溶光谱法相比较实现了金银连测。采用了 ICP-OES 法测定合粒中的杂质,不仅消除了传统重量法的测量偏差,同时因 ICP-OES 法能实现多元素同时测定,也缩短了方法流程操作,提升了方法的可操作性。该方法准确、方便、快捷,加标回收率分别为银 98.6%~100%,金 96.2%~102%。5 次平行测定结果的相对标准偏差为银 0.36%,金 2.5%。

参考文献

[1]曹大义,崔瑞柏,戴义山,等. 铜铅阳极泥处理[M]. 北京:中国工业出版社,1962:4-12.
CAO Dayi, CUI Ruibai, DAI Yishan, et al. Copper-lead anode slime treatment [M]. Beijing: China Industry Press, 1962:4-12.

[2]中华人民共和国国家治理监督检验检疫总局、中国国家

标准化管理委员会. 铜阳极泥化学分析方法:第 2 部分金量和银量的测定 火试金重量法:YS/T745.2;第 3 部分金和银的测定 火试金重量法:YS/T745.3[S]. 北京:中国质检出版社,2010.

Standardization Administration of the People's Republic of China, China National Standardization Management Committee. Chemical analysis methods for copper anode slime: Part 2. Determination of gold and silver by fire assay gravimetric method: YS/T745.2—2010 [S]. Beijing: China Quality Inspection Press,2010.

[3]刘秋波. 酸处理-火试金法测定碲化铜中的金银含量[J]. 中国无机分析化学,2018,8(2):52-56.
LIU Qiubo. Determination of gold and silver in copper telluride by acid treatment-fire assay [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(2):52-56.

[4]王皓莹. 火试金-原子吸收光谱法测定锡阳极泥中金、银含量[J]. 中国无机分析化学,2015,5(2):59-61.
WANG Haoying. Determination of gold and silver in tin anode slime by fire assay-atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2015,5(2):59-61.