

非常规元素及气体元素对金银纯度的影响

洪博^{1,2}, 陈永红^{1,2}, 芦新根^{1,2}, 苏广东^{1,2}, 杨星^{1,2}

(1. 长春黄金研究院有限公司; 2. 国家金银及制品质量检验检测中心(长春))

摘要:通常采用X射线荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法及火试金重量法等国行标方法对金、银原料及制品纯度进行检测。这些检测手段仅能对常规主量和杂质元素共计20余种进行检测,而气体元素和一些非常规元素则没有相关检测标准,也没有相关文献报道。利用多种检测手段,火试金重量法、辉光放电质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、惰性气体熔融-红外吸收热导法、燃烧红外法、热重分析法对影响金、银纯度的非常规元素和气体元素进行检测。结果表明:对于常规纯度的同一金、银样品,采用不同国行标方法检测时,其纯度测量结果存在差异。对于金主量样品的检测优先采用火试金重量法;对于含金大于99.95%的金原料及制品,应先使用火试金重量法测定主量,主量满足要求,可结合其他测定杂质元素标准方法进行差减;使用差减法过程中应充分考虑原料及生产过程中可能引入的一些非常规元素。

关键词:金制品;银制品;非常规元素;气体元素;纯度;分析方法;辉光放电质谱法

中图分类号:TD926.3

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)06-0096-06

doi:10.11792/hj20250618

引言

随着金、银冶炼技术及产品加工技术的不断进步,市场对不同金、银纯度的原料及制品呈现多样化需求,相继出现了大量高纯金、高纯银和不同金、银含量的原料及制品。这些高纯金、高纯银被广泛应用于首饰、电子、航空航天、半导体等领域^[1-6]。近年来,K金、硬金等新工艺产品市场占有率逐年提高。随着新产品、新工艺的不断出现,金、银产品纯度的检测难度也在不断增加。

目前,生产加工及检测企业均采用现有国行标分析方法对其产品纯度进行检测,而使用的分析方法不同,测量结果存在差异。汇总现有金、银国行标中差减分析方法,仅对20余种常规元素进行检测,气体元素和非常规元素则无相关检测方法,是否对这些元素进行检测有可能对产品纯度测量结果产生影响。本文采用多种手段对金、银原料及制品中的气体元素和非常规元素进行检测,结果表明测定方法、检测元素种类和数量的不同直接影响金、银原料及制品的纯度测量结果。

1 实验部分

1.1 仪器设备

ICAP7600电感耦合等离子体发射光谱仪,Thermo

Fisher公司,测试条件:高频功率1150W,雾化器压力0.18MPa,辅助气流量0.50L/min,蠕动泵转速130r/min,积分时间短波20s、长波10s。

NEXION 2000电感耦合等离子体质谱仪,Perkin Elmer公司,测试条件:雾化器流量0.93mL/min,离子透镜电压6.0V,等离子体射频功率1300W,检测器脉冲电压750V,检测器模拟电压至1650V。

CF-24智能型火试金专用灰吹炉,Carbolite公司,最大功率14.5kW,温度0~1200℃。

EDX-8000X射线荧光光谱仪,日本岛津公司;ELEMENT GD型高分辨辉光放电质谱仪,Thermo Fisher公司;ONH836型氧氮氢分析仪,Leco公司;CS844型碳硫分析仪,Leco公司。

1.2 主要试剂

盐酸、硝酸、氢氟酸、乙酸乙酯、过氧化氢,均为优级纯;铅皮,纯度不低于99.95%;高纯金,纯度不低于99.99%;高纯银,纯度不低于99.99%。实验室用水为去离子水。

1.3 实验方法

1)电感耦合等离子体发射光谱法。金试料采用混合酸分解,在1mol/L盐酸介质中,用乙酸乙酯萃取分离金,水相浓缩后制成盐酸介质待测溶液;于电感耦合等离子体发射光谱仪测定试料中杂质元素含量。银试料经硝酸-过氧化氢混合溶液分解,抗坏血酸还

原,还原的银再次用硝酸-过氧化氢混合溶液分解,盐酸沉淀分离基体银,收集2次滤液浓缩后待测;于电感耦合等离子体发射光谱仪测定试样中杂质元素含量。该方法通过提高称样量和减小定容体积的方式实现优化,可测定18种元素。

2)电感耦合等离子体质谱法。高纯金经王水溶解后,通过加入内标元素和采用标准加入校正的方式,于电感耦合等离子体质谱仪测定23种元素含量。结合乙酸乙酯萃取方式进行优化,采用电感耦合等离子体质谱法可测定37种元素^[7-9]。

3)辉光放电质谱法。将高纯金加工成厚度5~15 mm,边长40 mm左右的长方体,能放入样品固定夹且能够稳定进行放电,用适量HF和HNO₃(4+1)浸泡样品表面20 min,用高纯水超声清洗样品5 min,用高纯氦气冲刷干,装入辉光放电离子源中对被测样品进行预溅射,采用辉光放电质谱法测定。

4)火试金重量法。称取0.25 g标准金及相当于0.25 g标准金试样各3份,采用X射线荧光光谱法初步测定试样金含量;所有样品中加入约纯金质量2.5倍的纯银,用约6 g铅皮包裹,放入灰皿,在灰吹炉中于1 000 °C氧化灰吹后退火,制成金银合金卷后分别进行2次分金,烘干冷却,称量,计算样品金含量。

5)惰性气体熔融-红外吸收热导法。高纯金、高纯银样品置于石墨坩锅中,在惰性气体气氛下,利用脉冲炉加高电压熔融样品,样品中的氧和各种氧化物与石墨坩锅中的碳发生还原反应,生成大量的一氧化碳和少量的二氧化碳,经红外检测器进行定量分析;而氮以氮分子的形式释放,经热导检测器进行定量分析;氢以氢分子的形式释放,经高温氧化铜被氧化为水分子,采用红外检测器进行分析^[10-11]。

6)燃烧红外法。高纯金、高纯银样品置于陶瓷坩锅中,在已净化的氧气气流中燃烧,试样中的碳和硫被氧化成CO₂和SO₂,由载气吹扫经过加热的灰尘过滤器、干燥剂,通过2个非色散红外池以SO₂形式检测硫,之后气流继续通过加热的催化剂将CO转化成CO₂,而SO₂转化成SO₃,SO₃经过滤器被去除,由第二对非色散红外池检测CO₂。

7)热重分析。热重分析(TG或TGA)是在程序控制温度下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术,用来研究材料的热稳定性和组分。

2 结果与分析

2.1 检测方法的选择

对于金、银原料及制品纯度的检测,常规检测方法为七大类,即X射线荧光光谱法(无损检测)、电位滴定法、浊度法、容量法、火试金重量法、电感耦合等

离子体发射光谱法、火焰原子吸收光谱法等。X射线荧光光谱法可对F~U进行半定量或定量测定。火试金重量法仅能对样品中金、银主量进行测定,一般测定范围0.5%~99.95%,若样品中杂质元素含量高影响灰吹效果或含有铂族元素,则方法不适用。火焰原子吸收光谱法能够对金、银样品中的1种或2种杂质元素进行测定,现有国行标中测定元素不超过8个;该方法用于差减计算金、银纯度,由于差减元素数量有限,则存在一定风险。容量法、浊度法和自动电位滴定法多用于银纯度的检测,方法测定范围为0.5%~99.90%;由于单一方法的测量范围窄,有时需要结合多种方法进行测量。电感耦合等离子体发射光谱法一般应用于差减法计算金、银纯度,适用于产品纯度大于70%的样品,但由于不同方法差减元素数量、种类及检出限不同,有时会出现方法间差异。

汇总国行标^[12-18]及上述检测方法,对于金、银纯度的测量结果,采用以火试金重量法、火焰原子吸收光谱法和比浊法为主的直接主含量测定法和以电感耦合等离子体发射光谱法为主的杂质元素差减法。根据相关检测经验,差减法通常尽可能多地测定Ag、As、Bi、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ir、Mg、Mn、Ni、Pb、Pd、Pt、Rh、Ru、Sb、Sn、Ti、Zn等21种常规元素,而对于常规样品(非高纯样品),一些非常规元素(如Al、Ba、Be、In、Li、Ga、Mo、Tl、B、Na、Si、Sr、Ge、F、P、Cl、K、Ca等多达50余种元素)及气体元素(如C、H、O、N、S)对测定结果影响较小,可忽略不计;对于高纯样品,这些非常规元素和气体元素可以通过一些检测手段来测定,其是否测定、测定结果都可能直接影响金、银原料及制品的纯度结果。

2.2 不同检测方法间差异

为说明方法间差异,实验以市售最常见的金原料和金饰品为例,选取12件不同厂家生产的标记含金为99.9%的实验样品。其中,1~6为原料样品,7~12为硬金产品。采用火试金重量法、ICP差减法对样品进行测定,杂质元素测定结果见表1,2种方法测量结果的对比见图1。

由图1可知:采用不同检测方法对同一样品进行测定,其测量结果存在明显差异。ICP差减法测量结果高于火试金重量法,这是因为ICP差减法受方法原理、仪器设备、样品处理手段等影响较大,若差减元素数量少、方法检出限高,则测量结果会更高。

纯度标称99.9%的7,10~12硬金产品使用常规检测方法如ICP差减法,测量结果均大于99.9%,而火试金重量法(仲裁法)测量结果小于99.9%。因制备工艺造成样品中含有一些非金属,易被忽视导致误判。对于含金大于99.9%的金原料和金饰品样品,建

表1 杂质元素测定结果
Table 1 Impurity element determination results

元素	w/%											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	0.009 40	0.039 95	0.028 45	0.054 22	0.025 67	0.040 54	0.028 45	0.029 88	0.043 32	0.038 66	0.050 85	0.009 88
Bi	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	0.000 98	0.008 72	<0.000 50	0.008 80	<0.000 50	<0.000 50	0.008 59
Cu	0.005 86	0.006 57	0.003 56	<0.000 50	0.003 87	0.004 54	0.008 52	0.012 54	0.011 56	0.008 52	0.011 25	0.029 78
Fe	0.003 89	0.005 63	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	0.007 82	0.008 56	<0.000 50	0.009 88	0.002 35	0.006 80	0.003 85
Pb	<0.000 50	<0.000 50	0.008 90	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	0.004 58	0.000 90	0.001 95	0.001 85	<0.000 50	0.005 89
Zn	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	<0.000 50	0.007 55	0.006 55	0.002 85	0.004 55	<0.000 50	0.008 58
Pd	<0.000 50	0.006 55	0.004 55	<0.000 50	0.008 62	<0.000 50	0.006 78	<0.000 50	0.001 88	0.005 68	<0.000 50	0.00456
和量/%	0.025	0.064	0.051	0.060	0.044	0.059	0.079	0.055	0.086	0.067	0.074	0.077

注: Cd、Co、Ir、Mn、Ni、Pt、Rh、Ru、Sn、Ti 检测结果均低于检出限(0.000 50%), 表中未列出, 但低于检出限的杂质元素以 0.000 50% 计入和量。

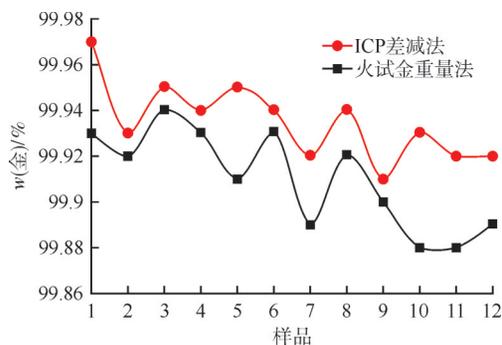


图1 不同检测方法测量结果对比

Fig. 1 Comparison of analysis results obtained using different testing methods

议采用火试金重量法和 ICP 差减法相结合的方式, 这样可避免待测试样含有 21 种常规测试元素外的某些元素未差减的风险, 确保测量结果更为准确。

2.3 有机物对金纯度的影响

针对硬金样品测定问题, 选取电铸法制备的 10 硬金样品作为实验样品, 通过热重分析法测定质量与温度变化的关系, 研究硬金样品的热稳定性和组分, 实验结果见图 2。

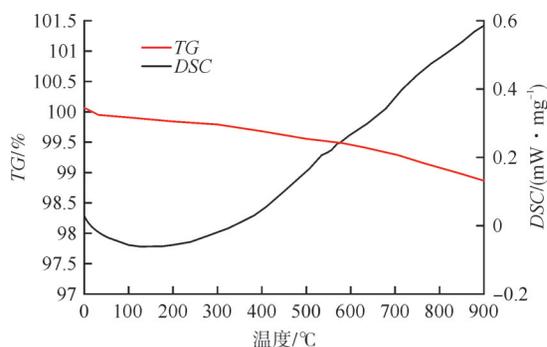


图2 硬金样品热重分析曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis curve of hard gold samples

由图 2 可知: 在 150 °C 附近出现了一个明显的吸热峰。在整个升温阶段, 都有物质持续缓慢挥发, 质量不断下降, 最终质量损失率为 1.086%。这说明硬金中含有某些有机物质, 因为在硬金生产过程中, 除使用电镀液外, 还会添加不同比例的辅助盐、导电盐、螯合剂、缓冲液、有机添加剂等, 以便得到稳定性高、硬度好、光泽度佳的产品。在这个过程中就会引入杂质元素, 如非金属杂质元素碳、氮、砷、硫、磷等, 轻金属元素钾、钠、钙等^[19-20], 有害金属元素铅、镉、汞、铬等, 以及易挥发的有机物质等。因此, 对于标记含金 99.9% 的硬金产品, 纯度测量推荐使用火试金重量法, 其能够很好地去掉制备过程中引入的无机、有机元素。

2.4 非常规元素及气体元素的影响

对于高纯金、高纯银的测定, 常规直接测量高纯度待测元素主含量的方法达不到纯度测量结果的精度要求, 所以一般采用差减法, 但差减元素数量、检出限高低直接影响纯度的测量结果。为说明这一问题, 选取不同厂家的 3 件高纯金(编号 GAu-1、GAu-2、GAu-3)、3 件高纯银(编号 GAg-1、GAg-2、GAg-3)作为实验样品, 测定方法(推荐但不限于这些方法)及测定元素见表 2。以 GAu-1、GAg-1 样品为例, 其杂质元素测定结果见表 3; 对其进行不同方法的多元素测定并逐项差减, 与现有国标差减法进行对比, 结果见图 3。

对于含杂质元素小于 0.000 001% 的高纯金、高纯银样品, 杂质测量结果对纯度的影响不大, 可忽略不计。由图 3 可知: 随着高纯金、高纯银中差减杂质元素的增加, 金、银测量结果逐渐降低; 而现有的国标方法仅对常见元素进行差减, 如果存在超出国标检测范围的某些元素, 则测量结果将偏离真值。

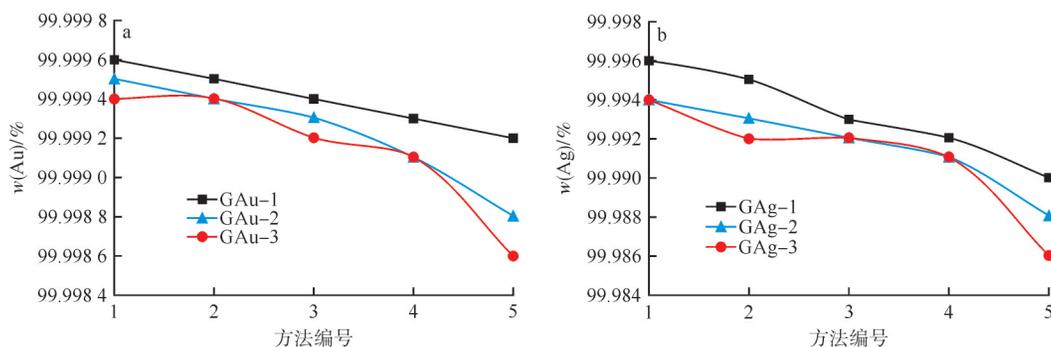


图3 差减不同高纯金、银中杂质元素结果对比

Fig. 3 Comparison of impurity element subtraction results in different high-purity gold and silver

差减气体元素C、H、O、N、S含量后,部分高纯金、高纯银的纯度并未达到99.999%或99.99%(GAu-2、GAu-3、GAg-2、GAg-3中第5点),易被忽略。高纯金、高纯银在冶炼和加工过程中,其加工工艺、模具材质及空气接触都会导致C、H、O、N、S元素带入其中,杂质气体元素由气相经表面层转入凝聚相过程中,吸附、分解、表面溶液的形成、扩散、溶解的杂质气体元素存在于固溶体和结构缺陷间,从而达到接近平衡的气体-金属系统。同时,在测定这些气体元素时,其样品形状、测试条件、环境条件等因素都会影响金、银纯度测量结果。

3 结论

1)金、银原料及制品种类众多,加工工艺也不尽相同,需根据待测样品的特征属性、纯度范围及实验室条件等因素,选择合适的方法对目标元素的主含量或杂质元素进行准确测定。

2)对于同一含金或含银样品,使用不同检测方法对其检测,方法仪器设备、分析原理、实验流程的不同,以及差减元素数量和检出限的不同,往往导致分析结果存在系统性差异。实验证明,ICP差减法测量结果一般高于火试金重量法。

3)对于一些特殊或新型工艺的样品,如硬金产品,其工艺和性能都有特殊要求,导致生产加工过程中引入一些非常规元素(如非金属杂质元素碳、氮、砷、硫、磷等,轻质金属元素钾、钠、钙等,有害金属元素铅、镉、汞、铬等,易挥发的有机物质等),使用常规国标差减法不能对上述元素进行测定,所以一般采用火试金重量法作为仲裁方法。

4)对于高纯金、高纯银样品,其纯度仅能通过差减杂质元素含量来确定,所以差减元素数量的多少,即除差减常规元素外是否差减非常规元素及气体元素,将直接对其纯度测量结果产生影响。

【参考文献】

[1] 张卜升,吴永谦,张科,等.高纯金、银制备研究现状及展望[J].稀有金属与硬质合金,2017,45(6):1-4,7.

[2] 柳旭,张国清,陈怡兰,等.国内电解精炼法制备高纯金综述[J].贵金属,2017,38(4):87-94.

[3] 霍松龄.黄金精炼工艺综述[J].黄金,2014,35(8):65-68.

[4] 陈永红,韩冰冰,芦新根,等.2021—2024年中国金分析测定的进展[J].黄金,2025,46(1):56-63.

[5] 方卫,杨玉芳,赵云昆,等.发射光谱法同时测定纯铂中21个杂质元素[J].贵金属,2002,23(1):36-38.

[6] 洪博,陈永红,芦新根,等.纯银纯度标准物质的研制[J].黄金,2019,40(1):83-86.

[7] 陈永红,黄蕊,陈菲菲,等.ICP-MS测定高纯金中的杂质元素[J].黄金,2009,30(4):43-47.

[8] 陈诗韵,左鸿毅,谭秀丽.电感耦合等离子体质谱法测定高纯铂中13种痕量杂质元素[J].冶金分析,2025,45(4):29-35.

[9] 王鑫磊,龚诚,杨鹏,等.ICP-MS内标法测定高纯金首饰中的痕量杂质元素[J].黄金,2017,38(5):79-82.

[10] 唐一川,崔彦杰,张见营,等.惰气熔融红外吸收法测定高纯金中痕量氧[J].光谱学与光谱分析,2022,42(2):622-626.

[11] 白伟华,周海收,韩维儒,等.惰气熔融-红外吸收/热导法测定高纯铜中痕量氧和氮[J].冶金分析,2024,44(11):72-77.

[12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.高纯金化学分析方法 第2部分:ICP-MS-标准加入校正-内标法测定杂质元素的含量:GB/T 25934.2—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[13] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.高含量贵金属合金首饰 金、铂、钯含量的测定 ICP差减法:GB/T 38145—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法):GB/T 9288—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.

[15] 中华人民共和国工业和信息化部.银化学分析方法 铜、铋、铁、铅、铋、钡、硒和碲量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法:YS/T 958—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.

[16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.金化学分析方法 银、铜、铁、铅、铋、钡、镁、镍、锰和铬量的测定 乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法:GB/T 11066.8—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.

[17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.银化学分析方法 银量的测定 氯化银沉淀-火焰原子吸收光谱法:GB/T 11067.1—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

[18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.高纯金化学分析方法 第1部分:乙酸乙酯萃取分离ICP-AES法 测定杂质元素的含量:GB/T 25934.1—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[19] 宋玉竹.无添加剂电镀硬金中的杂质[J].电镀与环保,1993,13

(5):35-36.

[20] OKINAKA Y, NAKAHARA S. Structure of electroplated hard gold

observed by transmission electron microscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976, 123(9):1 284-1 289.

Effect of non-conventional and gaseous elements on the purity of gold and silver

Hong Bo^{1,2}, Chen Yonghong^{1,2}, Lu Xingen^{1,2}, Su Guangdong^{1,2}, Yang Xing^{1,2}

(1. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.;

2. National Quality Inspection and Testing Center for Gold and Silver Products (Changchun))

Abstract: National and industry standard methods such as X-ray fluorescence spectrometry, flame atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, and fire assay gravimetry are commonly used to detect the purity of gold and silver raw materials and products. However, these methods only cover around 20 conventional major and impurity elements, while there are no standard methods or literature reports available for gaseous or certain non-conventional elements. This study employed a combination of detection techniques, including fire assay gravimetry, glow discharge mass spectrometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, inert gas fusion-infrared absorption thermal conductivity method, combustion infrared method, and thermogravimetric analysis to detect non-conventional and gaseous elements that affect the purity of gold and silver. Results show that different national and industry standard methods yield varying purity results for the same gold and silver samples of conventional purity. Fire assay gravimetry is preferred for determining the gold content. For gold materials and products with gold content greater than 99.95 %, the main content should first be determined by fire assay gravimetry; if it meets the required standard, conventional methods for detecting impurities can be used to calculate the final purity by subtraction. During the subtraction process, possible introduction of non-conventional elements during raw material sourcing and production must be fully considered.

Keywords: gold product; silver product; non-conventional element; gaseous element; purity; analytical method; glow discharge mass spectrometry

.....

(上接第95页)

Development and field testing of an environmentally friendly dust suppressant in the Zijinshan Gold-Copper Mine

Rao Dijun^{1,2,3}, Huang Min^{1,2,3,4}, Wen Chen^{1,2,3}, Cai Sijie^{1,2,3}, Xie Chenglong^{1,2,3}, Wen Jiaming⁵

(1. Zijin Mining Group Co., Ltd.; 2. Zijin (Changsha) Engineering Technology Co., Ltd.;

3. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Resources;

4. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology;

5. Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University)

Abstract: To address dust pollution from haul roads in the Zijinshan Gold-Copper Mine, an environmentally friendly dust suppressant, ZJ801, was developed and tested in an industrial setting. The results show that ZJ801 has a price advantage over commercially available products. When tailings powder was sprayed with 1 % ZJ801 solution, the moisture volatilization rate after 8 h was significantly better than the rate of 79.28 % under plain water spraying, indicating a pronounced moisturizing effect. However, increasing the concentration to 5 % did not significantly enhance the effect. In field trials using ZJ801, concentrations of PM_{2.5}, PM₁₀, and TSP gradually increased 3 days after spraying, with short-term exceedances in PM_{2.5} and PM₁₀ levels observed. Nevertheless, PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations per 24 h and hourly TSP meet the standards, i.e., the ambient air quality is consistent with the industrial zone standards throughout the 8-day test period after the dust suppressant is sprayed. ZJ801 showed significant suppression of PM_{2.5} and PM₁₀, comparable to the effect of more than 5 water sprayings per day on clear days. Based on these findings, it is recommended that when only water spraying is used, a minimum of 5 applications per day be scheduled between 20:00-06:00 and 12:00-18:00. When using ZJ801, a concentration of 2.5 % is advised, with gradually increasing spraying intervals until a dust suppressant film forms on the surface.

Keywords: mine road; dust; environmentally friendly dust suppressant; dust suppression by sprinkling; volatility; online dust monitoring