

检测分析

引文格式:吴卓葵,陈晓东.火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜铈中金、钯、铂含量[J].中国有色冶金, 2024,53(6):129-137.

WU Zhuokui, CHEN Xiaodong. Determination of gold, palladium and platinum in matte by fire assay enrichment and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(6):129-137.

火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜铈中金、钯、铂含量

吴卓葵,陈晓东

(广东省科学院 工业分析检测中心,广东 广州 510650)

[摘要] 铜铈,也称冰铜,主要成分为 Cu_2S 和 FeS ,能够捕集精矿石中金、钯、铂等贵金属,其中金、钯、铂等的测定意义重大,目前行业标准中缺少铜铈中钯、铂的测定方法。本文在铜铈样品成分分析的基础上,针对铜铈中高铜量和高硫量,优化了火试金富集参数(铜铈样品称取量 10 g、无水碳酸钠加入量 20 g、熔渣硅酸度为 0.75、氧化铅加入量 200 g、硝酸钾加入量 10 g),通过加入 30 mg 纯银作为保护剂可以有效避免铜铈中金、钯、铂等贵金属的损失,创新性采用无水硫酸钠作为覆盖剂,并采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定贵金属合粒溶液中的金、钯、铂含量。结果表明,本方法测定金、钯、铂的相对标准偏差(RSD, $n=11$)分别为 0.46%~3.66%、0.68%~4.68%、3.19%~4.87%;测定金属的加标回收率在 97.9%~105.6%之间。本研究所建立的方法无产生明显的基体效应和谱线干扰,具有较高的准确性和可操作性,可满足企业生产过程中对于铜铈中金、钯、铂的质量控制要求和第三方检测机构的日常分析检测要求。

[关键词] 铜铈;金、钯、铂测定;火试金富集;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);覆盖剂;基体效应;谱线干扰

[中图分类号] TF811;TF801⁺.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0129-09
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.015

铜铈是铜火法熔炼过程中产生的以铜硫化物为主的共熔体,由铜精矿等经配伍后熔炼产生,属于未精炼铜,是提炼粗铜的中间产物和原料。根据不同

冶炼原料的来源,铜铈主要以 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 系为主并熔解少量其他金属硫化物(如 Ni_3S_2 、 Co_3S_2 、 PbS 、 ZnS 等)、贵金属(Au、Ag)、铂族金属、Se、Te、As、Sb、Bi等元素及微量脉石成分的多元系混合物^[1-4]。铜铈作为一种关键原材料,其含有的贵金属成分金、钯、铂在供需双方交易过程中属于重要的计价元素,且企业生产活动当中需要对这部分计价元素进行严格的质量控制。因此对铜铈中贵金属元素金、钯、铂进行准确的分析检测,在满足企业生产过程中的质量控制要求、优化工艺流程的生产需求,及满足国内外贸易双方、第三方实验室检测的实际需求等方面,都具有很好的经济效益和社会效益。

[收稿日期] 2024-06-10 [修订日期] 2024-07-12

[录用日期] 2024-07-14 [出版日期] 2024-12-01

[第一作者] 吴卓葵(1989—),男,工程师,硕士研究生,主要从事金属材料、矿物分析检测及仪器分析方面的研究工作。

[通信作者] 陈晓东(1980—),男,高级工程师,硕士研究生,主要从事金属材料、矿物分析检测及仪器分析方面的研究工作。

[基金项目] 广东省科技专项资金(“大专项+任务清单”)新型电子废弃物中贵金属短流程提取技术研究及应用示范项目(1421969001)。

矿物资源中金、钡、铂含量的测定方法目前主要有火试金重量法^[5-8]、原子吸收光谱法^[9-12]、ICP-AES法^[13-15]等。火试金法在矿物资源贵金属元素分析中具有较强的优势,可以通过大量称取样品将金、钡、铂富集到铅扣当中,即使是对于较低含量的金、钡、铂都能够做到定量富集而避免损失,保证有较好的取样代表性。同时铜铈样品经火试金富集之后,其他贱金属几乎全部进入到熔渣中或在灰吹步骤被灰皿所吸收,不进入贵金属合粒中,因而成分较为简单,有利于后续溶解处理和测定。目前铜铈中金含量的测定主要是按行业标准 YS/T 990.2—2014 火试金重量法进行测定^[5],该方法中分金步骤在测定较低含量金时,对实验人员的操作要求严格;而钡、铂含量的测定并未形成标准分析方法,特别是对铂含量的测定研究较少,主要是由于多数生产工艺流程中所生产的铜铈几乎不含铂,但随着原材料来源的扩展,企业生产的低品位铜铈也会含有一定量的贵金属铂^[4]。实验室常采用原子吸收光谱法进行测定钡和铂的含量,但存在无法满足同时测定的缺点,且由于铂的吸光值较低,需要选择合适的增感剂并严格控制其加入量才能获得最佳的测定结果。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)作为一种高效、准确的分析检测技术,因其具有适用于多种样品形态分析、多元素同时快速测定、较宽的动态线性范围和较低的检出限等优势,在矿物资源、冶金等领域的分析检测得到了更加广泛的应用。

本文通过大量的条件试验,考察火试金富集过程中对于铜铈中金、钡、铂含量测定的影响情况,消除干扰因素,于电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)同时测定金、钡、铂的含量。所建立的方法具有灵敏度高、检测下限低及分析检测快速准确等优点,能够满足企业生产过程中对铜铈中金、钡、铂的质量控制要求和检测机构的日常分析检测要求。

1 试验介绍

1.1 主要仪器设备及参数

ULTIMA-2 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(法国 JY 公司),分析测定选定的仪器工作参数见表 1;试金电炉(最高加热温度为 1 300 ℃)。

表 1 ICP-AES 主要工作参数

Table 1 Main operation parameters of ICP-AES

分析参数	设定值	分析参数	设定值
RF 高频发射功率	1.0 kW	入射狭缝	20 μm
冷却气流量	14 L/min	出射狭缝	15 μm
护套气流量	0.2 L/min	积分时间	3 s
载气流量	0.8 L/min	测定次数	3 次
试液提升量	1.0 mL/min	等离子体观测模式	轴向观测

1.2 试剂材料

除非另有说明,本试验所用试剂均采用分析纯试剂,试验用水为二级水。

试剂包括:无水碳酸钠(工业纯,粉状)、氧化铅(工业纯,粉状, $w_{Au} \leq 0.02$ g/t)、二氧化硅(工业纯,粉状)、无水硫酸钠(工业纯,粉状)、淀粉、硝酸钾、纯银($w_{Ag} \geq 99.99\%$)、盐酸($\rho = 1.19$ g/mL)、硝酸($\rho = 1.42$ g/mL)、盐酸-硝酸混合酸(3 份盐酸加 1 份硝酸,混匀,现配现用)。

金、钡、铂混合标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):1 000 μg/mL;金、钡、铂混合标准溶液:100 μg/mL,试验时用混合标准储备溶液稀释而成,介质为 5% (V/V) 盐酸。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备——火试金富集

1) 配料。本试验样品铜铈的粒度应控制在不大于 0.100 mm 为宜。预先放入 100 ~ 105 ℃ 电热鼓风干燥箱中烘干 1 h,再移入干燥器中冷却至室温备用。称取 10.0 g(精确至 0.000 1 g)样品,放入到配有 20 g 无水碳酸钠、200 g 氧化铅、16 g 二氧化硅、8 g 硼砂、适量硝酸钾的耐火黏土坩埚(约为 500 mL)中,搅拌均匀后,加入约 30 mg 纯银,再均匀覆盖一层约 15 g 的无水硫酸钠。

2) 熔融。将配好料的黏土坩埚置于 900 ~ 950 ℃ 的试金电炉中,关闭炉门,在 20 ~ 30 min 内升温至 1 100 ℃,保温 30 min 后出炉。将黏土坩埚平稳地旋动数次,并在铁板上轻轻敲击几下,小心将熔融物倒入已预热过并涂有深层机油的铸铁模中。冷却后将铅扣与熔渣分离,将铅扣锤成立方体,便于放入灰皿当中。称重,保持铅扣约为 30 ~ 40 g。收集熔渣并保留黏土坩埚。

3) 灰吹。将铅扣放入已在 900 ~ 950 ℃ 试金电炉中预热 30 min 的灰皿中,关闭炉门 1 ~ 2 min,待铅

液表面黑色膜脱去后,稍开炉门控制炉温在 850 ℃,关闭炉门进行灰吹,当合粒出现光辉点时,灰吹即告结束。将灰皿移至炉门口,稍冷后放入灰皿盘中。冷却至室温后,用镊子取出合粒置于 100 mL 烧杯中,保留灰皿。

4) 二次试金补正。将一次试金保留的熔渣和灰皿粉碎后(粒度不大于 0.100 mm),与 20 g 无水碳酸钠、40 g 氧化铅、6 g 二氧化硅、20 g 硼砂、3 g 淀粉、30 mg 纯银置于原黏土坩埚中,搅拌均匀后,再均匀覆盖一层约 15 g 的无水硫酸钠。余下按以上熔融、灰吹步骤进行。

随同样品做空白试验。

1.3.2 样品溶解

用镊子将二次试金的合粒取出,合并放入到 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸,低温加热溶解至淡黄色烟冒尽,使合粒中银完全溶解。加入 15 mL 盐酸,加热溶解至溶液剩余 2~3 mL,取下冷却,根据铜铀样品中金、钨、钼的含量定容至 25 mL 或 100 mL 的容量瓶中,补加适量盐酸保持溶液酸度为 5% (V/V),用水稀释至刻度,混匀,静置至溶液澄清。

1.3.3 标准工作溶液曲线绘制

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 金、钨、钼混合标准溶液,置于一组 100 mL 容量瓶中,依次加入 5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此标准系列溶液中各待测元素相当于样品中的质量浓度分别为 0、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、5.00 μg/mL、10.00 μg/mL。按照试验方法测定标准系列溶液,选择曲线校准方程式类型为线性通过零点,以待测元素的质量浓度(μg/mL)为横坐标,对应的信号强度值为纵坐标,绘制标准工作溶液曲线。对随同空白试验溶液连续进行 11 次测定,计算标准偏差,以 3 倍待测元素的标准偏差计算方法检出限,以 10 倍待测元素的标准偏差计算方法测定下限^[16],结果见表 2。

2 结果与讨论

一般常见的铜铀中具有较高的含铜量和含硫量,以及铋、镍、铁、锡等杂质元素,在进行火试金富集时影响配料阶段中氧化铅的加入量、铅扣的沉降、渣的熔点和硅酸度等,有些杂质元素对火试金法测定铜铀中金、钨、钼的含量有重要影响。本试验选取的 5 个铜铀样品铜含量为 30%~50%,硫含量为

表 2 校准曲线线性方程、线性相关系数、方法检出限和测定下限

Table 2 Calibration curve linear equation, linear correlation coefficient, method detection limit and determination limit

待测元素	线性方程	线性相关系数	检出限/ (μg·mL ⁻¹)	测定下限/ (μg·mL ⁻¹)
Au	y = 4 111.7x - 141.79	0.999 95	0.005 3	0.018
Pd	y = 8 220.4x + 360.39	1.000 00	0.006 2	0.021
Pt	y = 669.19x + 14.422	0.999 99	0.005 2	0.017

20%~40%,铋、镍、铁、锡等其他元素含量均小于 5%。因此本文仅考察铜、硫等元素对试验过程的影响,其他元素由于含量较低不做进一步讨论。

2.1 称样量的选择

选择 1[#]铜铀样品为考察对象,分别称取 5 g、10 g、15 g、20 g 样品,按表 3 所示进行配料,保持熔渣的硅酸度为 0.75,观察火试金富集的情况。由表 3 可知,当称样量为 5 g 和 10 g 时,试样熔融过程中流动性好,反应较为均匀,铅扣沉降完全,与熔渣能够完整分离;当称样量增加到 15 g 和 20 g 时,试样熔融过程中的流动性表现一般甚至较差,铅扣与熔渣的分离程度也不尽如意。这是由于随着称样量的增加,所需要的氧化铅也增加,为保持熔渣的硅酸度不变,所需要加入的二氧化硅量随之加入较多,使得渣的黏度大大增加,影响了流动性,也影响了熔渣与铅扣的分离程度。同时,火试金富集时,配料的总体积应以不超过黏土坩埚三分之二为宜,过多的配料容易在反应过程中发生试样溢出的情况,造成损失;且氧化铅属于有毒有害物质,过量使用会对人体健康造成一定的危害,也不利于环境保护。基于以上原因分析,且受坩埚容量(500 mL)限制,本文选择称样量为 10 g 进行试验,可以达到配料比例最优化的目的,同时保证称样的代表性,满足金、钨、钼高低含量的测定要求。

2.2 无水碳酸钠加入量的考察

无水碳酸钠作为火试金富集过程中一种重要的碱性试剂和脱硫剂,可降低熔渣的熔点,形成低熔点流动性好的熔渣。无水碳酸钠与样品中的二氧化硅等酸性溶剂具有较好的亲和力,起到中和调节的作用;其脱硫性质可以促进金属和硫化物等化合物的氧化反应使这些物质在熔炼过程中完成分解和转

表 3 不同称样量火试金富集时的试验现象

Table 3 Experimental phenomena of enrichment by fire assay with different weights

称样量/g	配料	试样熔融情况	铅扣情况
5	20 g 碳酸钠、100 g 氧化铅、10 g 二氧化硅、5 g 硼砂	熔融流动性好	铅扣与熔渣分离程度好
10	20 g 碳酸钠、200 g 氧化铅、16 g 二氧化硅、10 g 硝酸钾、8 g 硼砂	熔融流动性好	铅扣与熔渣分离程度好
15	20 g 碳酸钠、280 g 氧化铅、21 g 二氧化硅、20 g 硝酸钾、11 g 硼砂	熔融流动性一般	铅扣与熔渣分离程度一般
20	20 g 碳酸钠、380 g 氧化铅、28 g 二氧化硅、30 g 硝酸钾、14 g 硼砂	熔融流动性较差	铅扣与熔渣分离程度较差

化,与二氧化硅结合生成硅酸盐渣。无水碳酸钠分解所产生的二氧化碳气体,能够有效地增加熔融物的流动性,使整个熔体的反应更加均匀、完全,铅扣与熔渣的分离更加彻底,有利于铅扣的自然沉降。根据不同样品的实际情况,无水碳酸钠的加入量一般为称样量的 1~2 倍,本试验考察在保持熔渣硅酸度为 0.75 的条件下,分别调整无水碳酸钠的加入量为 10 g、20 g、30 g 时,对火试金富集熔炼过程中的影

响。结果见表 4。当无水碳酸钠加入量不足时,铜铈样品中的金属氧化物和硫化物反应不完全,造成坩埚中的熔体呈现出黑色,得到的铅扣发黑,灰吹后在灰皿表面上形成黑渣并附着在贵金属合粒上;同时过剩的硫化物会溶解带走样品中的贵金属导致损失。因此,试验选择加入 20 g 无水碳酸钠,可获得满意的火试金富集效果,同时也有利于其他熔剂的调配,避免加入过多熔剂导致坩埚内容物过满。

表 4 无水碳酸钠加入量的考察

Table 4 Investigation of adding amount of sodium carbonate anhydrous

无水碳酸钠加入量/g	熔渣形成情况	铅扣形成情况	灰吹情况
10	流动性较差、熔体发黑	铅扣发黑、较硬	灰皿有黑渣析出,合粒有黑渣附着物
20	流动性好、熔体无明显异常	铅扣光亮柔软	灰皿为正常污绿色,合粒光亮
30	流动性好、熔体无明显异常	铅扣光亮柔软	灰皿为正常污绿色,合粒光亮

2.3 配料熔渣硅酸度的考察

火试金熔炼过程中,为了将样品中难熔的基体成分完全熔融生成流动性良好的熔渣,加入了多种碱性熔剂和酸性熔剂。根据配料方案的不同,熔渣的硅酸度可呈现为酸性熔渣、碱性熔渣和中性熔渣。生成合适硅酸度的熔渣对火试金分析具有关键作用,贵金属捕集是否完全无损失、铅扣形成是否完整

等等都与之相关。选择 1#铜铈样品为考察对象,称取 10 g 样品,按表 5 调整熔剂加入量,配制成不同硅酸度的熔渣,考察硅酸度对火试金熔炼过程的影响。由表 5 可知,当配料熔剂生成的熔渣硅酸度为 0.75 时,对坩埚的腐蚀程度轻微,熔渣与铅扣的分离效果较好,能够获得具有金属光泽性好、无熔渣附着的铅扣。因此,本试验选择硅酸度为 0.75 的熔渣配料比例。

表 5 不同硅酸度对火试金熔炼过程的影响

Table 5 The influence of different silicic acid degree on the melting process of fire assay

硅酸度	配料	坩埚腐蚀情况	铅扣形成情况
0.50	20 g 碳酸钠、200 g 氧化铅、11 g 二氧化硅、10 g 硝酸钾、6 g 硼砂	腐蚀严重	无光泽、附着熔渣较多
0.75	20 g 碳酸钠、200 g 氧化铅、16 g 二氧化硅、10 g 硝酸钾、8 g 硼砂	腐蚀轻微	光亮、无熔渣附着
1.00	20 g 碳酸钠、200 g 氧化铅、21 g 二氧化硅、10 g 硝酸钾、11 g 硼砂	腐蚀较小	发黑,附着熔渣较多
1.25	20 g 碳酸钠、200 g 氧化铅、27 g 二氧化硅、10 g 硝酸钾、14 g 硼砂	腐蚀轻微	发黑,附着熔渣较多
1.50	20 g 碳酸钠、200 g 氧化铅、32 g 二氧化硅、10 g 硝酸钾、16 g 硼砂	坩埚腐蚀较大	发黑,附着熔渣较多

2.4 铜含量对氧化铅加入量的影响

铜铈主要以 Cu₂S-FeS 系为主,铜是最主要的

基体成分。样品中的铜在火试金熔炼过程中极易进入铅扣中,当铅扣中铜含量达到一定量时,灰吹无法

进行,最终在灰皿上形成一块氧化铜颗粒。为使铜能够排出形成熔渣,需要根据铜含量加入氧化铅来阻止氧化铜的还原,促使氧化铜溶于氧化铅当中随之排入熔渣。根据经验,氧化铅的加入量应不少于铜含量的 40 倍,即每除去 1 g 样品中的铜需要 40 g 氧化铅。试验以 1[#]铜铀样品为考察对象,通过调整配料熔剂的加入比例,保持熔渣硅酸度为 0.75 不变,考察不同氧化铅的加入量对铅扣形成和灰吹过程的影响。结果见表 6。

表 6 氧化铅加入量的考察

Table 6 Investigation of adding amount of lead oxide

氧化铅加入量/g	铅扣形成情况	灰吹情况
80	铅扣发黑、发硬、附着大量熔渣	无法灰吹,合粒被氧化铜包裹
100	铅扣光泽度一般,附着少量熔渣	可以灰吹,合粒表面有少量氧化铜
150	铅扣光泽度较好,无熔渣附着	可以灰吹,合粒表面有少量氧化铜
200	铅扣光亮、干净,无熔渣附着	可以灰吹,合粒光亮
240	铅扣光亮、干净,无熔渣附着	可以灰吹,合粒光亮

由表 6 可知,当氧化铅的加入量仅 80 g 时,铜铀中的铜无法全部排入熔渣中,导致铅扣发黑发硬,与熔渣不能完全分离,此时灰吹也无法进行;当氧化铅加入量增加至 100 g 以上时,铅扣的形成趋势逐渐改善,铅扣与熔渣分离较好,光泽度整体较为满意。当氧化铅加入量为 200 g 时,熔炼时样品中的铜基本形成氧化铜溶于氧化铅排入熔渣中,残留在铅扣中的少量铜在灰吹后被灰皿所吸收,得到的贵金属合粒较为光亮完整。因此,从氧化铅合理使用量、检测成本等方面考虑,选择加入 200 g 氧化铅满足火试金富集的要求,同时减少相应熔剂的加入量,保证熔炼过程中熔渣不发生溢出。

2.5 硫含量对硝酸钾加入量的影响

铜铀中的含硫量通常是比较高的,多以硫化物的形式存在。S²⁻ 具有很强的还原能力,在不额外加入淀粉作为还原剂的情况下就能够将氧化铅还原为单质铅形成铅扣,将铜铀中的金、钨、钼等贵金属捕集在铅扣当中。根据经验,1 g 硫大约能够还原出 20 g 铅,当铜铀样品中的硫含量过大时,所形成的铅

扣质量就会非常大。一般而言,铅扣的质量应当控制在 30 ~ 40 g 左右为宜,铅扣太小容易造成贵金属没有富集完全而造成损失;铅扣过大,说明具有排杂能力的氧化铅过多被还原,导致排杂能力下降,样品本身的杂质在铅扣当中相对增多,所得铅扣容易发黑发硬,且需要进行切割才能放置在灰皿上进行灰吹,灰吹时间亦随之变长。因此,根据不同铜铀样品中的含硫量,选择加入一定量具有氧化力的硝酸钾来抵消 S²⁻ 的还原力。

1)测定法确定硝酸钾用量。通常可依据 1 g 硝酸钾大约能够氧化 4 g 氧化铅的经验值来确定硝酸钾的加入量。

2)计算法确定硝酸钾用量。称取 10 g 样品、20 g 无水碳酸钠、200 g 氧化铅、16 g 二氧化硅、8 g 硼砂,按 1.3.1 步骤操作获得铅扣并称重,按式(1)计算试料的还原力。

$$F=\frac{m_1}{m_2}$$

(1)

式中: F 为样品的还原力; m_1 为铅扣质量, g; m_2 为样品质量, g。

以 1[#]铜铀样品(S:40%)为考察对象,按以上两种方法进行试验和计算,结果见表 7。由表 7 结果可知,两种方法得到的硝酸钾用量基本一致,均可作为硝酸钾加入量的选择方式。

表 7 硝酸钾加入量的考察

Table 7 Study on the amount of potassium nitrate added

还原力确定方式	铅扣质量/g	硝酸钾加入量/g
测定法	86	11.5
计算法	80	10

2.6 覆盖剂的选择

覆盖剂主要起到两个方面的作用,一是隔绝物料与空气的接触,避免发生反应;二是防止物料因为高温熔炼而出现迸溅,减少贵金属的损失。通常覆盖剂大多选择硼砂-碳酸钠混合熔剂或氯化钠。火试金富集时根据样品的实际情况已选择了最优的硅酸度,确定了所加入的硼砂用量,如果选用硼砂-碳酸钠作为覆盖剂,需要通过计算调整两者的比例,避免因为此覆盖剂的加入而改变原有的硅酸度;氯化钠因其价廉且几乎不进入熔融体中而广泛使用,但缺点是在出炉时会有大量的有毒气体氯化铅冒出,

不仅污染环境也会损害实验人员的身体健康。本试验为避免传统覆盖剂所带来的负面影响,通过考察发现,无水硫酸钠的熔点较高,可以在高温条件下保持稳定,能够在熔融过程中形成一个稳定的覆盖层,有效隔绝熔融物与空气的接触,防止金属氧化和挥发,提高富集效率。本试验结果表明,通过在黏土坩埚物料表面均匀覆盖一层约 15 g 的无水硫酸钠,即可在高温条件下在液态熔融物的表面形成一层保护层,确保火试金富集过程的顺利进行,与传统覆盖剂相比具有更好的选择优势。

2.7 氯化银基体的影响

火试金富集的优势在于可以定量将样品中的贵金属捕集在铅扣中,而其他贱金属等杂质则基本排入到熔渣里,因此贵金属合粒经王水溶解后,主要以

形成的氯化银基体为主。溶液中的氯化银沉淀具有一定的吸附作用,本试验考察当溶液中存在氯化银沉淀时,对于电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定金、钯、铂含量影响情况。分别称取 30 mg、50 mg 纯银于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸,加热待银溶解完全后,取下稍冷,加入相当于待测溶液中含金、钯、铂各 0.10 μg/mL 的标准溶液,其余按 1.3.2 样品溶解步骤进行。采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定溶液中金、钯、铂的含量,结果见表 8。由表 8 结果可知,当待测溶液存在一定量的氯化银沉淀时,对于金、钯、铂含量的测定基本没有影响,回收率均在 96.0% 以上。试验选择加入约 30 mg 纯银,灰吹后纯银的回收率在 98% 以上,满足火试金富集过程中对铜铈中金、钯、铂的保护。

表 8 氯化银沉淀对试验的影响

Table 8 Effect of silver chloride precipitation on experiment

纯银加入量/mg	Au		Pd		Pt	
	测得浓度/(μg·mL ⁻¹)	回收率/%	测得浓度/(μg·mL ⁻¹)	回收率/%	测得浓度/(μg·mL ⁻¹)	回收率/%
30	0.098	98.0	0.101	101.0	0.098	98.0
50	0.096	96.0	0.099	99.0	0.097	97.0

2.8 分析谱线的选择

根据仪器所给出的金、钯、铂三个元素的参考分析谱线,按照符合背景信号低、光谱干扰小、相对灵敏度和强度值高等原则进行选择。由于铜铈样品经火试金富集后,杂质元素基本排入熔渣中,仅样品中的贵金属被捕集后形成合粒,因此待测溶液成分简单,且 ICP-AES 本身具有较高的分辨率,几乎不存在相近分析谱线的重叠干扰。本试验分别选择 Au 267.595 nm、Pd 340.458 nm、Pt 214.423 nm 进行测定,所测得的数据结果准确度高,稳定性好,能够满足铜铈中金、钯、铂含量同时测定的要求。

2.9 方法精密度试验

按照试验方法,对 1[#]~5[#]共 5 个铜铈样品进行方法精密度试验,平行测定各 11 次,所得到的数据结果见表 9。结果表明,以火试金富集铜铈中金、钯、铂等贵金属,再采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定各待测元素的含量,可以获得较高的稳定性和准确性,平行性良好。

2.10 加标回收率试验

本试验通过计算加标回收率来验证方法的准确

度。选取 5[#]铜铈样品为试验对象,加入与该样品金、钯、铂含量相近的纯金、纯钯、纯铂,按照试验方法测定各待测元素的含量并计算加标回收率,结果见表 10。

由表 10 可知,试验选取的 5[#]铜铈样品的加标回收率在 97.9%~105.6% 范围内,表明所建立的分析检测方法准确、可靠,可满足铜铈中贵金属金、钯、铂同时测定的分析检测要求。

3 结论

针对目前行业标准中缺少铜铈中钯、铂的测定方法,本文在铜铈样品成分分析的基础上,优化火试金分析方法,并采用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铜铈中金、钯、铂,得到以下主要结论。

1)采用无水硫酸钠作为覆盖剂。通常覆盖剂大多选择硼砂-碳酸钠混合熔剂或氯化钠,如果选用硼砂-碳酸钠作为覆盖剂,需要通过计算调整两者的比例,避免因为覆盖剂的加入而改变原有的硅酸度;选择氯化钠作为覆盖剂则会在熔炼出炉时冒出有毒气体氯化铅。本试验根据无水硫酸钠高温条件下性能稳定的特点,创新性选择其作为覆盖剂。

表 9 方法精密度试验结果($n = 11$)
Table 9 Precisions of the method($n = 11$)

样品编号	元素	测定值/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	平均值/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	RSD/%
1 [#]	Au	0.81、0.77、0.83、0.80、0.79、0.85、0.75、0.81、0.83、0.78、0.82	0.80	3.66
	Pd	0.75、0.77、0.69、0.71、0.68、0.76、0.73、0.78、0.70、0.71、0.75	0.73	4.68
	Pt	<0.01	/	/
2 [#]	Au	4.56、4.49、4.53、4.51、4.40、4.55、4.38、4.60、4.62、4.47、4.57	4.52	1.70
	Pd	3.51、3.53、3.49、3.50、3.45、3.38、3.55、3.47、3.61、3.49、3.54	3.50	1.69
	Pt	<0.01	/	/
3 [#]	Au	7.67、7.58、7.70、7.67、7.73、7.49、7.60、7.59、7.71、7.65、7.77	7.65	1.05
	Pd	20.32、20.71、20.36、20.55、20.61、20.77、20.59、20.45、20.62、20.57、20.66	20.56	0.68
	Pt	0.31、0.28、0.30、0.29、0.30、0.32、0.29、0.31、0.30、0.29、0.33	0.30	4.87
4 [#]	Au	17.27、16.90、17.14、16.97、17.23、17.15、17.17、16.93、17.05、17.11、17.31	17.11	0.80
	Pd	6.66、6.79、6.57、6.76、6.61、6.50、6.49、6.73、6.54、6.69、6.55	6.63	1.60
	Pt	0.42、0.40、0.45、0.41、0.44、0.39、0.40、0.41、0.39、0.42、0.43	0.41	4.75
5 [#]	Au	55.54、54.92、55.60、55.02、55.33、54.98、55.18、54.89、55.25、55.39、55.45	55.23	0.46
	Pd	11.18、11.12、11.20、11.44、11.32、11.50、11.37、11.51、11.41、11.37、11.25	11.33	1.16
	Pt	3.34、3.39、3.40、3.52、3.69、3.51、3.59、3.61、3.46、3.37、3.54	3.49	3.19

表 10 加标回收率试验结果

Table 10 Experimental results of recovery rate with added standard

元素	测定值/ ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	本底值/ mg	加标量/ mg	测定总值/ mg	回收率/ %
Au	55.33	0.553	0.512	1.054	97.9
Pd	11.21	0.112	0.107	0.225	105.6
Pt	3.54	0.035	0.033	0.069	103.0

2)加入 30 mg 纯银作为保护剂可以有效避免铜铈中金、钯、铂等贵金属的损失,灰吹后纯银的回收率达到 98% 以上,且溶液所形成的氯化银沉淀未对试验结果产生明显的基体效应影响。

3)优化后的火试金分析条件为铜铈样品称取量 10 g、无水碳酸钠加入量 20 g、熔渣硅酸度为 0.75、氧化铅加入量 200 g、硝酸钾加入量 10 g。

4)采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)同时测定贵金属富集后的样品中金、钯、铂含量,分析谱线选择 Au 267.595 nm、Pd 340.458 nm、Pt 214.423 nm 进行测定。相对标准偏差(RSD, $n = 11$)分别为 0.46% ~ 3.66%、0.68% ~ 4.68%、3.19% ~ 4.87%;金、钯、铂的加标回收率在 97.9% ~ 105.6% 之间,可满足铜铈中金、钯、铂等贵

金属元素的检测需求。

5)该方法相较于重量法测金试验操作步骤更为简便,弥补了原子吸收光谱法测定铂的缺陷性和无法多元素同时测定的问题,测定时无明显的基体效应和谐线干扰,大大提高了分析检测效率,满足企业对于不同原材料所生产的铜铈中金、钯、铂含量的测定需求。

[参考文献]

[1] 余志山,叶有明,曾军,等. 氯化浸出处理冰铜渣的试验研究[J]. 山东化工,2023,52(15): 37-40.
YU Zhishan, YE Youming, ZENG Jun, et al. Experimental study of chlorinated leaching of matte-slag[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(15): 37-40.

[2] 胡玉龙,王旭,张兆雄,等. 铜冶炼转炉渣缓冷过程生产实践[J]. 云南冶金, 2023, 52(5): 91-95.
HU Yulong, WANG Xu, ZHANG Zhaoxiong, et al. Production practice of slow cooling process on converter slag in copper smelting[J]. Yunnan Metallurgy, 2023, 52(5): 91-95.

[3] 侯堪文. 冰铜阳极溶出机理及电解工艺研究[D]. 昆明理工大学, 2023.
HOU Kanwen. Study on anode dissolving mechanism and electrolysis process of matte[D]. Kunming University of Science and Technology, 2023.

[4] 李奖,邢振兴. 多功能转炉吹炼低品位冰铜生产工艺与实践[J]. 世界有色金属, 2023 (2): 5-7.
LI Jiang, XING Zhenxing. Production technology and practice of

- low-grade copper matte blew by multi-functional converter [J]. World Nonferrous Metals, 2023(2): 5–7.
- [5] 冰铜化学分析方法 第2部分: 金量和银量的测定 原子吸收光谱法和火试金法: YS/T 990.2—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- Methods for chemical of copper matte—Part 2: Determination of gold and silver contents—Atomic absorption spectrometry and fire assay method: YS/T 990.2—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [6] 何炼, 肖刚. 火试金富集-重量法测定冰铜中金[J]. 冶金分析, 2013, 33(3): 69–72.
- HE Lian, XIAO Gang. Determination of gold in matte by fire assaying enrichment-gravimetric method [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(3): 69–72.
- [7] 林英玲. 铅试金重量法测定铜精矿中金和银[J]. 冶金分析, 2017, 37(12): 59–64.
- LIN Yingling. Determination of gold and silver in copper concentrate by lead fire assaying gravimetric method [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(12): 59–64.
- [8] 刘金东, 张雨, 姜莹, 等. 火试金重量法测定铅冰铜中的金和银[J]. 化学计量, 2023, 32(4): 40–43.
- LIU Jindong, ZHANG Yu, JIANG Ying, et al. Determination of gold and silver in lead matte by fire test gold gravimetric method [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2023, 32(4): 40–43.
- [9] 郭晓瑞, 樊蕾, 王甜甜, 等. 锑试金-微波消解-高分辨率连续光源火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金[J]. 冶金分析, 2022, 42(12): 45–51.
- GUO Xiaorui, FAN Lei, WANG Tiantian, et al. Determination of gold in gold ore by high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry combined with antimony fire assay and microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(12): 45–51.
- [10] 倪文山, 孟亚兰, 姚明星, 等. 铅试金富集-塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定矿石样品中铅铂铋[J]. 冶金分析, 2010, 30(3): 23–26.
- NI Wenshan, MENG Yalan, YAO Mingxing, et al. Determination of platinum, palladium, rhodium and iridium in mineral samples by zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry after the preconcentration with lead fire assaying [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(3): 23–26.
- [11] 羊波, 杨新周, 李银科, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定矿石中铂、钯、铑、铱[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(5): 583–586.
- YANG Bo, YANG Xinzhou, LI Yinke, et al. GFAAS Determination of platinum palladium, rhodium and iridium in ores[J]. PTCA (PART B: CHEM. ANAL.), 2012, 48(5): 583–586.
- [12] 何涛, 王鹏, 门倩妮, 等. 活性炭动态富集-火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金的影响因素探讨[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 429–435.
- HE Tao, WANG Peng, MEN Qianni, et al. Discussion on influencing factors of determination of gold in gold ore by flame atomic absorption spectrometry with dynamic enrichment of activated carbon [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 429–435.
- [13] 喻生洁, 杨红玉, 吕庆成, 等. 火试金富集在电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍矿石中金铂钯中的应用[J]. 冶金分析, 2024, 44(2): 55–59.
- YU Shengjie, YANG Hongyu, LÜ Qingcheng, et al. Application of fire assay enrichment in determination of gold, platinum and palladium in nickel ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2024, 44(2): 55–59.
- [14] 刘秋波, 李华昌, 姜求韬. 铅试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定冰铜中金、银、钯[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 894–898.
- LIU Qiubo, LI Huachang, JIANG Qiutao. Determination of gold, silver and palladium in matte by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with lead assay enrichment [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 894–898.
- [15] 史博洋, 刘宇, 王皓莹, 等. 湿法预处理-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定低冰镍的金、银、铂、钯含量[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(12): 41–44.
- SHI Boyang, LIU Yu, WANG Haoqing, et al. Determination of gold, silver, platinum, and palladium content in low-nickel matte by wet pretreatment-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023, 41(12): 41–44.
- [16] 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Comformity assessment—Guidance on validation and verification of chemical analytical methods: GB/T 27417—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

Determination of gold, palladium and platinum in matte by fire assay enrichment and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

WU Zhuokui, CHEN Xiaodong

(Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Copper matte, also known as matte, mainly composed of Cu_2S and FeS , can trap gold, palladium,

platinum and other precious metals in refined ore, of which the determination of gold, palladium, platinum and so on is of great significance, the current industry standard lacks the determination method of palladium and platinum in copper matte. In this paper, based on the composition analysis of copper matte samples, the enrichment parameters of copper matte samples were optimized for high copper content and high sulfur content (copper matte sample weighing 10 g, anhydrous sodium carbonate content 20 g, slag silicate content 0.75, lead oxide content 200 g, potassium nitrate content 10 g). By adding 30 mg pure silver as a protective agent, the loss of gold, palladium, platinum and other precious metals in copper matte can be effectively avoided. Anhydrous sodium sulfate is innovatively used as a covering agent, and the content of gold, palladium and platinum in noble metal composite solution is simultaneously determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results showed that the relative standard deviations (RSD, $n = 11$) of gold, palladium and platinum were 0.46% ~ 3.66%, 0.68% ~ 4.68% and 3.19% ~ 4.87%, respectively. The recoveries of metal were 97.9% ~ 105.6%. The method established in this research has high accuracy and operability without obvious matrix effect and spectral line interference, and can meet the quality control requirements of gold, palladium and platinum in copper matte production and the daily analysis and testing requirements of third-party testing institutions.

Key words: copper matte; determination of gold, palladium and platinum; fire assay enrichment; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); covering agent; matrix effect; spectral line interference

长沙有色院创新开发尾矿中有价资源循环利用技术

如今,资源与环境问题日益凸显,尾矿资源二次利用技术正成为引领资源可持续发展的重要力量。尾矿中往往蕴含着丰富的有价金属和矿物,通过尾矿资源综合回收利用技术,可以大幅减少尾矿的堆存量,降低土地占用和环境污染风险,不让尾矿成为生态的负担,而将其转化为可持续发展的动力。

10 余年来,我国尾矿资源绿色利用技术取得了突飞猛进的发展。作为有色金属行业技术进步的引领者,长沙有色冶金设计研究院有限公司针对当前矿山低品位有用金属回收难、废渣废石堆场占地大、存在安全风险等问题,采用重选、磁选、X 射线分选等选矿技术,回收低品位有用金属,提高有用金属回收率;组合使用浮选、磁选、重选、光电选等多种分选工艺,使原矿 100% 产品化,实现选矿厂无尾化、绿色生产;对于原矿不能 100% 产品化的地采矿山,则利用选矿尾矿进行井下充填,做到无尾矿外排,减小或消除尾矿库;采用“破碎+整形+洗砂”的工艺,利用废石生产建筑用砂石骨料,减少废石堆存占地。长沙有色院在核心技术上大胆创新,不断突破技术壁垒,通过这些技术应用,做到资源综合利用,实现选矿厂无尾化、绿色生产,创造良好的经济效益和社会效益,先后荣获部级科学技术奖二等奖、部级优秀工程设计奖二等奖等。

(资料来源:中国有色金属报)