

文章编号:1673-9981(2012)03-0211-04

用火试金法富集贵金属溶液中的金和钯

施平, 陈小兰

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)分析测试中心, 广东 广州 510650

摘要: 将经浓缩的小体积的贵金属溶液直接加入到火试金配料中,用火试金方法分离贵金属元素中的金和钯及其它杂质元素.实验结果表明,该方法的分析结果与经典的活性炭吸附方法相符,相对标准偏差为1.02%~10.9%($n=6$).

关键词: 贵金属溶液;火试金法;金;钯

中图分类号: O614.123;O614.82

文献标识码: A

贵金属溶液是指在提取、富集及精炼贵金属过程中产生的含贵金属的溶液,准确地分析贵液中的贵金属,如金、钯、银、铑、铱和铂等元素,是生产过程中十分重要的环节.分析贵金属溶液一般是先对贵金属元素进行富集,再进行测定.常用的方法有溶剂萃取法、离子交换法、共沉淀法和活性炭吸附法(仅用于金元素的分析)等,但这些方法都存在着流程长、费时费力的不足^[1].随着现代分析仪器的广泛应用,现在日常分析中也往往对贵金属溶液不做任何分离富集,而是用仪器(如原子吸收、ICP等离子光谱等)直接测定,这往往受溶液中主体元素或含量比贵金属元素高的杂质元素的干扰,可靠性比较差.传统的火试金法,对成分复杂、含量低的样品分离富集效果好,测定结果可靠,但要求试样为固体形态,对于液态的试样,往往需先转化为固体的形态,其操作手续较复杂,而且也易产生损失现象^[2].

本文根据贵金属溶液中金或钯的大致含量,将贵金属溶液直接浓缩到某一体积,然后用移液管准确吸取一小体积的液体,放入到装有配料的坩埚中,采用火试金法进行分离富集.该法操作简单可靠,通过预先浓缩溶液体积,可有效地降低测定下限,而且测定过程中不易产生损失.该法测定结果比较准确,适用于制定标准分析及仲裁分析.另外,本方法的操作步骤(对液体试样)几乎与火试金法处理

固体试样的操作步骤相同,这在同时处理液体和固体试样时,能大大简化工作量.

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: 混合熔剂(碳酸钠、硼砂、二氧化硅、一氧化铅和银粉)、硫酸钠、硝酸、盐酸,它们均为分析纯;金标准溶液系列(1~100 $\mu\text{g/mL}$,介质为5%盐酸)、钯标准溶液系列(1~100 $\mu\text{g/mL}$,介质为5%盐酸),活性炭.

仪器: WFX-IC原子吸收分光光度计(附金、钯空心阴极灯及附属设备),马弗炉(附有温度控制器,使用温度为950 $^{\circ}\text{C}$).

其它: 陶土坩埚(容积为500 mL);灰皿为自制,是在灰皿模上由水泥(425号)、镁砂及水自制而成,其中镁砂粒度为 -0.074 mm 占85%.首先按 $m(\text{水泥}):m(\text{镁砂}):m(\text{水})=15:85:10$ 搅拌均匀,然后在灰皿模上压制成型,阴干后备用.灰皿的顶部内径约35 mm、外径约40 mm、高约20 mm、深约15 mm.

1.2 试验方法

1.2.1 预处理及熔样

预处理: 首先用原子吸收分光光度计测量原始的贵金属溶液中金(钯)的大致含量,然后按表1对

收稿日期:2011-02-29

作者简介:施平(1963-),男,浙江永康人,本科,高工.

表1 贵金属溶液的预处理

Table 1 First treatment of precious metals solution

原始溶液中金钯含量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	吸取水样体积/mL	处理方法
≥ 50	0	直接吸取 5 mL 原液,注入到混合熔剂中
10~50	100	加热浓缩后定容在 25 mL 容量瓶中,吸取 5 mL 浓缩液注入到混合熔剂中
5~10	250	同上
1~5	500	同上
0.5~1	1000	同上

原液进行预处理。

熔样:将 20 g 的碳酸钠、10 g 的硼砂、7.5 g 的二氧化硅、80 g 的一氧化铅及 3.2 g 的面粉和约 0.1 g 的银粉放入陶土坩埚中并搅拌均匀,再在该混合熔剂中间压一个凹位,将原始或浓缩后的一定体积的试液放入在凹位中,推平后在上面覆盖一层硫酸钠(约 10 g),然后将陶土坩埚放进马弗炉中,升温至 950 $^{\circ}\text{C}$,并保温 10 min 后,取出、冷却,砸碎陶土坩埚,取出铅扣,将其锤成方形。在熔样过程中加入银粉,是为了其和金(钯)形成合金粒,并在灰吹过程中保护金(钯),防止其损失。

1.2.2 灰吹及溶样

灰吹:首先将灰皿放进 920 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中,预热

约 20 min 后,将铅扣放入在灰皿中,炉温降低至 880 $^{\circ}\text{C}$ 时进行灰吹,当灰皿中出现闪光的贵金属合金粒时,取出灰皿,冷却。

溶样:把贵金属合金粒放进 200 mL 烧杯中,先加入 10 mL 硝酸,加热使合金粒溶解,再加入 10 mL 盐酸,继续加热至氯化银沉淀凝聚,至最终溶液体积约在 5 mL 左右,取下冷却,定容在 100 mL 容量瓶中。

1.2.3 测定

用原子吸收分光光度计,对制成试液及金、钯标准溶液进行测定,分光光度计的测定参数列于表 2。

表2 仪器的测定参数

Table 2 The measuring parameters of the instrument

元素	波长/nm	电流/mA	狭缝/nm	燃烧器高度/mm	空气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	乙炔流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
金	242.8	3.0	0.2	6.0	4.0	0.8
钯	244.8	3.0	0.2	6.0	4.0	0.8

2 结果及讨论

2.1 试液体积

由于所吸取的试液体积的大小对测试结果有一定的影响,因此一定要保证混合熔剂能完全将其吸收。否则,过多的试液会从外面包裹的混合试剂中渗出,进而从陶土坩埚的缝隙中渗出,造成试液的流失,影响测试结果。另外含有水分较多的试样,在熔样过程中也易产生飞溅现象,引起测定结果的偏低。表 3 为吸取不同体积的金标准溶液的测定结果。

由表 3 可知,随着所吸取的金标准溶液体积的

增加,金的回收率逐渐降低,当所测溶液体积为 5 mL 时,金的回收率最高;当所测试样体积为 10 mL 时,回收率达到 97.5%。上面所述混合试剂的用量,可有效吸附 10 mL 的试液,但为保险起见,选择试液的体积为 5.0 mL。

2.2 金、钯元素在溶液中的检测下限

由于贵金属溶液中元素种类繁多,在溶液加热的过程中如有沉淀物析出或溶液浑浊等现象出现,可适当加入盐酸、硝酸或两者的混酸,并加热使之溶解,但应保持溶液的酸度在 20% 左右,若上述现象没有消失,这表明对溶液的浓缩已到了极限,应适当稀释溶液,使之保持澄清。根据溶液体积前后的

表3 吸取不同体积贵金属溶液的测定结果

Table 3 Results of testing precious metal solutions with different volume

金标准溶液体积/mL	金的理论值/ μg	平均值($n=3$)/ μg	金回收率/%
5.0	50	49.2	98.4
10.0	100	97.5	97.5
15.0	150	146.0	97.3
20.0	200	180.2	90.1
25.0	250	210.0	84.8
30.0	300	有明显飞溅现象,没有测定	

变化,可得出溶液的最大富集倍数,由此算出此类溶液的检测下限。

2.3 加标回收试验

2.3.1 金元素

取10个陶土坩埚,先加入混合熔剂,再在1~5号陶土坩埚中,分别加入5 mL铜试液及5.0 mL的含金20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的金标准溶液,在6~10号陶土坩埚中,分别加入5 mL铜试液及5.0 mL的含金100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的金标准溶液,然后按照试验步骤进行试验,

测定结果列于表4。由表4可知,金的回收率在95%以上,能满足本单位对外的分析服务要求。

2.3.2 钯元素

取10个陶土坩埚,先加入混合熔剂,再在1~5号陶土坩埚中,分别加入5 mL铜试液及5.0 mL的含钯20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钯标准溶液,在6~10号陶土坩埚中,分别加入5 mL铜试液及5.0 mL的含钯100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钯标准溶液,然后按照试验步骤进行试验,测定结果列于表5。由表5可知,钯的回收率在95%以上,能满足本单位对外的分析服务要求。

表4 金加标回收试验结果
Table 4 Results of gold recovery tests

序号	加入金量/ μg	测得金量/ μg	回收率/%
1	100	96.3	96.3
2	100	96.1	96.1
3	100	95.7	95.7
4	100	97.0	97.0
5	100	96.4	96.4
6	500	485	97.0
7	500	488	97.6
8	500	483	96.6
9	500	481	96.2
10	500	480	96.0

表5 钯加标回收试验结果
Table 5 Results of palladium recovery tests

序号	加入钯量/ μg	测得钯量/ μg	回收率/%
1	100	97.3	97.3
2	100	97.1	97.1
3	100	96.7	96.7
4	100	97.0	97.0
5	100	97.9	97.9
6	500	489	97.8
7	500	488	97.6
8	500	481	96.2
9	500	490	98.0
10	500	479	95.8

2.4 精密度试验及方法对照

2.4.1 金元素

为了验证本法的可靠性,根据实际情况配制了金含量不同的三种试样,含量分别为400 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (样品编号分别为a, b和c),并用不同的方法分别对它们进行多次的重复测定,不同试验方法对照结果列于表6。由表6可知,当溶液中金的含量在20~400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,采用本文所用的方法测试,其精密度结果能满足对外分析任

务的要求。

2.4.2 钯元素

为了验证本法的可靠性,根据实际情况配制了钯含量不同的三种试样,含量分别为350 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 140 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和35 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (样品编号分别为d, e和f),并用不同的方法进行多次的重复测定,并与其他方法对照,试验结果列于表7。由表7可知,当溶液中钯的含量在35~350 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,采用本文所用的方法测试,其精密度结果能满足对外分析任务的要求。

表6 本法金的精密度试验与经典方法测定结果的对照

Table 6 Comparison of results of gold precision between the fire-assaying and classical method

样品编号	本法所测金含量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	活性炭吸附法所测金含量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
a	400.1, 389.6, 391.7, 405.2, 393.1, 386.5 平均值 394.4 相对标准偏差 1.77%	三次结果平均值 409.0
b	100.4, 102.8, 107.7, 98.2, 96.4, 98.2 平均值 100.6 相对标准偏差 4.06%	三次结果平均值 106.5
c	20.8, 22.0, 21.3, 18.6, 17.5, 16.9 平均值 19.5 相对标准偏差 10.9%	三次结果平均值 20.7

表7 本法钯的精密度试验与其他方法测定结果的对照

Table 7 Comparison of results of palladium precision between the fire-assaying and other method

样品	本法的测定结果/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	溶液蒸干法测定结果/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
d	357.1, 359.6, 351.7, 349.8, 355.1, 356.5 平均值 355.0 相对标准偏差 1.02%	三次结果平均值: 345.2
e	138.0, 134.8, 139.6, 141.2, 140.1, 140.8 平均值 139.1 相对标准偏差 1.71%	三次结果平均值: 141.5
f	33.8, 32.0, 31.3, 36.6, 37.5, 37.9 平均值 34.9 相对标准偏差 8.23%	三次结果平均值: 36.7

3 结论

采用用火试金法测定溶液中金、钯元素,其测定结果分别与经典的活性炭吸附法及溶液蒸干法的测定结果很好地吻合,金、钯含量的相对标准偏差均符合实际工作的测定要求,表明在本法的操作

过程中贵金属溶液中金、钯元素基本上无损失。

参考文献:

- [1] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 186.
- [2] 林海山. 简易试金法测定的金和钯[J]. 黄金, 2002, 23(5): 44.

Concentration of the golden and palladium element in precious metals solution with fire-assaying method

SHI Ping, CHEN Xiaolan

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: Little volume of precious metals solution could be direct injected into the batching of fire-assaying, and the elements of the gold and palladium could be separated from the impurity elements by the method of fire-assaying. The gold analytical results using this method corresponded with the results of classical method. The relative standard deviation was 1.02%-10.9% ($n=6$).

Key words: precious metals solution; fire-assaying method; gold; palladium