ICS 77.120.60

H 13

中华人民共和国工业和信息化部 发布

XXXX-XX-XX实施

XXXX-XX-XX发布

高铋铅化学分析方法

第3部分：金和银含量的测定

火试金重量法

Methods for chemical analysis of Bismuth-rich lead

Part 3：Determination of gold and silver contents—

Fire assay method

(送审稿)

YS/T XXXX.3—201X



中华人民共和国有色金属行业标准

前 言

YS/T XXXX-201X 《高铋铅化学分析方法》分为6个部分：

——第1部分：铅含量的测定Na2EDTA 滴定法；

——第2部分：铋含量的测定Na2EDTA 滴定法；

——第3部分：金和银含量的测定火试金重量法；

——第4部分：锑含量的测定火焰原子吸收光谱法和硫酸柿滴定法；

——第5部分：铜含量的测定火焰原子吸收光谱法；

——第6部分：锡含量的测定碘酸钾滴定法。

本部分为YS/TXXXX-201X的第3部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本标准负责起草单位：北矿检测技术有限公司、湖南有色金属研究院。

本部分起草单位：北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、郴州金贵银业股份有限公司、水口山有色金属有限公司、昆明冶金研究院、铜陵有色金属集团控股有限公司、国家有色贵重金属产品质量监督检验中心、湖南有色金属研究院、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、金隆铜业有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、湖南省有色地质勘查研究院、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司。

本部分主要起草人：王皓莹、史博洋、朱琳、肖红新、谢辉、廖小辉、 刘伟、郭 园、谢昆良、闫豫昕、邵从和、柳成华、谢磊、肖刘萍、李四红、谭平生、唐华全、王慰、王飞虎、张烘波、郭杨、罗荣根、（金隆缺）、魏雅娟、叶玲玲、肖立青、黄利宁、廖家章、朱吾金。

高铋铅化学分析方法

第3部分：金和银含量的测定

火试金重量法

1 范围

本部分规定了高铋铅中金和银含量的测定方法。

本部分适用于高铋铅中金和银含量的测定。测定范围：金1.00g /t～50.00 g/t，银1000 g/t～35000 g/t。

2 方法提要

试料与适量的熔剂熔融，以铅捕集金、银形成铅扣。其他杂质与熔剂生成易熔性熔渣，利用铅扣与熔渣的密度不同，使铅扣与熔渣分离。将铅扣灰吹，得到金银合粒，用称量法测定合粒质量。利用金不溶于硝酸的性质，使金与银及合粒中残留的微量杂质分离，金粒质量与分金液中补正的金量之和为金质量。用电感耦合等离子体发射光谱法测定分金液中杂质质量，合粒量减去金粒与合粒中杂质质量即为银质量。

3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.1无水碳酸钠，工业纯，粉状。

3.2氧化铅，粉状。

3.3二氧化硅，工业纯，粉状。

3.4硼砂，工业纯，粉状。

3.5氯化钠，工业纯，粉状。

3.6淀粉，粉状。

3.7 盐酸（ρ1.19g/mL）。

3.8 盐酸（1＋1）。

3.9 硝酸（ρ1.42g/mL），优级纯。

3.10 硝酸（1＋1），不含氯离子。

3.11 硝酸（1＋7），不含氯离子。

3 12 乙酸（1＋3）。

3.13 混合酸：3份盐酸加1份硝酸，混合。

3.14 金标准贮存溶液：称取0.1000g金（*w*Au≥99.99%）于100mL烧杯中，加入2 mL硝酸（3.9）和6 mL盐酸（3.7），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至近干，取下稍冷，加入20mL盐酸（3.8），用少量水冲洗杯壁及表面皿，煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却。将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg金。

3.15铅标准贮存溶液：称取1.0000g金属铅（*w*Pb≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40mL硝酸（3.10），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含2mg铅。

3.16 铋标准贮存溶液：称取1.0000g金属铋（*w*Bi≥99.99%）于250 mL烧杯中，加入20mL硝酸（3.9），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500mL容量瓶中，用硝酸（3.11）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含2mg铋。

3.17碲标准贮存溶液：称取0.1000g碲粉（*w*Te≥99.99%）于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.9），在水浴中缓慢溶解，取下冷却。移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg碲。

3.18 铂标准贮存溶液：称取0.1000g铂（*w*Pt≥99.99%）于100mL烧杯中，加入2 mL硝酸（3.9）和6 mL盐酸（3.7），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至近干，取下稍冷，加入20mL盐酸（3.8），用少量水冲洗杯壁及表面皿，煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却。将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铂。

3.19 钯标准贮存溶液：称取0.1000g钯（*w*Pd≥99.99%）于100mL烧杯中，加入2 mL硝酸（3.9）和6 mL盐酸（3.7），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至近干，取下稍冷，加入20mL盐酸（3.8），用少量水冲洗杯壁及表面皿，煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却。将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg钯。

3.20混合标准溶液：分别移取10.00 mL金、铅、铋、碲、铂钯标准贮存溶液（3.14～3.19）于100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（3.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL分别含100μg金、200 μg铅、200 μg铋、100μg碲、100μg铂、100μg钯。

4 仪器设备

4.1天平：超微量天平，感量 0.001 mg。

4 2试金电炉：最高加热温度不低于 1350℃。

4.3试金坩埚：材质为耐火粘土，容积为300mL左右。

4.4灰皿（骨灰灰皿或镁砂灰皿）：顶部内径约 35 mm，底部外径约 40 mm，高约 30mm，深约 17 mm。

4.5 瓷坩埚：容积为 30 mL。

4.6 铸铁模。

4.7 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

——在仪器的最佳工作条件下，用1.0μg/mL的铜标准溶液测量11次，其光强度的相对标准偏差不超过2.5%。

——各元素推荐的分析谱线见表1。

表1 各元素推荐的分析谱线

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Au | Pb | Bi | Te | Pt | Pd |
| 波长nm | 267.594 | 220.353 | 223.061 | 214.282 | 214.424 | 340.458 |

5 试样

将试样加工至4mm以下，用磁铁除去加工时带入的铁屑，然后过0.425mm筛，筛上、筛下分别称重后，备用。

6试验步骤

6.1 试料

按表2称取试样，精确至0.0001g。

表2 试料质量

|  |  |
| --- | --- |
| 含量/(g/t) | 试料质量/g |
| *w*Ag ≥1000~10000或*w*Au≤1.00 | 5.00 |
| *w*Ag ≥10000~30000或*w*Au＞1.00 | 2.00 |

6.2 平行试验

平行做两份试验。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

测定方法：称取200 g氧化铅（3.2）、40 g无水碳酸钠（3.1）、20 g 二氧化硅（3.3）、10g硼砂（3.4）、3.0 g淀粉（3.6）于试金坩埚中，搅拌均匀，覆盖约10 mm厚的氯化钠（3.5），以下按6.4.2～6.5.2进行。

6.4 试金测定

6.4.1 配料

各项熔剂按表3用量配料。

表3 配料表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 熔剂组分 | 碳酸钠 | 氧化铅 | 二氧化硅 | 硼砂 | 淀粉 |
| 质量/g | 30 | 100 | 10 | 15 | 3.0 |

将试料（6.1）及上述配料置于试金坩埚（4.3）中，搅拌均匀，覆盖约10 mm厚的氯化钠（3.5）。

6.4.2 熔融

将坩埚置于900℃的试金电炉（4.2）中，关闭炉门。在45min~60 min内升温至1100℃，保温5min后出炉。将坩埚平稳地旋动数次，并在铁板上轻轻敲击二、三下，小心将熔融物倒入已预热过且涂有深层机油的铁模中。冷却后将铅扣与熔渣分离，将铅扣捶成立方体，称重（保持铅扣25g～40g）。收集熔渣保留铅扣。

6.4.3 灰吹

将铅扣放入已在900℃试金炉中预热20min的灰皿中，关闭炉门lmin～2min，待熔铅脱膜后，稍开炉门，同时控制炉温在880℃进行灰吹，当合粒出现光辉点，灰吹即告结束，把灰皿移至炉门口，放置lmin。取出冷却后，用镊子取出合粒置于瓷坩埚（4.5）中。

6.4.4 二次试金

将熔渣及灰皿粉碎后（粒度＜0.104 mm），按以下方法配料，进行二次试金。

方法：将熔渣和灰皿（全部）、50g无水碳酸钠（3.1）、50g氧化铅（3.2）、50g二氧化硅（3.3）、40g硼砂（3.4）、4g淀粉（3.6）置于原试金坩埚中，搅拌均匀后，覆盖约10 mm厚氯化钠（3.5），以下按6.4.2~6.4.3进行。

注：若熔渣量大可更换为大体积试金坩埚,也可采用熔渣和灰皿分开二次试金，两个铅扣合在一起灰吹。

6.4.5 分金

加入10mL乙酸（3.12）于瓷坩埚（4.5）中（含两颗合粒），加热微沸3 min ~5 min，洗涤至合粒表面无附着物。用倾泻法倾出溶液，用温水冲洗合粒3次，洗涤液弃去，烤干瓷坩埚。冷却后，在天平（4.1）上称量，得合粒质量*m*­1。将合粒压成薄片，置于瓷坩埚中，加入15mL～20 mL热硝酸（3.11），于低温电热板上加热，保持近沸，使银溶解。待反应停止后继续加热5min~10min，取下稍冷，用倾泻法小心将溶液倒入100mL烧杯中，用热水冲洗坩埚2次，洗涤液合并于烧杯中。加入15mL热硝酸（3.10）于瓷坩埚中，于低温电热板上加热至近沸，并保持15min～20min，使银完全溶解。小心将溶液倒入上述100mL烧杯中。用温水冲洗瓷坩埚及金粒3次，洗涤液合并于烧杯中。将瓷坩埚置于电热板上低温烤干，在约600 ℃马弗炉中进行退火约5min。取出冷却后，将金粒放在天平（4.1）上称量，得金粒质量*m*2。

6.5 合粒补正测定

6.5.1分金溶液的处理

将盛有分金溶液的烧杯置于电热板上，低温加热至体积约5mL~10mL，取下，稍冷，加入5 mL盐酸（3.7），盖上表面皿，加热微沸，取下冷却至室温后，将溶液与沉淀转移至相100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。静置澄清。

6.5.2 测定

于电感耦合等离子体发射光谱仪上，在仪器运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，用配制好的系列标准溶液(6.5.3)进行标准化或校准标准工作曲线，各元素工作曲线相关系数应在0.999以上，否则需重新进行标准化或重新配制系列标准溶液进行标准化。

测试分金溶液（6.5.1)。仪器根据标准工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出各元素含量。按公式（1）、（2）分别计算出分金液中杂质量、金量。

………………………………………………（1）

…………………………………………………………（2）

式中：

ρ1——分金液中铅的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ2——分金液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ3——分金液中碲的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ4——分金液中金的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ5——分金液中铂的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ6——分金液中钯的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*1——分金液定容体积，单位为毫升（mL）；

*m*4——分金液中杂质质量，单位为微克（μg）；

*m*5——分金液中金质量，单位为微克（μg）。

6.5.3 工作曲线的绘制

移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL混合标准溶液（3.20），置于一组100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（3.7），用水稀释至刻度，混匀。

在最佳仪器工作条件下，于选定的各元素的波长处，测定金、铅、铋、碲、铂、钯各元素的发射强度，减去标准系列溶液中“零”浓度溶液的强度，以金、铅、铋、碲、铂、钯各元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

7 试验数据处理

金和银含量以金、银的质量分数*w*Au、*w*Ag计，单位g/t，按公式（3）、（4）分别计算：

…………………………………………（3）

……………………………………………（4）

式中：

*m*0——试料质量，单位为克（g）；

*m*1——金银合粒质量，单位为微克（μg）；

*m*2——金粒质量，单位为微克（μg）；

*m*3——分析所用氧化铅总量中银的质量，单位为微克（μg）；

*m*4——分金液中杂质的质量，单位为微克（μg）；

*m*5——分金液中金的质量，单位为微克（μg）；

*m*6——分析所用氧化铅总量中金的质量，单位为微克（μg）；

计算结果金含量表示至小数点后2位；银含量表示至整数位。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5％，重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法求得：

表5 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Au /(g/t) | 2.04 | 8.86 | 12.32 | 34.54 |
| *r*/(g/t) | 1.28 | 1.45 | 2.26 | 2.71 |
| *w*Ag /(g/t) | 1356 | 8126 | 12103 | 22007 |
| *r*/(g/t) | 60 | 182 | 382 | 1016 |

8.2 再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重现性限（*R*），超过重现性限（*R*）的情况不超过5％，重现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法求得：

表6 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Au /(g/t) | 2.04 | 8.86 | 12.32 | 34.54 |
| *R*/(g/t) | 1.31 | 1.68 | 3.54 | 4.04 |
| *w*Ag /(g/t) | 1356 | 8126 | 12103 | 22007 |
| *R*/(g/t) | 87 | 302 | 678 | 1206 |

9 试验报告

试验报告至少给出以下几个方面的内容：

——试样；

——使用的标准（YS/T XXXX.3-201X）；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。

附录A

（规范性附录）

火焰原子吸收光谱法测定微量金粒

A.1 范围

本附录规定了在无千万分之天平条件下高铋铅火试金法分析金含量时微量金粒的测定。

本附录适用于在高铋铅火试金法分析金时金粒小于10μg的高铋铅。

A .2 试剂

A.2.1盐酸（ρ1.19g/mL）。

A.2.2 硝酸（ρ1.42g/mL），优级纯。

A.2.3 混合酸：3份盐酸加1份硝酸，混合。

A.2.4 金标准贮存溶液：称取0.1000g金（*w*Au≥99.99%）于100mL烧杯中，加入2 mL硝酸（A.2.2）和6 mL盐酸（A.2.1），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至近干，取下稍冷，加入10mL盐酸（A.2.1），用少量水冲洗杯壁及表面皿，煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却。将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg金。

A. 2.5金标准溶液A：移取10.00mL金标准贮存溶液（A.2.4）于100 mL容量瓶中，加入10mL盐酸（A.2.1），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL分别含100μg金。

A. 2.6金标准溶液B：移取20.00 mL金标准贮存溶液（A.2.5）于100 mL容量瓶中，加入8 mL盐酸（A.2.1），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL分别含20.00 μg金。

A.3 仪器和设备

原子吸收光谱仪，附金空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，金的特征浓度应不大于0.088μg/mL；

——精密度：用最高浓度的标准溶液测定10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是：“零”浓度标准溶液）测量10吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%；

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度分成五段，最高端的吸光度差值与最低端的吸光度差值之比，应不小于0.7。

A.4 测定

将盛有金粒的瓷坩埚加入2 mL混合酸（A.2.3），置于电热板上低温加热，待金粒溶解后，体积约为1 mL时，拿下冷却至室温，移入10 mL比色管中，用水定容，混匀。

在原子吸收光谱仪上，于波长242.8 nm，用空气-乙炔火焰，以水调零，测定试液及随同空白的吸光度。在工作曲线上查出相应的金的浓度C。

A.5 工作曲线的绘制

A.5.1 移取0 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL金标准溶液B（2.6），置于一组100 mL容量瓶中，各加入10 mL混合酸（A.2.3），以水稀释至刻度，混匀。

A.5.2 使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长242.8 nm处，以水调零，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中：“零”浓度溶液的吸光度，以金的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

A.6 数据计算

金粒质量m金粒按下式（A.1）计算：

--------------------------------------------------------(A.1)

式中：

C——从工作曲线上查得的金粒浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V——试液定容体积，单位毫升（mL）。

计算结果表示到小数点后1位。