

氧化焙烧—铅试金—电感耦合等离子体原子发射光谱法
测定粗硒中金银铂钯

黄雅娟^{1,2}, 刘芳美^{1,2*}, 陈兴发^{1,2}, 甘 聪^{1,2}, 钟坚海³

(1. 紫金铜业有限公司; 2. 福建省铜绿色生产及伴生资源综合利用重点实验室; 3. 厦门海关技术中心)

摘要:为准确、快速测定粗硒中金、银、铂、钯的含量,建立了氧化焙烧除硒、铅试金法结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗硒中金、银、铂、钯的方法。实验采用二氧化硅铺底,阶段升温至 600 ℃,焙烧时间 2 h,除硒效果较好,且不会造成金、银、铂、钯的损失;当试样量为 10.0 g,试金硅酸度为 1.0 时,熔渣流动性良好,能够得到光滑圆润的贵金属合粒,经硝酸溶解后以盐酸沉淀分离银;选择 Pt 265.945 nm, Pd 340.458 nm 作为测定谱线进行电感耦合等离子体原子发射光谱法测定,铂和钯校准曲线的线性相关系数均大于 0.999,检出限分别为 0.002 0 mg/L 和 0.001 8 mg/L,测定下限分别为 0.006 7 mg/L 和 0.006 1 mg/L。本方法测定结果的相对标准偏差 ($RSD, n=7$) 为 0.47 % ~ 5.9 %,加标回收率为 97.3 % ~ 103.0 %,准确度和精密度满足生产控制要求。

关键词:氧化焙烧;粗硒;铅试金;电感耦合等离子体原子发射光谱法;金;银;铂;钯

中图分类号:TD926.3

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)03-0094-04

doi:10.11792/hj20240319

引 言

粗硒是铜阳极泥提取金、银、铂、钯等贵金属的副产品,通过吸收铜阳极泥处理过程中生成烟气中的二氧化硒形成亚硒酸,其经还原生成沉淀,之后过滤、烘干得到^[1]。粗硒含硒 70 % ~ 99 %,且含有金、银及微量铂、钯。准确快速测定粗硒中金、银、铂、钯含量,对硒的提纯及金、银、铂、钯综合回收与利用具有十分重要的意义。目前,已有粗硒化学分析的国家标准^[2-3],虽然可以准确测定粗硒中金、银含量,但金、银需逐一测定,且缺乏铂、钯的标准检测方法,不能为铜冶炼企业生产工艺提供有效数据支撑。

对于较低含量金、银、铂、钯的测定分析,分离和富集极其重要。铅试金法富集具有取样量大,通过熔炼、灰吹能将试样中少量金、银、铂、钯富集到贵金属合粒中,成分简单且损失小等特点。铅试金法结合电

感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]测定贵金属含量具有准确度高、可同时测定多种元素等特点,应用广泛。本研究通过一系列条件实验,建立了氧化焙烧—铅试金—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗硒中金、银、铂、钯的方法,有效提高了检测效率,且方法用于实际试样的分析结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

iCAP7400 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电公司),其工作参数见表 1;XP2U 微量天平(感量 0.000 1 mg);XS204 微量天平(感量 0.000 1 g);试金炉,最高加热温度 1 350 ℃;镁砂灰皿,高 30 mm,上部内径 35 mm,下部外径 40 mm,深 15 mm;瓷方舟,长 120 mm,宽 65 mm,高 20 mm;温控式电热板(最高温度 250 ℃)。

表 1 ICP-AES 工作参数
Table 1 Working parameters of the ICP-AES

RF 功率/W	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	雾化气流量/(L·min ⁻¹)	泵速/(r·min ⁻¹)	积分时间/s	观察方式	观测距离/mm
1 150	0.50	0.60	50	2.0	轴向	15.0

收稿日期:2023-12-03; 修回日期:2024-01-12

基金项目:福建省科技计划项目(2021I0032)

作者简介:黄雅娟(1999—),女,助理工程师,从事矿石与矿物、有色金属的分析检测与研究工作;E-mail:18959009867@163.com

* 通信作者:刘芳美(1992—),女,工程师,硕士,研究方向为实验室管理,矿石与矿物、贵金属与合金、水质分析方法应用与开发;E-mail:liufangmei2014@163.com

硝酸(优级纯);冰乙酸(分析纯);王水(工业纯);碳酸钠(工业纯);氧化铅(工业纯);硼砂(工业纯);淀粉(分析纯);覆盖剂:碳酸钠与硼砂按质量比 2:1 混合。

金、银、铂、钯、碲、铅、铋单元素标准储备溶液: 1 000 μg/mL。

金、银、铂、钯、碲、铅、铋混合标准溶液系列:质量浓度均为 0,0.20,0.50,1.00,2.00,5.00 μg/mL,由

表 2 粗硒中各元素分析结果

Table 2 Analysis results of various elements in crude selenium

元素	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Pt ¹⁾	Pd ¹⁾	Cu	Bi	Se	Te	As
w/%	0.5 ~ 60	30 ~ 9 000	1 ~ 500	1 ~ 500	0.1 ~ 1	0.1 ~ 1	70 ~ 99	0.05 ~ 5	0.01 ~ 0.3

注:1)w/(g·t⁻¹)。

1.3 实验方法

1.3.1 焙烧除硒

准确称取 10.0 g 试样放于 10 g 二氧化硅铺底的瓷方舟中,将瓷方舟置于马弗炉内,从低温开始焙烧,炉门不完全关闭,保持炉内与外界空气流通,温度升至 250 ℃保温 1 h,再升至 600 ℃保温 1 h,待马弗炉温度降至 100 ℃后取出瓷方舟,冷却。

1.3.2 铅试金熔炼、灰吹

试金坩埚内加入碳酸钠 30 g、氧化铅 100 g、硼砂 10 g、淀粉 3.0 g,将瓷方舟内试样连同二氧化硅转移至坩埚内,混匀,覆盖厚约 10 mm 的覆盖剂,同时做空白实验。将坩埚置于 930 ℃试金炉中,保温 15 min,之后在 30 min 内升温至 1 130 ℃,保温 10 min 出炉,冷却后取出铅扣。将铅扣放入已在 920 ℃试金炉中预热 30 min 的灰皿中灰吹,待合粒出现光辉点,取出,置于 30 mL 瓷坩埚中,用冰乙酸(1+4)煮沸洗净,烘干水分,冷却后称量。将合粒锤成薄片,于 750 ℃高温炉退火 5 min。

1.3.3 分金

将已退火的合粒薄片置于 30 mL 瓷坩埚中,加入 20 mL 温热硝酸(1+7),在水浴锅上加热 30 min,控制温度 50 ℃~60 ℃,将瓷坩埚内剩余酸液收集至 100 mL 烧杯中,用热水洗涤 2~3 次瓷坩埚;向瓷坩埚中加入 25 mL 热硝酸(1+1),于沸水浴保持 30 min,将坩埚内剩余酸液收集至 100 mL 烧杯,再用热水洗涤坩埚及金粒 3 次以上,将分金液和洗涤液合并保留。金粒烘干,冷却至室温后称量。

1.3.4 合粒与金粒校正测定

1)分金液和金粒的处理。①将盛有分金液的烧杯置于电热板上,从低温开始加热至剩余体积约 10 mL,取下稍冷,加入 10 mL 盐酸,加热微沸,蒸至体积约 10 mL,取下稍冷,加入 2.5 mL 王水于电热板上煮沸,冷却至室温,将溶液与沉淀转移至 25 mL 容

金、银、铂、钯、碲、铅、铋单元素标准储备溶液逐级稀释所得,介质为 10 % 王水。

1.2 试样

实验使用的粗硒来自紫金铜业有限公司,试样粒度不大于 0.098 mm,且在 100 ℃~105 ℃烘干 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。粗硒中各元素分析结果见表 2。

量瓶中。②将金粒置于 30 mL 瓷坩埚中,加入约 5 mL 王水(1+1),低温加热至金粒全部溶解,待赶尽氮氧化物后,取下,冷却,溶液转移至 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,静置,待测。

2)测定与计算。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪最佳工作条件下,测定分金溶液中残留的金、钯、铂、碲、铅、铋各元素的发射强度,金粒溶解液中微量铂、钯、银元素的发射强度。从工作曲线上查出各元素相应的质量浓度,检测元素浓度超过曲线点应进行稀释再检测。计算出分金液中杂质质量、金质量和金粒中杂质质量,粗硒中金、银、铂、钯计算公式为:

$$w(\text{Au}) = \frac{m_2 + m_5 - m_6 - m_7}{m} \tag{1}$$

$$w(\text{Ag}) = \frac{m_1 - m_2 - m_3 - m_4}{m} \tag{2}$$

$$w(\text{Pt}) = \frac{\rho_2 V_1 + \rho_3 V_2}{m} \tag{3}$$

$$w(\text{Pd}) = \frac{\rho_4 V_1 + \rho_5 V_2}{m} \tag{4}$$

式中:w(Au)为粗硒中金质量分数(g/t);m为试样质量(g);m₂为金粒质量(μg);m₅为分金液中金质量(mg);m₆为金粒中杂质质量(mg);m₇为氧化铅中金质量(mg);w(Ag)为粗硒中银质量分数(g/t);m₁为贵金属合粒质量(μg);m₃为氧化铅中银质量(mg);m₄为分金液中杂质质量(mg);w(Pt)为粗硒中铂质量分数(g/t);ρ₂为分金液中铂质量浓度(μg/mL);V₁为分金液定容体积(mL);ρ₃为金粒溶解液中铂质量浓度(μg/mL);V₂为金粒溶解液定容体积(mL);w(Pd)为粗硒中钯质量分数(g/t);ρ₄为分金液中钯质量浓度(μg/mL);ρ₅为金粒溶解液中钯质量浓度(μg/mL)。

2 结果与讨论

2.1 硒的干扰及消除

在铅试金过程中,除金、银、铂、钯等贵金属进入

铅扣外,硒由于与金、银亲和力较强且易被铅还原,也会进入铅扣中。当试样中硒质量达 1.0 g 时,在焙炼、灰吹过程中金、银、铂、钯有明显损失;当硒质量达 5.0 g 时,灰吹不能形成贵金属合粒。粗硒中硒质量分数为 70 % ~ 99 % 时,硒对测定过程产生的干扰不容忽视。

目前,消除硒干扰的方法有硫酸挥发除硒^[6](湿法)和氧化焙烧除硒^[7](火法),但湿法前处理耗时长、操作繁琐,不利于试样批量检测。硒可氧化成二氧化硒挥发除去,龚昌合等^[7]采用二氧化硅铺底,氧化焙烧除去粗硒中硒。考虑到称取 10.0 g 粗硒于试金坩埚中焙烧时,粉末状试样容易残留在坩埚内壁的孔隙中,且试样堆积在坩埚底部,与空气的接触面积小,焙烧时间长,除硒效果较差。因此,实验采用瓷方舟,二氧化硅铺底,试样均匀铺在二氧化硅上进行焙烧。

二氧化硒升华温度为 315 ℃,焙烧温度必须超过升华点,但硒的沸点为 684 ℃,当焙烧温度高于沸点时,硒沸腾并可能携带部分金、银挥发,导致金、银测定结果偏低。因此,实验选取含硒 82.56 % 的试样,通过称量焙烧前后的试样质量计算挥发率,探究焙烧温度和焙烧时间对测定结果的影响,结果见表 3。由表 3 可知:控制焙烧温度为 600 ℃ ~ 650 ℃,焙烧时间 2 h 时,硒残留量少,且金、银、铂、钯损失较小。为避免焙烧时反应剧烈,实验采用从低温开始焙烧,升温至 250 ℃ 后保温 1 h,再升温至 600 ℃ 保温 1 h,除硒效果满意。

2.2 试样量及配料方案

粗硒中碳、硫等还原性物质含量很低,且经过焙烧

表 3 粗硒氧化焙烧实验结果

Table 3 Test results of crude selenium oxidation roasting						
焙烧温度/ ℃	焙烧时间/ h	挥发率/ %	损失率/%			
			Au	Ag	Pt	Pd
350	6	41.81	—	—	—	—
400	6	54.33	3.78	3.87	3.39	3.41
450	4	73.70	1.68	3.04	1.55	1.29
500	4	83.22	0.91	2.58	0.82	0.90
550	3	95.67	0.59	1.77	0.57	0.67
600	3	98.46	0.32	0.79	0.40	0.33
650	2	98.51	0.37	0.81	0.39	0.40
700	2	99.07	2.99	5.92	3.21	4.65

后硫、碳等还原性物质氧化除去,残渣成分较简单,因此可以采用面粉法直接配料。粗硒中含碲为 0.5 % ~ 5 %,碲无法通过焙烧除去,且碲对金、银有很强的亲和力,在熔炼时会导致铅扣不易凝聚,灰吹时碲会与金、银形成碲化金、碲化银,导致金、银损失在灰皿中,影响实验结果^[8]。综合考虑,实验选择试样量为 10.0 g,减少碲对铅试金过程造成的影响。

配料实验通过改变各种试剂用量来调整硅酸度,其中,二氧化硅作为载体和熔剂配料,不重复加入。不同硅酸度对测定结果的影响见表 4。由表 4 可知:当硅酸度为 0.5 ~ 1.5 时,对测定结果无明显影响,但熔渣呈碱性时对坩埚的腐蚀较为严重,熔渣呈酸性时流动性较差,易残留铅粒,导致测定结果偏低。综合考虑试样性质并结合铅扣外观,实验选择硅酸度 1.0,即碳酸钠 30 g,氧化铅 100 g,二氧化硅 10 g,硼砂 10 g,淀粉 3.0 g。

表 4 配料实验结果

Table 4 Test results of ingredients

硅酸度	碳酸钠/g	氧化铅/g	二氧化硅/g	硼砂/g	淀粉/g	测定结果/(g · t ⁻¹)			
						Au	Ag	Pt	Pd
0.5	30	200	8	10	3.0	5.15	271.5	26.5	19.6
0.7	30	150	8	10	3.0	5.24	277.8	25.8	19.4
0.8	30	120	10	10	3.0	5.29	274.9	26.1	18.8
1.0	30	100	10	10	3.0	5.31	276.2	25.3	20.1
1.5	30	80	12	10	3.0	5.14	279.3	26.9	19.0

2.3 谱线选择

粗硒中铂、钯含量较低,经氧化焙烧除硒和铅试金富集后,大部分杂质元素已被除去。基于此,谱线选择倾向于灵敏度高、干扰少的谱线。铂灵敏谱线有 Pt 214.423 nm 和 Pt 265.945 nm,强度大,但 Pt 214.423 nm 周围存在强度较高的谱线 Cd 214.438 nm,严重干扰测定,因此选择 Pt 265.945 nm 谱线作为分析线。钯灵敏谱线有 Pd 340.458 nm、Pd 360.955 nm, Pd 340.458 nm 强度最高,且周边无杂峰;而 Pd 360.955 nm 右边有较高的氯峰

(360.972 nm),左边 Cr 峰(360.948 nm)高,存在干扰峰,容易导致结果偏高。因此,实验选择 Pt 265.945 nm、Pd 340.458 nm 作为 ICP - AES 的测定谱线。

2.4 检出限和测定下限

在仪器设定的最佳工作条件下,对质量浓度分别为 0,0.20,0.50,1.00,2.00,5.00 μg/mL 的铂、钯混合标准溶液系列进行测定。以元素的质量浓度为横坐标,净发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,其线性相关系数均大于 0.999。连续测定 11 次试剂空白溶

液,以3倍标准偏差为检出限,铂和钯检出限分别为0.002 0 mg/L和0.001 8 mg/L;以10倍标准偏差为测定下限,铂和钯测定下限分别为0.006 7 mg/L和0.006 1 mg/L,满足分析方法要求。

2.5 方法的精密度实验

采用本方法分别对不同含量的5个粗硒试样进行7次测定,计算测定结果的相对标准偏差,结果见表5。由表5可知,金、银、铂、钯测定结果的精密度为0.47 % ~ 5.9 %,满足分析需求。

表5 方法的精密度实验结果

Table 5 Test results of precision of the method					
试样编号	指标	Au	Ag	Pt	Pd
1	测定结果/(g·t ⁻¹)	0.93	87.12	1.91	2.60
	RSD/%	5.9	1.2	4.6	5.8
2	测定结果/(g·t ⁻¹)	2.22	122.7	3.84	10.25
	RSD/%	3.4	1.0	3.0	2.7
3	测定结果/(g·t ⁻¹)	5.23	274.0	26.3	19.4
	RSD/%	2.8	0.88	2.9	3.3
4	测定结果/(g·t ⁻¹)	24.34	1 041.8	26.55	133.0
	RSD/%	1.7	0.56	4.4	1.5
5	测定结果/(g·t ⁻¹)	57.22	2 186.3	40.37	200.35
	RSD/%	0.91	0.47	3.5	1.3

2.6 加标回收率实验

为了考察方法的准确度,按照实验方法测定试样1和试样4中各元素的含量,并进行加标回收率实验,结果见表6。由表6可知,金、银、铂、钯加标回收率为97.3 % ~ 103.0 %,准确度满足生产控制要求。

3 结 语

针对现有粗硒测定方法中金、银元素需逐一测定,且缺乏铂、钯的标准检测方法,检测存在局限性等问题,实验采用氧化焙烧除硒,通过铅试金富集并结

表6 加标回收率实验结果

Table 6 Test results of spike recovery					
试样编号	指标	Au	Ag	Pt	Pd
1	测定值/μg	9.30	871.2	19.1	26.0
	加标量/μg	10.00	1 000.0	20.0	30.0
	测定总量/μg	19.15	1 865.3	39.5	55.2
	加标回收率/%	98.5	99.5	102.0	97.3
4	测定值/μg	243.4	10 418.0	265.5	1 330.0
	加标量/μg	300.0	15 000.0	300.0	1 500.0
	测定总量/μg	551.7	25 315.9	560.6	2 821.0
	加标回收率/%	103.0	99.3	98.4	99.4

合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗硒中金、银、铂、钯含量,经条件实验获得了准确、适用的铅试金配料方案。该方法操作相对简便,能实现粗硒中金、银、铂、钯含量的同时测定,检测结果重现性好、准确度高,满足实际分析需求。

[参 考 文 献]

[1] 涂百乐,张源,王爱荣. 卡尔多炉处理铜阳极泥技术及应用实践[J]. 黄金,2011,32(3):45-48.

[2] 中华人民共和国工业和信息化部. 粗硒化学分析方法 第1部分:金量的测定 火试金重量法和原子吸收光谱法;YS/T 1084.1—2015[S]. 北京:中国标准出版社,2015.

[3] 中华人民共和国工业和信息化部. 粗硒化学分析方法 第2部分:银量的测定 火焰原子吸收光谱法;YS/T 1084.2—2015[S]. 北京:中国标准出版社,2015.

[4] 刘芳美. 铅试金重量法结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定分金渣中金银铂钯[J]. 冶金分析,2022,42(3):26-32.

[5] 诸望,毛英. 小铅试金富集-ICP-MS法测定地球化学样品中的铂和钯[J]. 贵金属,2017,38(3):61-65.

[6] 王芳,陈小兰,李小玲,等. 火焰原子吸收光谱法测定粗硒中的银[J]. 黄金,2016,37(2):79-81.

[7] 龚昌合,张叶华,陈燕. 氧化焙烧除硒铅试金重量法测定粗硒中金、银含量[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(8):1 032-1 034.

[8] 吕广颖,武守忠,万双,等. 焙烧除硒-铅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.

[9] 刘秋波. 酸处理-铅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.

Determination of gold, silver, platinum, and palladium in crude selenium by oxidation roasting – lead assay – ICP – AES

Huang Yajuan^{1,2}, Liu Fangmei^{1,2}, Chen Xingfa^{1,2}, Gan Cong^{1,2}, Zhong Jianhai³
(1. Zijin Copper Co., Ltd.;

2. Fujian Key Laboratory for Green Production of Copper and Comprehensive Utilization of Associated Resources;
3. Technology Center, Xiamen Customs)

Abstract: In order to accurately and rapidly determine the content of gold, silver, platinum, and palladium in crude selenium, a method for the determination of gold, silver, platinum, and palladium in crude selenium by oxidation roasting and lead assay combined with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP – AES) was established. In the experiment, silicon dioxide was used to lay the bottom. The sample was heated up to 600 °C in stages and roasted for 2 h, the effect of removing selenium was fairly good, without losing gold, silver, platinum, and palladium; when the sample was 10.0 g and the silicon acidity in fire assay was 1.0, the fluidity of molten slag was good. Smooth and round precious metal granules can be obtained. Silver was precipitated and separated by hydrochloric acid after the precious metal particles were dissolved in nitric acid. Pt 265.945 nm and Pd 340.458 nm were selected as the determination lines of ICP – AES. The linear correlation coefficients of platinum and palladium calibration curves were all more than 0.999. The detection limits of platinum and palladium were 0.002 0 mg/L and 0.001 8 mg/L, and the detection limits were 0.006 7 mg/L and 0.006 1 mg/L, respectively. The relative standard deviation (RSD, n = 7) of the results was 0.47 % – 5.9 %, and the spike recovery rate was 97.3 % – 103.0 %. The accuracy and precision met the requirements of production control.

Keywords: oxidation roasting; crude selenium; lead assay; inductive plasma atomic emission spectrometry; gold; silver; platinum; palladium