

铅试金捕集-火焰原子吸收光谱法测定 印刷线路板中的金和钯

肖红新

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510651

摘 要:通过铅试金捕集线路板中的金和钯,再以王水溶解,在仪器的设定条件下,在5%的盐酸介质中,以空气-乙炔为火焰,采用原子吸收光谱法测定金和钯,该法测金的标准偏差为0.29,测钯的标准偏差为0.24,表明该法的测定结果准确。

关键词:铅试金;原子吸收光谱法;金;钯

中图分类号:O0657

文献标识码:A

印刷线路板主要由三部分组成:金属、塑料和非金属氧化物,三者所占比例大约为4:3:3,其中的金属主要包括铜、铁、铅、镍、锡及贵金属等。贵金属作为废旧电子产品贸易的重要计价元素,准确快速地测定其中的含量可为贸易和回收工艺提供客观的数据依据。

金、钯的分离富集有湿法^[1]和火试金法^[2]。金的湿法分离有氰化法、硫脲法、王水法等,金的富集有活性炭吸附法、泡沫塑料吸附法、树脂吸附等。

熔铅是良好的金、钯富集剂^[3],铅试金是经典的富集方法之一,它取样代表性好、适应范围宽、富集效率高,是国家标准中检测金、钯的常用富集方法。

金、钯的测试方法有重量法、分光光度法、容量法、原子吸收法和发射光谱法等^[4]。由于线路板的成分复杂、结构特殊,很多金属被塑料包裹,若直接采用湿法浸取,贵金属很难完全浸出。目前,采用铅试金捕集-原子吸收光谱法测定线路板中的金和钯尚未见文献报道。本文通过铅试金捕集线路板的金和钯,再以王水溶解,在仪器的设定条件下,分别在5%的盐酸介质中,采用火焰原子吸收光谱法测定金和钯,取得了满意的结果。

1 试验部分

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:硝酸、盐酸(均为分析纯);碳酸钠、二氧化硅、硼砂、黄丹(PbO)、面粉、硝酸钠、氯化钠(均为工业纯);纯金、纯钯、纯银(含量均大于99.95%)。

主要设备与仪器:马弗炉、灰吹炉、试金坩埚(300 mL)、镁砂灰皿(85份水泥15份镁砂与十分之一的水混合压制而成);原子吸收光谱仪(北京第二光学仪器厂,WFX-130B);金、钯空心阴极灯;电子天平(0.01,0.0001)。

制备金标准储备溶液(0.1 mg/mL):称取0.1000 g纯金于100 mL烧杯中,加15 mL王水,再加两滴5%氯化钠溶液,低温加热溶解,冷至室温后,移入1 L容量瓶,加50 mL盐酸,定容,摇匀。

制备钯标准储备溶液(0.1 mg/mL):称取0.1000 g纯钯于100 mL烧杯中,加15 mL王水,再加两滴5%氯化钠溶液,低温加热溶解,冷至室温后,移入1 L容量瓶,加50 mL盐酸,定容,摇匀。

收稿日期:2012-04-26

作者简介:肖红新(1972-),男,湖南邵东人,高级工程师,本科。

1.2 铅试金原理

铅试金是将冶金学原理与工艺应用于分析化学的一种分析方法,它是借助固体熔剂在高温的作用下分解样品和富集贵金属,被还原的熔铅对贵金属有很好的溶解性,被熔铅溶解的贵金属由于比重大而下沉到坩埚底部形成合金铅扣,贱金属与熔剂化合成熔渣,熔渣的比重小,浮在坩埚上面,这样就可将贵金属分离富集.铅在高温下氧化成氧化铅,易渗透于镁砂灰皿中,而贵金属不会,这样就可使贵金属与铅分离,得到贵金属银珠,然后选择适当的方法测定这些贵金属.

1.3 试验方法

1.3.1 取样与制样

线路板的成分复杂、结构特殊,金属与其他组分交叉共存,在同一块线路板上,各部分的金属含量不尽相同.一般可以通过两种方法解决各组分分布不均匀的问题:一是将线路板全部磨碎,制成组分均匀的样品,缩分后取其中部分试样进行化验;二是将整块线路板化学处理,所有待测元素全部溶解后再测定.由于线路板的组成和结构特殊,不宜采用磨碎的方法对其进行制样和化验,而对线路板进行化学处理,进行全样品分析,适用于对线路板各

元素的分析.

对于送检的线路板,首先要分类,每一类作为一个样品分别化验,然后从每一类样品中选取一块有代表性的线路板进行化验,或者将全部送检线路板作为一个样品进行化验.将待检验的线路板全部剪成小于3 mm×3 mm的小块,剪好后将其称重.

1.3.2 配料

配料是火试金中的重要一环,关系到分离富集的效果,适当的配料可以降低样品的熔融点,并可改善样品的流动性,便于熔铅富集贵金属.

配料首先要考虑的是熔渣的硅酸度(酸性氧化物氧的总量与碱性氧化物氧的总量的比值).硅酸度过高,熔渣的流动性变差,会产生半熔融状态,熔渣中易残留铅粒,使分析结果偏低;硅酸度过低,熔渣的碱性增强,会腐蚀坩埚,使坩埚渗漏.因此,必须根据样品的组成、性质及所要求的硅酸度范围来确定配料的配方.通过湿法溶解,采用等离子发射光谱对线路板的主要金属成分进行了测定,结果列于表1.

由表1可见,在线路板中,金属大约占40%(其中大部分是铜),其余是塑料(约占30%)和惰性氧化物玻璃纤维(约占30%).根据线路板的组成特性和重量,按照表2配料,硅酸度符合要求,试金效果好.

表1 印刷线路板中主要金属的含量

Table 1 Content of main metal in circuit board

元素	Cu	Pb	Fe	Zn	Al	Ti	Ni	Sb	Sn	合计
含量 w/%	24.3	2.0	4.5	0.5	2.7	1.4	3.0	1.5	3.5	43.4

表2 配料表

Table 2 Charge mixture table

试样重量/g	碳酸钠/g	硼砂/g	二氧化硅/g	氧化铅/g	纯银/g
<5	10	5	5	80	0.1
5~10	20	8	10	150	0.1
10~15	30	10	12	200	0.1
15~20	30	12	15	250	0.1

因坩埚的容积只有300 mL,且在高温下的反应较剧烈,熔体容易飞溅,所以每次试金样品的重量应限制在20 g以内,若样品的重量超过20 g,则应先将其分成重量不超过20 g的若干份,再分别进行配料-试金-灰吹,最后合并银珠进行溶解-测定.

1.3.3 熔炼

配料与样品混合均匀后倒入试金坩埚,上面覆盖一层约15 g的氯化钠,将坩埚放入900 ℃的试金炉中,关闭炉门,保温10 min后,在40~50 min内升温到1100 ℃,再保温10 min,取出坩埚,趁热在铁板上轻敲2下,使所有铅沉于坩埚底部,冷却后敲碎坩埚取出铅扣.

1.3.4 灰 吹

将铅扣锤成四方形,放入在900℃下已灼烧20 min的镁砂灰皿中,关闭炉门2 min,待熔铅脱膜后,稍开炉门,将炉温保持在880℃灰吹.当合金出现光辉点时,将灰皿放置在炉门口1 min后,取出冷却.

1.3.5 溶 金

用铁锤将银珠表面的废渣敲干净,将银珠置于100 mL烧杯中,加(1+1)硝酸10 mL,在低温电热板上加热溶解,待银珠溶解完全后,取下,加2滴5%氯

化钠溶液,再缓慢加入30 mL王水,摇动烧杯以分散氯化银沉淀,将烧杯继续放在低温电热板上加热,直至溶液的体积大约小于10 mL时,取下烧杯,冷却,定容100 mL容量瓶.分取一定体积的溶液稀释,使金的浓度小于10 μg/mL,然后按照仪器的设定条件测其吸光度.

1.3.6 测 定

原子吸收光谱仪测定金、钯的设置条件列于表3. 绘制金标准曲线:分别取金标准储备溶液0.0,

表3 原子吸收光谱仪测金、钯的设置条件							
Table 3 The parameters of determination of gold and palladium by flame-atomic absorption spectrometry							
元素	波长/nm	燃烧高度/mm	狭缝/nm	灯电流/ mA	乙炔流量/ (L·min ⁻¹)	空气流量/ (L·min ⁻¹)	火焰类型
Au	242.8	6	0.4	3	1.0	7.0	氧化性蓝色火焰
Pd	244.8	6	0.2	3	1.2	7.0	氧化性蓝色火焰

2.0,4.0,6.0,8.0及10.0 mL,置于一组100 mL容量瓶中,在各容量瓶中加入5 mL盐酸,定容,混匀,在测金仪器的设定条件下测其吸光度.

绘制钯标准曲线:分别取钯标准储备溶液0.0,2.0,4.0,6.0,8.0及10.0 mL,置于一组100 mL容量瓶中,在各容量瓶中加入5 mL盐酸,定容,混匀,在测钯仪器的设定条件下测其吸光度.

2 结果与讨论

采取一次试金多次测试的形式,按照1.3节的试验方法对一个样品进行了测试,测试结果列于表4.

2.1 样品还原力试验

通过测试样品的还原力,即可根据样品的还原

表4 样品测试结果				
Table 4 The testing result of sample				
元素	含量/(g·t ⁻¹)	平均值 (g·t ⁻¹)	标准偏差	相对标准 偏差/%
Au	40.5,39.8,40.0,40.3,40.4,39.9,40.3,40.7	40.2	0.29	0.72
Pd	15.3,15.6,15.8,15.0,15.5,15.4,15.1,15.5	15.4	0.24	1.59

力添加适量的还原剂(面粉)或氧化剂(硝酸钾)来控制铅扣的大小(一般控制在30 g左右).测试方法为:称取5.0 g样品、10 g碳酸钠、5 g二氧化硅、5 g硼砂、50 g氧化铅,混合后转入试金坩埚,按1.3.3节的步骤进行铅试金,称取铅扣的重量,按式(1)计算出样品的还原力

样品还原力= $\frac{\text{铅扣重量}}{\text{样品重量}}$ (1)

按上述配料所得的铅扣重量为25.5 g,样品的还原力大约为5.

如果按铅扣30 g计算,当样品重量小于6 g时,

需加还原剂面粉,由于面粉(C₆H₁₀O₅)的还原力为12,在此条件下面粉的用量可由式(2)计算

面粉用量= $\frac{30 - \text{样品重量} \times \text{样品还原力}}{12}$ (2)

当样品的重量大于6 g时,需加氧化剂硝酸钾(硝酸钾的还原力为4),硝酸钾的用量由式(3)计算

硝酸钾用量= $\frac{\text{样品重量} \times \text{样品还原力} - 30}{4}$ (3)

2.2 样品的粒度

由于试样必须与熔剂充分混合,即必须增大试

样与熔剂的接触面,才有利于它们之间的化学反应和增加熔铅捕集贵金属的机会.所以样品的颗粒越细越对铅试金越有利.使用铁钳或其他工具制成的样品虽然没有磨样机磨出来的细,但由于线路板中的塑料大部分是由C—H—O组成的,熔点低,在高温下生成的CO₂和H₂O不断从熔液中冒出,起到了搅拌的作用,可增加物料间的接触,另外,样品中还含有玻璃纤维,即二氧化硅,可起酸性助熔剂的作用.由于样品具有这两个特点,因此,用铁钳剪出来的样品虽然较粗,但对试金效果没有多大影响,不过为了试金效果更好,应尽量剪细些.

2.3 试金效果

试金效果可以从熔体有没有飞溅、坩埚是否渗漏、铅扣的大小和表面光洁度等表观来判断,还可以通过残渣的二次试金结果来判断.如果对残渣进行二次试金的结果金、钯含量高,说明试金效果差.二次试金是将熔渣和灰皿砸碎磨细,加入50 g碳酸钠、30 g硼砂、30 g二氧化硅、4 g淀粉,混匀后全部转入坩埚,上盖氯化钠,试金,灰吹.对几个样品试金后残渣的二次试金分析结果表明,渣中的金、钯的含量均小于0.5 g/t,金、钯的残留量低,说明铅试金富集的效果好.

2.4 干扰及酸度

火试金最终得到的是银珠,银珠中除大部分是银外,还包含了少量的贵金属,基本无其它杂质.所以在对其采用原子吸收测定时没有其它金属离子的光谱干扰.在盐酸介质中采用原子吸收测定金和钯,适应的酸度范围宽,实验结果表明,盐酸酸度在1%~10%对吸光度无影响.

3 结论

铅试金可分离富集大剂量线路板样品中的金和钯,采用原子吸收光谱测金的标准偏差为0.29,测钯的标准偏差为0.24.因此,本方法的测定结果准确.

参考文献:

- [1] 孙兴家. 活性炭吸附金的机理、应用及工艺管理[J]. 黄金科学技术, 1994, 2(5):35.
- [2] 薛光着. 金的分析化学[M]. 北京:宇航出版社, 1991:65-75.
- [3] 黎鼎鑫,王永禄. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙:中南大学出版社, 1991:249.
- [4] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:219-329.

Determination of gold and palladium in printed circuit board by plumbum assaying-flame atomic absorption spectrometry method

XIAO Hongxin

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals),
Guangzhou 510650, China

Abstract: In this paper, gold and palladium in circuit board are enriched by plumbum assaying, then dissolved by aqua fortis. Under certain parameters of instrument and hydrochloric acid of 5% medium, Air-acetylene flame-atomic absorption spectrometry method was used to determinate the gold and palladium. The standard deviation of determination of gold and palladium is 0.29 and 0.24, meaning that the testing result is accurate.

Key words: plumbum assaying; atomic absorption spectrometry; gold palladium