

火试金重量法直接测定铅精矿及其它含铅物料中的银

安中庆 赵德平 朱利亚 刘维理 刘英波
李蓉 周娅 闫豫昕 施昱 罗伟赋 杨海岸

(昆明冶金研究院,昆明 650031)

摘要 系统研究了火试金重量法直接测定铅精矿、铅矿石、铅合金和含铅物料中银含量的条件,将测定结果与国家标准、行业标准方法的测定结果进行比较,并采用铅精矿国家标准物质进行验证。结果表明:测定 5~71 200 g/t 的银含量,相对标准偏差(RSD)和银标准加标回收率分别为 0.10%~7.4%和 99.10%~99.94%。分析结果与国家标准、行业标准方法测定结果吻合,验证结果与铅精矿国家标准物质认定值一致。

关键词 火试金重量法;铅精矿;铅矿石;铅合金;含铅物料;银

中图分类号:O655.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1035(2015)01-0019-05

Direct Determination of Silver in Lead Concentrates and Lead-Contained Materials by Fire Assay Gravimetry

AN Zhongqing, ZHAO Deping, ZHU Liya, LIU Weili, LIU Yingbo,
LI Rong, ZHOU Ya, YAN Yuxin, SHI Yu, LUO Weifu, YANG Haian
(Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming, Yunnan 650031, China)

Abstract In this paper, analytical conditions for direct determination of silver in lead concentrates, lead ore, lead alloys and lead-contained materials by fire assay gravimetry were systemic investigated. Comparisons of experimental data between the proposed method and the national standards and industrial standards were carried out. The reliability of the method has been validated by determination of Ag in national standard reference of lead concentrate. The results indicated that the linear ranges, relative standard deviation(RSD, $n=11$) and recoveries e were 5~71 200 g/t, 0.10%~7.4% and 99.10%~99.94%, respectively. The found values were in good accord with certified values.

Keywords fire assay gravimetry; lead concentrate; lead ore; lead alloys; lead-contained materials; silver

0 前言

随着现代科技的发展,银除用作饰品外,已被广泛用于电子、电镀、感光材料、化工、医疗、太阳能等领域中,因此银的需求量逐年增大。铅精矿、铅矿石,含铅物料是提取银的重要原材料之一,故银的准确

测定直接影响银提炼工艺的选择和贸易价格的确定。目前,在用或参照标准分析方法用于上述样品分析存在如下问题(1)市场对铅精矿中银含量的计价已由 200 g/t 降至 100 g/t,故对低于 200 g/t 银的准确分析提出更高的要求。铅精矿国家标准分析方法^[1]采用铅析或灰吹火试金富集,测定范围为

收稿日期:2014-08-11 修回日期:2014-12-18

作者简介:安中庆,男,工程师,主要从事有色金属及贵金属分析研究与应用。E-mail:15808803771@163.com

200~2 000 g/t,分析结果准确度已不能满足实际样品和市场贸易要求。此外,于硝酸介质中原子吸收光谱法测定银,微量氯离子即有沉淀析出,对测定环境和试剂要求较苛刻。(2)铅矿石、含铅物料中银含量的开采、冶炼价值已由 10 g/t 降至 5 g/t,故对低于 10 g/t 银的准确分析提出更高的要求。铅矿石国家标准分析方法^[2]是采用火试金富集,于氨性介质中原子吸收光谱法测定银,吸光度稳定性较酸性介质的差,且对仪器腐蚀性较大。(3)铅及铅合金国家标准分析方法^[3]不经分离富集,于盐酸介质中原子吸收光谱法直接测定银,氯化铅严重干扰测定,且试样称取量小,代表性较差。(4)上述方法的后续测定均采用原子吸收光谱法,测定时间较长,且测定较高含量银的稀释倍数较大,易引起一定的分析误差。因此,采用火试金重量法直接测定上述样品中的银含量已成为一种趋势。火试金重量法直接测定铅阳极泥中银含量已有文献介绍^[4],迄今未见用于铅精矿、铅矿石、铅合金和含铅物料中银含量测定。

本文系统研究了火试金重量法直接测定铅精矿、铅矿石、铅合金和含铅物料中银含量的测定条件,并将本法结果与国家标准、行业标准的分析结果进行比较,同时采用铅精矿国家标准物质进行验证。

1 实验部分

1.1 主要试剂、仪器与装置

超微量天平:感量 0.001 mg(xp 2 u,瑞士);电子天平:感量 0.01 mg (MS 104 S,瑞士);托盘天平:感量 1 g(JJ 2000,中国);X 射线荧光光谱仪(Axios Max,荷兰帕纳科);试金炉(KSY 12 D-40,中国);马弗炉(SX 3-12-13,中国);粘土坩埚;灰皿;锥形铸模;瓷坩埚;钳子;纯银(质量百分数>99.99%);铅精矿国家标准物质(编号 GB07167,银含量为 626 g/t);无水碳酸钠;氧化铅;二氧化硅;硼砂;淀粉;硝酸钾;覆盖剂;2 份无水碳酸钠与 1 份硼砂混匀;冰醋酸。分析用试剂为工业纯。

1.2 实验方法

1.2.1 熔融

称取 15 g 试样于粘土坩埚中,加入造渣剂,淀粉或硝酸钾,搅拌均匀后,于物料表面覆盖 5 mm 覆盖剂,将粘土坩埚放置于 850 ℃ 高温试金炉中,升温至 1 130 ℃,熔融 15 min。取出,倒入铁模中,冷却。

1.2.2 分离、灰吹

从铁模中倒出熔炼物,分离出熔炼渣和铅扣,将铅扣置于已预热至 900 ℃ 灰皿中,关上炉门,待铅液表面黑色膜消失后,稍开炉门,将温度降至 860 ℃ 进行灰吹,当合粒出现闪光后,取出灰皿,冷却。

1.2.3 称重

将合粒从灰皿中取出,刷净合粒表面粘附物,用乙酸溶液清洗合粒,烘干,冷却至室温,称取合粒的质量。

1.2.4 分金

将合粒置于瓷坩埚中,加入热硝酸溶液,于低温电热板上近沸溶解,待银完全溶解后,用热水洗涤金粒。将金粒低温烘干后,置于高温电炉灼烧,冷却至室温,称取金粒的质量。

1.2.5 银校正系数及计算

实验方法的银校正系数为 0.995;银/(g·t⁻¹)=
$$\frac{(\text{金银合粒质量}-\text{金粒质量})/\text{mg} \times 1\,000^{[5]}}{\text{取样量}/\text{g} \times 0.995}。$$

2 结果与讨论

2.1 样品预分析

随着高品位矿物的开采殆尽,低品位矿物的开采占据主要地位。为了便于此类样品的顺利熔解,通过对较多厂家的样品进行 X 射线荧光光谱法定性半定量检测。由表 1 可知,成分分别为:大量(质量百分数:5%~65%)的 Pb,Zn,S,Fe,Si,Cu,Al,As,Ca;中量(质量百分数:0.2%~5%)的 Mg,Zn,Al,As,Bi 和小量(质量百分数:x g/t~xxxxx g/t)的 Nb,Ag,Se,In,Au。

表 1 X 射线荧光光谱法分析结果
Table 1 Analytical results of X-fluorescence

厂家	样品名称	Pb	Ag	Bi	Zn	Ca	Fe	Cu	As	Se	Nb	Mg	S	Si	In	Au	Al
CKC 公司	铅矿石	4.64	0.148	0.15	-	0.68	15.49	0.75	-	-	0.135	0.40	13.60	1.43	-	0.0005	0.47
阳晨公司	铅矿石	7.24	0.067	0.109	0.051	0.28	11.18	0.05	-	0.034	0.101	-	1.76	0.99	-	0.0005	0.36
托克公司	铅矿石	17.94	0.001	-	4.55	7.15	12.74	-	-	-	0.046	4.05	8.94	7.23	-	0.0005	5.41
众力公司	铅矿石	12.92	0.001	-	0.046	0.11	12.67	3.74	8.84	0.091	0.017	-	5.99	0.91	-	0.0005	0.38
鼎弘公司	铅矿石	12.14	0.161	-	0.19	-	17.09	8.46	2.488	0.038	-	-	4.66	4.67	-	0.0005	1.67
中硕矿业	铅矿石	18.74	0.001	-	0.05	-	26.88	0.17	-	-	0.056	0.15	29.96	2.39	-	0.0005	0.25

续表 1

厂家	样品名称	Pb	Ag	Bi	Zn	Ca	Fe	Cu	As	Se	Nb	Mg	S	Si	In	Au	Al
正欣公司	铅精矿	52.80	0.277	0.093	3.08	3.71	1.18	9.05	9.101	0.034	0.101	2.03	5.61	3.98	0.07	0.0005	1.82
迅新公司	铅精矿	64.14	0.001	-	10.55	1.12	2.35	0.28	3.173	0.026	-	0.40	13.59	1.31	0.05	0.0005	0.47
贵州新材料	铅精矿	58.58	0.001	-	8.84	3.56	4.76	0.25	4.165	0.024	-	0.60	0.38	1.47	0.06	0.0005	0.33
维西荣灿	铅精矿	56.81	0.001	-	7.63	5.33	4.77	0.47	3.121	0.031	-	0.70	3.31	1.53	0.03	0.0005	1.47
耀满公司	含铅物料	18.78	0.035	0.76	8.45	473	8.51	1.36	0.76	-	-	0.23	12.01	9.33	0.10	0.0010	0.65
新亚洲公司	含铅物料	53.43	0.001	-	-	-	-	2.71	0.02	-	-	0.14	-	-	-	0.0010	-
湘鹤公司	含铅物料	54.47	0.15	-	-	-	-	3.69	0.04	-	-	-	17.63	-	-	0.0010	-

2.2 试金配料硅酸度影响

决定熔渣的硅酸度是配料,通过对样品进行造渣溶剂配比实验,由表 2 可知:(1)当试金配料硅酸度 $K < 0.8$ 时,熔渣粘度小、流动性较好,但除去杂质、富集金银的效果差。(2)当试金配料硅酸度 $K > 0.8$ 时,熔渣粘度稍大、流动性差,除去杂质的效果好,但富集金银的效果差。(3)当试金配料硅酸度 $K = 0.8$ 时,熔渣粘度小,流动性适中,富集金银的效果较好。选择试金配料硅酸度($K = 0.8$)。

表 2 试金配料对硅酸度影响

Table 2 Effect of assaying ingredients on silicic acidity /g								
硅酸度 K	氧化铅	碳酸钠	二氧化硅	硼砂	淀粉	厂家	银富集/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	金富集/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)
0.3	150	35	5	3	5.0	CKC 公司	1 295	< 0.1
0.3	150	35	5	3	3.0	阳晨公司	96	< 0.1
0.3	150	35	5	3	3.5	托克公司	3 547	< 0.1
0.5	150	35	8	7	5.0	CKC 公司	1 350	0.1
0.5	150	35	8	7	3.0	阳晨公司	100	0.1
0.5	150	35	8	7	3.5	托克公司	3 679	0.1
0.8	150	35	11	10	5.0	CKC 公司	1 395	0.2
0.8	150	35	11	10	3.0	阳晨公司	106	0.2
0.8	150	35	11	10	3.5	托克公司	3 747	0.2
1.0	150	35	15	13	5.0	CKC 公司	1 310	0.2
1.0	150	35	15	13	3.0	阳晨公司	99	0.2
1.0	150	35	15	13	3.5	托克公司	3 710	0.2
1.5	150	35	20	18	5.0	CKC 公司	1 300	0.1
1.5	150	35	20	18	3.0	阳晨公司	96	0.1
1.5	150	35	20	18	3.5	托克公司	3 700	0.1

2.3 淀粉、硝酸钾用量影响

由表 3 可知,当以铅扣重量 28~35 g 为准时,淀粉、硝酸钾用量符合以下计算公式:淀粉用量 $(30 - \text{试样的质量} \times \text{试料中硫的百分含量} \times 22 + 45) / 12$;硝酸钾用量 $(\text{试料的质量} \times \text{试料中硫的百分含量} \times 22 - 75) / 4$ 。选择淀粉用量(2~6 g)、硝酸钾用量(0~12 g)。

2.4 灰吹温度影响

灰吹温度是银损失的主要因素,在灰吹过程中,铅通过氧化放热,使得灰皿的温度高于炉温达到氧化铅的熔点(884 ℃),因此,除了开始和结束需要较高温度外,其余过程的温度相对较低,所以灰吹过程中温度的控制尤为重要。由表 4 可知,(1)当灰吹温度 < 860 ℃时,灰皿中有羽毛状结晶(氧化铅),合粒

中含铅,灰吹不完全。(2)当灰吹温度 > 860 ℃时,灰皿中无羽毛状结晶(氧化铅),合粒中不含铅,但银量损失较大。(3)当灰吹温度为 860 ℃时,灰皿中有少量羽毛状结晶(氧化铅),合粒中不含铅,银损失量较小。选择灰吹温度 860 ℃。

表 3 淀粉、硝酸钾用量对铅扣的影响

Table 3 Effect of dosage amylum and potassium nitrate on Lead button /g

硅酸度 K	氧化铅	碳酸钠	二氧化硅	硼砂	淀粉	硝酸钾	厂家	铅扣质量/g
0.8	150	35	11	10	5.0	-	CKC 公司	33
0.8	150	35	11	10	3.0	-	阳晨公司	30
0.8	150	35	11	10	3.5	-	托克公司	30
0.8	150	35	11	10	6.0	-	众力公司	29
0.8	150	35	11	10	3.5	-	鼎弘公司	34
0.8	150	35	11	10	5.0	-	中硕矿业	34
0.8	150	35	11	10	2.0	-	正欣公司	30
0.8	150	35	11	10	3.5	-	迅新公司	30
0.8	150	35	11	10	-	5	张永霞公司	30
0.8	150	35	11	10	6.0	-	贵州新材料	29
0.8	150	35	11	10	-	12	禄丰云铜	30
0.8	150	35	11	10	6.5	-	南华茂森	33
0.8	150	35	11	10	3.5	-	维西荣灿	33
0.8	150	35	11	10	3.5	-	耀满公司	33
0.8	150	35	11	10	4.5	-	新亚洲公司	33
0.8	150	35	11	10	6.0	-	湘鹤公司	30
0.8	150	35	11	10	4.5	-	驰宏公司	30

表 4 灰吹温度对银的影响

Table 4 Effect of cupellation temperature on silver

加入银量/mg	灰吹温度/℃	测定值/mg	银损失量/mg	相对误差/%	现象
25	840	25.385	+0.385	1.54	灰皿中有羽毛状结晶
25	840	25.285	+0.285	1.14	灰皿中有羽毛状结晶
25	840	25.371	+0.371	1.48	灰皿中有羽毛状结晶
25	850	25.185	+0.185	0.74	灰皿中有羽毛状结晶
25	850	25.055	+0.055	0.22	灰皿中有羽毛状结晶
25	850	25.243	+0.243	0.97	灰皿中有羽毛状结晶
25	860	24.979	-0.021	0.084	灰皿中有少量结晶
25	860	24.985	-0.015	0.060	灰皿中有少量结晶
25	860	24.987	-0.013	0.052	灰皿中有少量结晶
25	870	24.914	-0.086	0.34	无结晶
25	870	24.907	-0.086	0.37	无结晶
25	870	24.923	-0.086	0.31	无结晶
25	880	24.875	-0.086	0.50	无结晶
25	880	24.893	-0.086	0.43	无结晶
25	880	24.857	-0.086	0.58	无结晶

2.5 银补正系数及标准回收分析

试金分析过程中,不可避免地存在熔样和灰吹损失,常用二次试金补正方法进行校正,该方法准确可靠,但同时也加倍了工作量。本法称取不等量纯银于预先加有与分析试料相等量的氧化铅、碳酸钠、二氧化硅、硼砂粘土坩埚中,加入 6.5 g 淀粉,搅拌均匀,以下按分析步骤(1.2.1~1.2.4)进行。由表 5 可知,两种补正方法的测定结果吻合,本法银补正系数为 0.991~0.999 时,平均补正系数为 0.995,银标准回收率为 99.10%~99.94%,平均回收率为 99.52%。补正系数符合火试金法 $>0.985\sim 1.00$ 分析要求。选择补正系数为 0.995。

2.6 空白实验

称取 200 g 氧化铅于预先加有与分析试料时相等量的碳酸钠、二氧化硅、硼砂粘土坩埚中,加入 6.5 g 淀粉,搅拌均匀,覆盖 5 mm 覆盖剂,以下按分析步骤“1.2”进行操作,由实验可知,银含量 $<0.1\text{ g/t}$,即氧化铅中银含量较低,对测定结果无影响,低于标准中规定的 $<0.2\text{ g/t}$ 的规定。

2.7 方法对照

将本法与国家标准、行业标准方法测定结果的精密度和准确度进行比较,同时采用铅精矿国家标

表 5 银补正系数及标准回收分析结果

Table 5 Correction coefficients of silver and recoveries of the method /mg

加入标准	二次试金法		火试金重量法直接测定			
	银量	测定值	银损失量	测定值	银损失量	银补正系数 回收率/%
1.000	0.990	—0.010	0.991	—0.009	0.9910	99.10
1.000	0.993	—0.007	0.995	—0.005	0.9950	99.50
1.000	0.992	—0.008	0.993	—0.007	0.9930	99.30
10.000	9.985	—0.015	9.988	—0.012	9.988	99.88
10.000	9.984	—0.016	9.987	—0.013	9.987	99.87
10.000	9.986	—0.014	9.989	—0.011	9.989	99.89
50.000	49.924	—0.076	49.932	—0.068	49.986	99.86
50.000	49.931	—0.069	49.943	—0.057	49.989	99.89
50.000	49.942	—0.088	49.928	—0.072	49.986	99.86
500.000	499.602	—0.398	499.702	—0.298	499.994	99.94
500.000	499.541	—0.459	499.621	—0.379	499.992	99.92
500.000	499.604	—0.396	499.711	—0.289	499.994	99.94

准物质进行验证,由表 6 可知,测定 5~71 200 g/t 的银含量,本法测定的相对标准偏差为 0.10%~2.9%。国家标准方法、行业标准方法的相对标准偏差为 0.27%~7.4%,两种方法相对误差为 $\pm 9.02\%\sim 12.1\%$ 。本法与国家标准方法验证标准物质银含量的相对误差值为 $\pm 0.64\%$ 。并且测定范围较国家标准、行业标准宽。

表 6 方法对照

Table 6 Comparison of the analytical results by different method

厂家	样品名称	采用方法	取样量/g		银测定值/(g·t ⁻¹)					平均值/ (g·t ⁻¹)	RSD/%	相对误差/%
CKC 公司	铅精矿	本实验方法	20	112	114	115	116	119	115	2.3	-2.61~+3.48	
	铅精矿	GB/T 8152.10-2012	15	111	114	116	117	121	116	3.2	-4.31~+4.31	
阳晨公司	铅精矿	本实验方法	20	103	105	106	106	110	106	2.4	-3.77~+3.77	
	铅精矿	GB/T 8152.10-2012	15	102	106	106	108	113	106	2.8	-3.77~+6.60	
中硕矿业	铅精矿	本实验方法	20	183	185	186	186	190	187	1.4	-2.13~+1.60	
	铅精矿	GB/T 8152.10-2012	15	180	186	186	188	192	186	2.3	-3.23~+3.23	
维西荣灿	铅精矿	本实验方法	20	153	155	156	156	160	156	1.6	-1.92~+2.56	
	铅精矿	GB/T 8152.10-2012	15	150	156	157	158	162	157	2.8	-4.46~+3.18	
众力公司	铅精矿	本实验方法	20	1900	1912	1915	1919	1919	1913	0.40	-0.68~+0.30	
	铅精矿	GB/T 8152.10-2012	15	1895	1910	1910	1912	1920	1909	0.47	-0.73~+0.58	
托克公司	铅精矿	本实验方法	20	224	225	226	226	229	226	0.83	-0.88~+1.33	
	铅精矿	YS/T 461.10-2012	15	221	225	226	227	232	226	1.9	-2.21~+2.65	
新亚洲公司	铅矿石	本实验方法	25	5.3	5.4	5.5	5.5	5.5	5.4	1.7	-1.85~+1.85	
	铅矿石	GB/T 14353.11-2010	2.0	5.4	5.6	5.7	6.0	6.5	5.8	7.4	-6.90~+12.1	
鼎弘公司	铅矿石	本实验方法	25	11.4	11.5	11.5	11.5	11.7	11.5	0.96	-0.87~+1.74	
	铅矿石	GB/T 14353.11-2010	2.0	11.1	12.0	12.1	12.5	13.5	12.2	7.1	-9.02~+10.7	
中硕矿业	铅矿石	本实验方法	20	101	102	103	103	107	103	2.2	-1.94~+3.88	
	铅矿石	GB/T 14353.11-2010	1.0	104	105	106	108	114	107	3.7	-2.80~+6.54	
湘鹤公司	铅矿石	本实验方法	20	201	202	203	203	205	203	0.73	-0.99~+0.99	
	铅矿石	GB/T 14353.11-2010	1.0	205	205	207	209	211	207	1.3	-0.97~+1.93	
正欣公司	铅矿石	本实验方法	20	75	78	79	80	81	79	2.9	-5.06~+2.53	
	铅矿石	GB/T 14353.11-2010	0.5	78	80	81	85	86	82	4.1	-4.88~+4.88	

续表 6

厂家	样品名称	采用方法	取样量/g		银测定值/(g·t ⁻¹)					平均值/ (g·t ⁻¹)	RSD/%	相对误差/%
贵州新材料	含铅物料	本实验方法	15	7.11	7.12	7.12	7.12	7.13	7.12	0.10	-0.14~+0.14	
	含铅物料	GB/T 15249.2-2009 ^[6]	0.5	7.09	7.13	7.13	7.13	7.14	7.12	0.27	-0.42~+0.28	
贵州新材料	铅合金	本实验方法	15	6303	6310	6310	6313	6319	6311	0.10	-0.13~+0.10	
	铅合金	GB/T 4103.10-2012	1.00	6295	6313	6313	6319	6325	6313	0.18	-0.29~+0.19	
贵州新材料	铅合金	本实验方法	15	3057	3060	3061	3062	3065	3061	0.10	-0.13~+0.13	
	铅合金	GB/T 4103.10-2012	1.00	3048	3065	3065	3071	3077	3065	0.35	-0.55~+0.39	
贵州新材料	铅合金	本实验方法	15	80	81	82	83	85	82	2.3	-2.44~+3.66	
	铅合金	GB/T 4103.10-2012	1.00	79	85	86	88	92	86	5.5	-8.14~+6.98	
GB07167	铅精矿	本实验方法	20	623	624	624	625	627	625	0.24	-0.32~+0.32	
	标准物质											
	铅精矿 标准物质	GB/T 8152.10-2012	15	619	622	622	624	627	623	0.47	-0.64~+0.64	

3 结论

采用火试金重量法直接测定铅精矿、铅矿石、铅合金和含铅物料中银含量,结果准确、精密,方法选择性好、测定范围宽和适用性强,操作简便。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 8152.10—2006 铅精矿化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 14353.11—2010 铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析

方法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 4103.10—2012 铅及铅合金化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

[4] 梁金凤,杨之勇. 铅阳极泥中银的分析——火法试金法[J]. 有色矿冶,2012,5(1):50-52.

[5] 中华人民共和国工业和信息化部. YS/T 461.10—2003 混合铅锌矿化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 15249.2—2009 合质金化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.