

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2015.01.014

铋试金法测定高铋物料中的银

夏兵伟

(五矿铜业(湖南)有限公司,湖南 衡阳 421513)

摘要 火法试金最常用的为铅试金,当物料中铋的质量百分含量 $>15\%$ 时,铅试金分析方法测定银量结果精密度差,且结果偏低。实验中研究了铋试金测定高铋铅阳极泥中银量的方法、铋试金和铅试金方法过程对比、铋试金方法中杂质元素 Sb, Cu, As, Ni, Pb 的干扰、铋试金过程中铋扣直接溶解滴定和铋扣灰吹二次试金方法对比。通过多家单位对精密度和加标回收率的考察,相对标准偏差(RSD)在 $0.33\% \sim 0.84\%$,加标回收率在 $96.38\% \sim 100.62\%$,方法准确、可靠。

关键词 铋试金;铅试金;高铋物料;铅阳极泥;银量

中图分类号:O655.1 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)01-0049-04

Determination of Silver in High Bismuth Slag by Bismuth Fire Assaying Method

XIA Bingwei

(Minmetals Copper (Hunan) Company Limited, Hengyang, Hunan 421513, China)

Abstract As the most frequently used fire assaying method, the lead fire assaying method provides bad accuracy and low Ag content when it is applied to the determination of Ag in high bismuth slag (bismuth percent content $>15\%$). A method for the determination of Ag in lead anode mud with high bismuth by bismuth fire assaying was investigated. Analytical conditions were obtained through comparison of the analysis process of bismuth assaying and lead assaying method, the interference of the incidental elements such as Sb, Cu, As, Ni and Pb in the bismuth assaying method, and contrast of direct titration by dissolving bismuth button and titration with second assaying of cupellation of bismuth button. The accuracy and recovery of the method were investigated by a number of units. The relative standard deviations (RSDs) were $0.32\% \sim 0.84\%$ with $96.38\% \sim 100.62\%$ recoveries.

Keywords bismuth assay; lead assay; materials with high bismuth; lead anode mud; silver content

0 前言

综合回收、搭配高附加值物料是冶炼企业的发展趋势,搭配高附加值物料势必带入了高杂质,给冶炼过程带来了一定困难,同时也给分析测试带来了困难。铅冶炼系统在处理含铋的高附加值铅原料时,引起铅电解液中铋离子迅速升高,铅阳极泥中铋

含量也随之升高,最高含铋达 50% ,采用行业标准 YS/T88—1995 分析阳极泥中银量时^[1],发现结果重现性差、超差严重,期间铅电解工段的银回收率严重偏低,损失较大,后经分析为化验结果所致。

银量的分析方法常用的有铅火法试金法、电位滴定法、原子吸收光谱法(AAS)^[2-3]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]等,通过对文献资料的检索,目前铋物料中银量的分析标准方法为 AAS 法,

收稿日期:2014-08-27 修回日期:2014-12-08

作者简介:夏兵伟,男,工程师,主要从事有色金属冶炼分析及分析方法的研究。E-mail:6593035@qq.com

当铅阳极泥中银的含量在 10% 左右, AAS 法显然不适用。检索文献时发现有用铋试金方法测定贵金属的报道, 其中银大多是用作灰吹时的保护剂加入, 因为铋扣在灰吹过程中铋和银发生互熔生成合金, 氧化铋被灰皿吸收的同时会带入银。选择采用铋试金测定铅阳极泥中的银量, 使用火法和湿法相结合, 样品经配料后高温熔融, 利用铋性脆容易破碎的性质, 铋扣破碎后直接溶解滴定, 解决了高铋高银物料中银量分析方法的难题。

1 实验部分

1.1 实验原理

金属铋和金属铅有较大的比重, 铋和铅的性质很接近, 铅试金和铋试金在操作过程中很相似, 氧化铋的还原温度也较低, 只是在配料时用氧化铋代替了氧化铅。铋试金捕集贵金属的能力很强, 能将贵金属定量地富集在合粒中, 贵金属在高温和熔剂的作用下能与铋形成一系列合金或金属互化物, 都能溶解在铋扣中, 铋性脆很易破碎且在硝酸中的溶解速度很快, 铋扣完全溶解后分取体积直接滴定物料中的银含量; 铋扣比铅扣的灰吹温度更低, 将铋扣在 830 °C 时进行灰吹得到贵金属合粒, 铋扣和铅扣在灰吹时有所不同, 铅扣灰吹时铅有部分挥发, 铋几乎不挥发, 在用铋试金方法测定银量时, 灰吹过程中部分银被铋带入灰皿, 必须采用二次试金的方法进行测定^[5-6]。

1.2 主要仪器和试剂

试金熔炼炉; 试金灰吹炉; 电子天平(感量: 0.001 mg)。

氧化铋、氧化铅、碳酸钠均为工业纯粉末; 二氧化硅、四硼酸钠、淀粉、硝酸钾、酒石酸均为分析纯; 硝酸(优级纯)。

硫酸铁铵指示剂(20%): 溶解 20.0 g 硫酸铁铵在约 75 mL 水中, 加入 5 mL 硝酸, 稀释至 100 mL。

硫氰酸钾标准溶液(2.72 g/L): 称取硫氰酸钾 2.72 g, 置于 300 mL 烧杯中, 吹少许水溶解完全, 快速滤纸过滤至 1 000 mL 容量瓶中, 以水洗烧杯、滤纸各 3 次, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

硫氰酸钾标准溶液(1.07 g/L): 称取硫氰酸钾 1.07 g, 置于 300 mL 烧杯中, 吹少许水溶解完全, 快速滤纸过滤至 1 000 mL 容量瓶中, 以水洗烧杯、滤纸各 3 次, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

硫氰酸钾标准溶液(0.36 g/L): 称取硫氰酸钾 0.36 g 置于 300 mL 烧杯中, 吹少许水溶解完全, 快

速滤纸过滤至 1 000 mL 容量瓶中, 以水洗烧杯、滤纸各 3 次, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

1.3 实验方法

准确称取 2 000.0 g 铅阳极泥于试金坩埚中, 按配料比(表 1)加入各熔剂, 混匀。置入预先升温至 900 °C 的试金熔炼炉中, 通电, 在 900 °C 保持 30 min, 再将炉温在 30 min 内升至 1 100 °C, 并保持 10 min, 断电, 出炉。出炉时, 叉取试金坩埚在铁板上轻叩两次, 使坩埚内壁附粘的铋粒沉降, 然后小心将坩埚内熔融体倒入试金铁模内, 冷凝后, 翻倒铁模, 锤打熔渣, 找出熔渣内的小铋珠, 金属铋脆, 铋扣不能猛击, 轻敲除去铋扣上的熔渣。铋扣称重, 30~45 g 为宜。

表 1 铅阳极泥配料比

项目	铅阳极泥	氧化铋	碳酸钠	二氧化硅	四硼酸钠	淀粉
质量	2 000.0	70	40	15	30	5

1.3.1 铋扣溶解滴定

将铋扣稍加破碎, 置于 300 mL 烧杯中, 加入 50 mL 硝酸(1+1), 加入 3 g 酒石酸, 盖上表面皿, 置于电热板上加热至铋扣完全溶解, 用热水洗涤表面皿和烧杯, 冷却, 将溶液移入 250 mL 容量瓶中, 控制硝酸的体积百分含量在 10% 左右, 根据表 2 分取体积至 100 mL 瓷坩埚中, 加 1 mL 硫酸铁铵(20%)指示剂, 用硫氰酸钾标准溶液(0.36 g/L)滴定, 滴至溶液至淡红色不褪色即为终点。计算银含量。

表 2 分取体积

银含量/mg	分取试液体积/mL
≤100	20
>100~200	10
>200	5

1.3.2 铋扣灰吹二次试金

将溶渣和试金镁砂灰皿放入试金灰吹炉内, 升温至 900 °C 预热灰皿 15 min 后, 迅速将铋扣连同小铋珠放入灰皿内, 铋扣脱膜后, 稍开炉门通空气, 将灰吹炉温度控制至 830 °C 继续灰吹待铋全部脱尽, 断电, 开炉门稍降温后, 移出灰皿, 等灰皿冷却退红火后, 尖嘴镊子夹取灰皿内合粒侧面锤去灰渣, 敲打成 1 mm 薄片。放入 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 煮沸的硝酸(1+5), 于电热板上近沸下溶解银完全。取下热水吹洗烧杯壁, 冷却至室温。加 1 mL 硫酸

铁铵指示剂(20%),以硫氰酸钾标准溶液(2.72 g/L)滴定至溶液出现淡红色不褪色为终点。灰吹后的灰皿精确称重,破碎,进行二次铅试金,以硫氰酸钾标准溶液(1.07 g/L),滴定至溶液出现淡红色不褪色为终点。以二次试金中银量相加即为铅阳极泥中银含量。

2 结果与讨论

2.1 铋对铅试金的影响

实验采用的阳极泥含铋为 6.81%,含银为 9.17%,称取 2.000 0 g 铅阳极泥中银的重量为 183.40 mg。在阳极泥中加入不同量的铋,使用行业标准方法——火试金重量法测定其银量,并考察了该方法中金银合粒中的铋含量,结果如表 3。

表 3 铋对铅试金的影响

Table 3 The effect of bismuth on lead fire assaying /mg

试样中铋含量/%	银的重量	合粒中残留铋的重量	减去铋后银的重量
	183.14	0.0078	183.13
10	182.75	0.0042	182.74
	182.73	0.0042	182.72
	182.12	0.18	181.94
15	181.78	0.062	181.72
	179.07	0.016	179.05
	182.56	0.21	182.35
20	180.16	0.84	179.32
	178.70	0.79	178.91
	180.06	0.49	179.57
25	180.74	1.80	178.94
	178.19	0.21	177.98
	180.26	2.82	177.44
30	176.37	0.94	175.43
	179.10	1.32	177.78
	175.76	1.41	174.35
35	180.84	2.30	178.54
	176.22	0.79	175.43
	182.73	2.49	180.24
40	174.10	0.80	173.30
	176.10	1.10	175.00

表 3 数据表明,采用铅试金方法测定阳极泥样品中铋的质量百分含量 > 15% 时,金银合粒重量偏低、重现性差,即测定的银含量结果偏低。实验中发现,样品中铋含量较高时用铅试金分析方法有时也能得到较好的银量结果,是因为此样品中加入的是精铋,精铋对铅试金的影响没有样品中本身含有的铋及其化合物的影响明显,而且在灰吹过程中铋没有完全被灰吹,残留在金银合粒中,被误计为银的量。通过检索文献得知铅阳极泥中含铋 > 15% 时对

铅试金就有干扰,使结果偏低。

2.2 杂质干扰实验

在实验样品中加入杂质,按铋试金的分析方法进行配料,放入熔炼炉中进行实验,干扰情况见表 4。

表 4 杂质干扰实验

Table 4 Interference tests /g

杂质元素	加入量	铋扣重量	试验现象
Sb	5.0	40.5	铋扣能完全灰吹
	9.0	40.0	铋扣能完全灰吹
	30.0	77.5	铋扣增重,铋扣灰吹时有大量浓烟
As	6.0	33.5	铋扣能完全灰吹
	10.0	40.5	铋扣能完全灰吹
	30.0	65.0	铋扣增重,铋扣灰吹时有大量浓烟
Ni	1.0	36.4	熔渣呈黑色,铋扣能完全灰吹
	3.5	35.1	熔渣呈黑色,铋扣能完全灰吹
	6.0	37.5	熔渣呈黑色,铋扣不能完全灰吹
Cu	1.0	36.4	铋扣呈亮银色,熔渣呈蓝色,完全灰吹
	10.0	45.8	铋扣呈红铜色,熔渣呈深蓝色,完全灰吹
	11.0	38.0	灰皿边缘残留较多黑渣
	15.0	41.0	灰皿边缘残留更多黑渣,不能将合粒取出
Pb	30.0	46.3	完全灰吹

表 4 数据表明,As, Sb 加入量达到 30 g,铋扣仍能完全灰吹,且留下残渣较少,所以 As, Sb 对铋试金方法没有影响,Cu 小于 10 g, Ni 小于 3.5 g,铋扣也能灰吹完全,Pb 不论加入多少都不影响铋扣的灰吹。杂质干扰实验表明,铋试金的杂质允许量远大于铅试金的杂质允许量。

2.3 精密度实验

分别对铅阳极泥样品和铅精矿样品按分析步骤进行了精密度实验,其中铅阳极泥含铋为 18.3%,铅精矿样品为高银富矿含铋为 1.62%,分析结果见表 5。

表 5 精密度实验

Table 5 Precision tests of the method /%

样品名称	测定值	平均值	标准偏差	RSD
铅精矿	0.6468 0.6417 0.6372 0.6473			
	0.6489 0.6465 0.6512 0.6354 0.6428 0.0054 0.84			
	0.6386 0.6422 0.6354			
铅阳极泥	0.775 0.748 0.766 0.754 0.735			
	0.783 0.786 0.697 0.770 0.685 0.749 0.0318 0.33			
	0.743			

对精密度实验的样品,同时用铅试金分析方法结果做了对比实验,铅精矿用铅试金分析方法测银的平均结果为 0.6467%,是相吻合的,铅阳极泥用铅试金分析方法测银的平均结果为 9.587%,比铋试金方法的结果偏低。

2.4 加标回收实验

按铋试金分析步骤,加入纯银进行了加标回收实验,结果见表 6。

表 6 加标回收实验
Table 6 Recovery tests of the method /mg

样品名称	加入银量	回收银量	回收率/%
铅精矿	25.812	25.653	99.38
	52.021	52.342	100.62
	101.010	100.564	99.56
	199.625	200.813	100.59
铅阳极泥	25.63	25.72	100.35
	50.65	50.38	99.47
	96.75	96.70	99.95
	198.02	199.10	100.54

3 结论

对铅试金和铋试金分析过程中熔渣、灰皿中的残留银量做了分析对比,其中铋试金熔渣中残银在总银量的 5% 以下,可以采取铋扣直接溶解滴定法测定物料中的银量,灰皿中残留银量的波动较大,为总银量的 4%~8%;铅试金熔渣中残银为总银量的 1% 左右,灰皿中残银为总银量的 2% 左右。同时考

察了铅试金时物料中的铋量有 90% 以上进入了铅扣,影响了铅扣的灰吹效果。通过对铋试金分析方法精密实验和加标回收实验,铋扣溶解测定和二次试金两种方法的重现性好,认为此方法准确可靠,并已经成熟地应用于生产实践,为高铋物料中银量的分析提供了依据。

参考文献

- [1] 国家质检总局. YS/T 88—1995 铜铅阳极泥化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社, 1995.
- [2] 林海山. 火焰原子吸收光谱法测定废杂铜中银量[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(增刊): 50-52.
- [3] 雷素函,冯静弦. 火焰原子吸收光谱法测定铅冶炼渣中的银量[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(增刊): 62-64.
- [4] 张志喜,黄惠琴. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的银、砷、锑、铋[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(1): 46-49.
- [5] 符斌,李华昌. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990.
- [6] 肖幼萍,陈丹,陈培军. 火试金法测定冶金中间产品中金银含量的改进试验研究[J]. 长春教育学院学报, 2009, 25(1): 59-61.