

乙酸除铋-火试金法测定粗铋中的金、银含量

胡忠强 周宏鼎

(阳谷祥光铜业有限公司, 山东 聊城 252000)

摘 要 建立了用乙酸分离粗铋中铋-火试金重量法测定粗铋中金和银含量的方法。首先把粗铋焙烧氧化,然后用乙酸溶解粗铋的氧化物,过滤除去铋,消除铋对火试金法的干扰,将沉淀物灰化后,配料、高温熔融,熔态的金属铅捕集试样中的贵金属形成铅扣,将铅扣灰吹,得到金银合粒,用硝酸溶解分离金,用重量法测定金含量。方法准确度高,精密度好,金的加标回收率为 99.2%~101%,银的加标回收率为 98.2%~99.7%。能很好地满足粗铋中金、银的测定。

关键词 乙酸除铋;焙烧氧化;火试金;金、银含量。

中图分类号: O655.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2021)03-0079-05

Determination of Gold and Silver in Crude Bismuth by Fire Assay for Removing Bismuth with Acetic Acid

HU Zhongqiang, ZHOU Hongding

(Yanggu Xiangguang Copper Co., Ltd., Liaocheng, Shandong 252000, China)

Abstract A gravimetric method for the determination of gold and silver in crude bismuth by bismuth-fire assay was established. The crude bismuth was first roasted oxidation, and then dissolved crude bismuth oxide in acetic acid, filtered to remove bismuth to eliminate the influence of bismuth against fire assay method, after ashing the precipitate, batching and melting at high temperature, the molten metal lead captured the precious metals in the sample to form a lead button. The lead button was ash blown to obtain gold-silver composite particles. The gold was dissolved and separated with nitric acid, and the gold content was determined by the gravimetric method. The method has high accuracy and precision, and the recovery of gold is 99.2%—101% and silver is 98.2%—99.7%. It can satisfy the determination of gold and silver in coarse bismuth well.

Keywords bismuth removal with acetic acid; roasting oxidation; fire assay; gold and silver content

前言

粗铋是铋精炼过程中的中间产物,粗铋中含有铅、银、金、砷、锑、碲等^[1],准确测定粗铋中金、银含量对于指导生产和回收贵金属具有重要意义。高铋

物料中金、银测定一般沿用火试金重量法^[2-3],主要是控制试料中铋的含量,减少铋对火试金的影响,为了减少合粒中铋的残留,消除铋圈对合粒影响,控制样品中铋含量为 0.50 g 为宜^[4-6],对于粗铋来说,称样量太小,不能准确测定样品中金、银含量。实验证

收稿日期:2020-09-04 修回日期:2020-11-10

作者简介:胡忠强,男,助理工程师,主要从事贵金属分析研究。E-mail:597902921@qq.com

引用格式:胡忠强,周宏鼎. 乙酸除铋-火试金法测定粗铋中的金、银含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 79-83.

HU Zhongqiang, ZHOU Hongding. Determination of Gold and Silver in Crude Bismuth by Fire Assay for Removing Bismuth with Acetic Acid[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 79-83.

明可以先把铋焙烧氧化,然后用乙酸除去铋氧化物中的铋^[7-8],再用电试金重量法测定物料中金、银含量^[5]。本方法精密度高,准确度好,可用于粗铋中金、银含量的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

超微量天平(METTLER TOLEDO XP6/25,读数精度 1 μg);超微量天平(METTLER TOLEDO UMX2,读数精度 0.1 μg);试金炉(SX3-150-15,最高加热温度 1 350 $^{\circ}\text{C}$);灰吹炉(SC-15-12,最高加热温度 1 200 $^{\circ}\text{C}$)。试金坩埚,材质为耐火黏土,外型高度 140 mm,顶部外径 95 mm,底部外径 50 mm,容积为 350 mL 左右。镁砂灰皿(105 g,优级);顶部内径 40 mm,深 12 mm,顶部外径 50 mm,底部外径 40 mm,高 35 mm,镁砂灰皿粉末(镁砂灰皿研磨而成),瓷坩埚 30 mL。

无水碳酸钠、硼砂、淀粉,均为工业纯,二氧化硅(分析纯),氧化铅(粉状,主含量大于 99.9%,金银杂质低且分布均匀, $\omega_{\text{Au}} < 0.001 \text{ g/t}$; $\omega_{\text{Ag}} < 0.1 \text{ g/t}$);硝酸(优级纯,不含氯离子);乙酸(分析纯),覆盖剂(碳酸钠:硼砂 = 2:1)。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 铋的焙烧氧化

称取 2 g(精确至 0.000 1 g)样品,置于铺有 5 g 镁砂灰皿粉末并压实成凹型的瓷坩埚中,放在灰吹炉中,缓慢升高到 900 $^{\circ}\text{C}$,并保持 20 min,然后关闭电源打开炉门稍冷,待炉温下降到 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右取出瓷坩埚,冷却至室温。

1.2.2 乙酸除铋

把冷却至室温的瓷坩埚中物料倒出,粉碎成粒度 1~2 mm 的粉末,将该粉末和焙烧用过的瓷坩埚置于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 乙酸(1+1),置于 200 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上加热,待粘到瓷坩埚上的物料溶解完后,用乙酸(1+1)冲洗瓷坩埚内、外杯壁,取出瓷坩埚。然后继续搅拌溶解,等到绝大部分固体物料溶解完毕后,用中速滤纸过滤,沉淀物用乙酸(1+1)冲洗 3 遍,连同擦拭烧杯和玻璃棒的滤纸,一同转移至铺有 10 g 二氧化硅的试金坩埚中,放到试金炉中进行灰化,灰化时,温度由常温逐渐升到 500 $^{\circ}\text{C}$,保温 1 h。

1.2.3 配料熔融

灰化完毕后,将盛有灰化物的黏土坩埚冷至室温;依次加入 20 g 碳酸钠、7 g 硼砂、3.2 g 面粉、100 g

氧化铅,然后将试料搅拌混合均匀;加入约 10 mm 厚的覆盖剂。将坩埚放入预先设定 800 $^{\circ}\text{C}$ 的试金炉内将试金炉温度升至 900 $^{\circ}\text{C}$,熔融约 20 min;将试金炉温度升至 1 100 $^{\circ}\text{C}$,熔融共 30 min,直至熔融物达到平稳状态,保温 10 min;将熔融物倒入铸铁模中,冷却后,熔渣与铅扣分离,将熔渣按顺序放入坩埚中,以备再次回收,保留铅扣去除附着在铅扣上的熔渣,将铅扣锤成立方体,用毛刷清除表面残渣。

1.2.4 灰吹

将铅扣放入已在 900 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉内预热 30 min 的灰皿中,关闭炉门 2~5 min,待铅液表面黑色膜脱去后,立即稍开炉门进行灰吹。观察灰吹过程,在氧化过程中始终保持炉内恒定温度及气流量,直到形成贵金属合粒。当合粒出现闪光后,灰吹即告结束。将灰皿移至炉门口,稍冷后取出。

1.2.5 分金

充分冷却后,用医用止血钳将主量合粒和补正合粒从灰皿中取出,用冰乙酸(1+3)煮沸洗去表面的杂质并灼烧,用超微量天平称重合粒质量,用小锤和钢砧将合粒锤平。锤平的合粒置于陶瓷坩埚中,再将陶瓷坩埚放在电热板上,加入 15~20 mL 热的硝酸(1+7),置于低温电热板上,保持近沸,持续约 50 min,或至反应停止。将坩埚中剩余的液体倾倒入,加入 15~20 mL 热的硝酸(1+1),在高温下加热,保持近沸,持续 30 min,直至金粒变黄。倾泻法弃去上清液,蒸馏水洗涤金粒及杯壁 5 次。低温烘干退火后冷却至室温,用超微量天平称称金粒质量。

1.2.6 补正和空白实验

熔融和灰吹后的熔渣和灰皿收集做补正实验,试剂作空白实验。

1.3 分析结果的计算

试料中金、银的质量分数按下式计算:

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{m_2 + m_4 - m_6}{m_0} \times 10^3$$

$$\omega_{\text{Ag}} = \frac{m_1 + m_5 - m - m_4 - m_5}{m_0} \times 10^3$$

式中: ω_{Au} —金含量, g/t; ω_{Ag} —银含量, g/t; m_0 —样品加权质量, g; m_1 —金银合粒质量, μg ; m_2 —金粒质量, μg ; m_3 —熔渣和灰皿合粒质量, μg ; m_4 —熔渣和灰皿金质量, μg ; m_5 —空白银质量, μg ; m_6 —空白金质量, μg 。

2 结果与讨论

2.1 铋的干扰实验

铋与金、银和铅有很强的亲和力^[9],火试金过程中随

金银进入铅扣,灰吹时直到最后才被氧化,一部分进入灰皿,形成黑色的铋圈,造成金、银的损失,一部分残留在合粒中,影响银的结果。分别采用火试金法和乙酸除铋法,准确称取一定量的金属铋和金、银,进行分析实验。

称取 2 g 精铋,加入 As、Sb、Se 等基体,加入不同质量梯度的金银,进行操作^[10-11],从表 1 可以得出金回收率 94.6%~96.4%,银回收率 104%~107%,

通过以往文献得知在灰吹快结束时一部分铋残留在合粒中^[3],导致银回收率偏高,金随一部分铋渗入灰皿中导致回收率偏低。

表 2 结果为用乙酸除铋火试金法,再进行如表 1 的实验,从表 2 可以看出金加标回收率 99.2%~101%,银加标回收率 98.2%~99.7%,说明已消除铋的干扰,结果准确可靠。

表 1 直接火试金法
Table 1 Direct fire assay

序号	金加入量/ μg	银加入量/ μg	回收金量/ μg	回收银量/ μg	金回收率/%	银回收率/%
1	113	10 761	106.9	11 311	94.6	105
2	130.3	10 683	124.2	11 147	95.3	104
3	442.7	19 644	425.6	20 726	96.1	106
4	554.2	23 440	525.3	25 012	94.8	107
5	1 072.7	41 601	1 027.1	43 987	95.8	101
6	1 149.6	41 553	1 108.3	43 669	96.4	105
7	1 579.3	60 489	1 505.4	63 442	95.3	105
8	1 648.6	60 289	1 585.6	63 313	96.2	105

表 2 乙酸除铋火试金法
Table 2 Bismuth division by acetic acid fire assay

序号	金加入量/ μg	银加入量/ μg	回收金量/ μg	回收银量/ μg	金回收率/%	银回收率/%
1	100.1	10 597	100.6	10 485	101	98.9
2	94.5	10 400	93.8	10 211	99.3	98.2
3	578.1	20 390	578.3	20 090	100	98.5
4	431.6	20 708	429.4	20 629	99.5	99.6
5	1 013.3	40 460	1 010.2	40 078	99.7	99.1
6	1 000.8	40 156	1 003.2	39 789	100	99.1
7	1 441.1	59 520	1 434	59 352	99.5	99.7
8	1 576.4	62 719	1 564	62 102	99.2	99.0

2.2 铋氧化温度的确定

为了配合后面用酸除铋,首先把铋氧化,这样再和酸反应的时候比较容易,用金含量 463.8 g/t,银

含量 20 037 g/t 的粗铋进行铋氧化实验,结果见表 3。从表 3 可知 920 ℃铋氧化已经比较完全,全部可以溶于酸,结果稳定性也较好,因此选择 920 ℃。

表 3 铋氧化温度实验
Table 3 Bismuth oxidation temperature test

焙烧温度/ ℃	时间/ min	铋氧化状态	滤渣内铋残留	测定结果平均值/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)		绝对误差/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)		相对误差/%	
				Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
880	30	瓷坩埚底部粘连较多金属状态铋	大量固体铋没被溶解残留滤渣中	446.5	19 856	-17.3	-181	-3.73	-0.90
900	30	瓷坩埚底部粘连较少金属状态铋	少量固体铋没被溶解残留滤渣中	450.1	19 796	-13.7	-241	-2.95	-1.20
920	30	坩埚底几乎无粘连	几乎全部溶解	463.1	19 983	-0.7	-54	-0.15	-0.27
940	30	坩埚底几乎无粘连	几乎全部溶解	462.9	19 995	-0.9	-42	-0.19	-0.21

2.3 溶解氧化铋用酸的确定

铋氧化过程中,氧化铋进入灰皿粉末吸收,粗铋里面大部分金银留在粉末上方,类似用灰皿灰吹。用硝酸溶解,固体物质很快就溶解了,但金银合粒也被溶解了,所以不能用硝酸溶解。用硫酸溶解,固体

物质和硫酸几乎不反应,所以不能使用硫酸。用盐酸和乙酸可以顺利溶解固体物质,但盐酸也溶解金、银。实验样品金含量 463.8 g/t,银含量 20 037 g/t,得到结果如表 4 所示,从表 4 可知使用乙酸溶解除铋结果准确,所以选用乙酸作为溶解除铋用酸。

表 4 溶解氧化铋用酸选择实验
Table 4 Acid selection test for dissolved
bismuth oxide($n = 5$)

用酸名称	测定结果平均值/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)		绝对误差/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)		相对误差/ %	
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
盐酸	462.2	11 526	-1.6	-8 511	-0.34	-42.48
乙酸	463.7	19 896	-0.1	-141	-0.02	-0.70

2.4 乙酸用量选择实验

实验样品金含量 463.8 g/t, 银含量 20 037 g/t, 进行除铋用酸量的实验, 试验用酸为乙酸(1+1), 结果见表 5, 从结果可以看出 50、100 mL 乙酸用量, 大部分固体物质没被溶解, 大部分铋没被除去, 乙酸用量 200 mL 时, 固体物质基本被溶解, 结果较准确,

可以满足测定要求。在结果准确的情况下选择用量少的, 所以实验选择乙酸用量为 200 mL。

2.5 精密度与准确度实验

称取两份 2.0 g(精确至 0.000 1 g, 金含量 463.8 g/t, 银含量 20 037 g/t)粗铋样品, 分别加 500、1 000 μg 金和 10 000、20 000 μg 银, 按照实验方法氧化、除铋、火法富集, 进行分析, 测得金银含量和加标回收率见表 6。

选取两个粗铋样品, 1[#] 和 3[#] 样品进行实验, 称取 2.000 g 粗铋样品, 按照以上实验方法进行实验, 每个样品做了 6 次平行实验, 结果如表 7 所示, 金相对标准偏差(RSD)为 0.35%~0.87%, 银相对标准偏差(RSD)为 0.76%~0.71%。

表 5 乙酸用量选择
Table 5 Selection of acetic acid dosage

乙酸用量/mL	溶解效果	测定结果平均值/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)		绝对误差/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)		相对误差/%	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
50	大量固体物质没被溶解	447.8	20 189	-16	152	-3.45	0.76
100	大量固体物质没被溶解	450.1	19 675	-13.7	-362	-2.95	-1.81
150	少量固体物质没被溶解	458.1	19 899	-5.7	-138	-1.23	-0.69
200	固体物质基本被溶解	463.9	19 945	0.1	-92	0.02	-0.46
250	固体物质基本被溶解	462.7	19 973	-1.1	-64	-0.24	-0.32

表 6 方法加标回收实验
Table 6 Method recovery test

Au				Ag			
样品中金质量/ μg	加入金质量/ μg	测得金质量/ μg	金回收率/%	样品中银质量/ μg	加入银质量/ μg	测得银质量/ μg	银回收率/%
927.6	507.3	1 429.3	99.6	40 074	10 118	49 705	99.0
927.6	1 008.1	1 930.9	99.8	40 074	19 986	59 549	99.2

表 7 样品分析和精密度实验
Table 7 Sample analysis and precision test

样品	元素	测定值/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)						平均值/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	SD /($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	RSD /%
1 [#] 样品	Au	461.6	463.4	466.3	463.7	462.8	464.9	463.8	1.64	0.35
	Ag	20 033	20 237	20 070	19 808	20 145	19 930	20 037	152.75	0.76
3 [#] 样品	Au	213.9	213.8	209.6	210.1	210.9	211.5	211.6	1.84	0.87
	Ag	15 401	15 465	15 321	15 623	15 529	15 558	15 483	110.12	0.71

3 结论

乙酸除铋-火试金重量法测定粗铋中金、银的含量, 首先把铋氧化, 然后用乙酸溶解过滤除去铋, 消除铋的干扰, 方法适用于测定各种含量的粗铋样品, 此方法操作简便、快速, 方法精密度好, 准确度高, 可满足生产控制和贸易结算的要求, 其他高铋类样品也可参照此方法进行金银测定。

参考文献

[1] 丁伟安, 牛慧贤, 戴永年. 含银粗铋真空精炼[J]. 真空

科学与技术, 1998(2):3-5.

DING Wei'an, NIU Huixian, DAI Yongnian. Vacuum refining of crude bismuth containing silver[J]. Vacuum Science and Technology, 1998(2):3-5.

[2] 黄平. 高铋物料火试金重量法测定金银含量[J]. 湖南有色金属, 2019, 35(5):73-76.

HUANG Ping. Determination of gold and silver content by fire assay gravimetric method with high bismuth materials[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2019, 35(5):73-76.

[3] 王立锋. 火试金法测定铜阳极泥中金银含量的实践与研究[J]. 世界有色金属, 2017(8):220-221.

- WANG Lifeng. Practice and research on determination of gold and silver content in copper anode mud by fire assay method[J]. World Nonferrous Metals, 2017(8): 220-221.
- [4] 王皓莹,袁玉霞,陈殿耿. 火试金法测定铋渣料中高品位金银含量[J]. 矿冶, 2012, 21(3): 100-102.
- WANG Haoying, YUAN Yuxia, CHEN Diangeng. Determination of high-grade gold and silver content in bismuth slag by fire assay[J]. Mining and Metallurgy, 2012, 21(3): 100-102.
- [5] 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 content in copper telluride by acid treatment-fire assay [J]. Chinese of Journal Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(2): 52-56.
- [6] 刘芳美,巫贞祥,吕火秀,等. 火试金法配料过程自动化的探索和应用[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 10-15.
- LIU Fangmei, WU Zhenxiang, LYU Huoxiu, et al. Exploration and application of fire assaying method of batching process automation [J]. Chinese of Journal Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 10-15.
- [7] 龚昌合,黄巍巍. 硫酸焙烧除铋火试金法测定氯氧铋中金银含量[J]. 铜业工程, 2019(3): 59-62.
- GONG Changhe, HUANG Weiwei. Determination of gold and silver content in bismuth oxychloride by sulfuric acid roasting to remove bismuth and fire assay[J]. Copper Industry Engineering, 2019(3): 59-62.
- [8] 吕广颖,武守忠,万双,等. 焙烧除硒-火试金法测定银硒渣中金、银含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 52-55.
- LYU Guangying, WU Shouzhong, WAN Shuang, et al. Determination of gold and silver in silver-selenium slag by roasting to remove selenium-fire assay[J]. Chinese of Journal Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 52-55.
- [9] 成都印钞公司. 现代金银分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006: 226.
- Chengdu Banknote Printing Company. Modern gold and silver analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 226.
- [10] 徐存生. 火试金分析工作实践[J]. 黄金, 1997, 18(9): 53-56.
- XU Cunsheng. The practice of fire assay analysis[J]. Gold, 1997, 18(9): 53-56.
- [11] 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 content in lead smelting slag by fire assay[J]. Chinese of Journal Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 63-66.