铜冶炼烟尘化学分析方法

第8部分：银含量和金含量的测定火焰原子吸收光谱法和火试金法

编制说明

**广东省工业分析检测中心**

**2019.10**

中华人民共和国有色金属行业标准

铜冶炼烟尘化学分析方法

第8部分：银含量和金含量的测定

火焰原子吸收光谱法和火试金法

编制说明

(计划编号：工信厅科【2018】31号2018-0534T-YS )

**1 工作简况**

**1.1 任务来源与协作单位**

目前国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上。铜冶炼烟尘中常见元素有铜、铅、锌、铋、砷、铟、镉、金、银等有价或有害元素。在精矿资源紧张的环境下，各铜冶炼企业纷纷把烟尘作为新的原料提取其中有价金属。做到既增加经济效益，又保护环境的“双赢”局面。伴随着铜冶炼烟尘的综合回收工艺越来越成熟与相关市场需求，铜冶炼烟尘的贸易也越来越频繁。

因此，准确检测出铜冶炼烟尘中价值高的金、银元素的含量，对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率并减轻对环境的污染及进行贸易的双方都有着巨大的推动作用。目前，在冶炼企业化验室和第三方检测机构中，对铜冶炼烟尘中的金、银分析都没有相应的国家或行业标准方法，只能参考各元素精矿的分析方法并结合自己的经验进行检测。由于参考方法与铜冶炼烟尘中元素和含量存在较大的差异，实验室采用各自的方法进行检测，质量争议有时在所难免。因此，有必要建立公认的、准确的检验方法，以规范检验过程，满足市场的需求。

目前铜阳极泥、黑铜中金、银的测定，行业标准分析方法均采用火试金重量法，但不适用含有铑、铱、锇、钌的物料。锡阳极泥行业标准分析方法金的测定经火试金后，再采用电感耦合等离子体原子发射光谱法，该方法对于含有铑、铱、锇、钌的物料适用。对于低含量的金、银的测定，GB/T 20899.1～2金矿石化学分析方法采用火试金-原子吸收光谱法和原子吸收光谱法。火试金法具有取样大、适应性广、结果准确、精密度高等优点，广泛应用于生产和贸易中金的分析检测。经过长期的试验积累，试料采用火试金富集分离，经灰吹，分离铜冶炼烟尘中除贵金属外杂质，得到金银合粒。合粒经硝酸、盐酸分解,氯化银沉淀分离银，原子吸收光谱法测定金。银采用湿法酸溶，在盐酸介质中，原子吸收光谱法测定银。方法准确、快速、稳定。标准在反复实验和调研的基础上编写的；标准具有实用性、可操作性；标准技术先进、结构合理、文字简练、条理清晰，能够满足生产和贸易需要。

 广东省工业分析检测中心于2017年向上级主管部门提出《铜冶炼烟尘化学分析方法

第8部分：银含量和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》行业标准计划书，于2018年4月获全国有色金属标准化技术委员会批准，项目起止时间为2018年07月～2020年12月，计划文工信厅科〔2018〕31号，计划编号为2018-0533T-YS，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，

2018年7月26日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在黑龙江省哈尔滨市召开了行业标准项目制修订工作任务落实会，在会上对《铜冶炼烟尘化学分析方法 第8部分：银含量和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》行业标准进行了任务落实。标准2018-0533T-YS起草单位方法一为广东省工业分析检测中心和山东恒邦冶炼股份有限公司，江西铜业股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中条山有色金属集团有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、湖南有色地质勘查研究院、铜陵有色金属集团控股有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、浙江富冶集团有限公司参加验证，。本部分方法2起草单位为广东省工业分析检测中心，北矿检测技术有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、中条山有色金属集团有限公司、云南锡业股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、浙江富冶集团有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司。参加验证，项目完成年限为2020年。

本标准主要起草人：陈小兰、谢辉、熊晓燕、唐维学、XXX

**1.2 标准项目申报单位简况**

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇，有较强的综合实力和技术基础。

**1.3 主要工作过程和内容**

2018年5月在接到标准制定任务后，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制订了工作计划和进度安排，填写了“推荐性行业标准项目任务书”。

2018年7月26～7月27日，在黑龙江省哈尔滨市召开全国有色标准会议进行落实任务。

 20118年12月前，收集、制备实验样品发给起草单位。

2019年7月，实验样品及试验报告寄至各验证单位。

2019年10月底～11月，验证报告返回。

2019年11月27日～29日，全国有色金属标准化技术委员会在深圳市召开《铜冶炼烟尘化学分析方法》行业标准讨论会。

**2 标准编制原则**

本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的规定编写。标准中简述了测定方法原理，确定了测定范围、所用试剂、制样要求、仪器测定条件及分析谱线的选择、分析操作步骤、重复性限和再现性限等技术内容。

**3 标准主要内容依据**

火试金法具有取样大、适应性广、结果准确、精密度高等优点，广泛应用于生产和贸易中金的分析检测。经过长期的试验积累，对于铜冶炼烟尘中低含量的金、银的测定，试料采用火试金富集分离，经灰吹，分离除贵金属外杂质，得到金银合粒。合粒经硝酸、盐酸分解,氯化银沉淀分离银，原子吸收光谱法测定金。银则用酸溶解，在盐酸介质中，原子吸收光谱法测定银。方法准确、快速、稳定。确定标准主要内容及其依据如下：

3.1 方法一 银的测定

3.1.1高氯酸用量对测定的影响

 称取8号样品，按实验方法加入硝酸进行溶解，然后分别加入3.50mL、5.00mL、7.00mL浓高氯酸，按实验步骤进行分解测定，结果见表1。

表 1 高氯酸用量对测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 高氯酸/mL | 3.50 | 5.00 | 7.00 |
| 测得银的质量分数/ g/t | 1474.4 | 1522.4 | 1522.6 |

结果表明：高氯酸用量在5.00mL～7.00mL，样品溶解完全，结果稳定。综合考虑，本实验高氯酸用量为5.00mL

3.1.2测定盐酸酸度

移取5.00mL银标准溶液（50ug/mL）分别置于100mL容量瓶中，分别加入15mLHCl、20mLHCl、25mLHCl，用水定容，混匀。按实验步骤进行测定，测量的吸光度数值一致，结果表明：HCl（3+17）、HCl（1+4）和HCl（1+3）对测定无影响。考虑酸度对仪器的腐蚀，本实验选用HCl（3+17）作为测定酸度。

3.1.3共存元素干扰试验

加入相当0.50g试样中可能存在的干扰元素最大量，考察共存元素对银质量浓度为0.50 ug/mL测定的影响，进行干扰试验。结果见表2。

表 2 共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素含量g  |  | Cu | Pb | Bi | Zn | Cd | Sb | As以As2O3形式加入  | 上述混合杂质元素 |
| 0 | 0.25 | 0.25 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.013 | 0.33 | 按以上量加入 |
| 吸光度A | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.138 | 0.140 | 0.137 | 0.138 | 0.139 |

结果表明：存在的干扰元素最大量对银的测定均无影响。

注; 高纯铋（*w*Bi≥99.99%）含有少量的银，需减空白。

3.1.4回收率

称取7号样品，分别加入3.00mL、4.00mL银标准溶液（100ug/mL），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表3。

表3 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 3#样品/g | 样品含银量/ug | 加入银量/ug | 测得银量/ug | 回收率% |
| 0.3040 | 360 | 300 | 657 | 99.0 |
| 0.3001 | 354 | 400 | 756 | 100.5 |

3.1.5重复性

重复性试验结果见表4。

表4 重复性试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测得银的质量分数/% | 平均值/% | SD | RSD% |
| 2# | 65.8 | 65.3 | 65.1 | 64.4 | 66.96 | 2.151 | 3.21 |
| 71.8 | 65.7 | 68.5 | 66.4 |
| 67.1 | 69.0 | 67.5 |  |
| 3# | 268.1 | 264.8 | 254.6 | 249.0 | 254.4 | 6.886 | 2.71 |
| 249.5 | 248.3 | 251.9 | 252.7 |
| 250.0 | 249.1 | 260.0 |  |
| 4# | 699.1 | 695.9 | 694.5 | 695.7 | 689.1 | 9.17 | 1.33 |
| 675.3 | 697.6 | 678.4 | 673.9 |
| 692.6 | 689.4 | 688.0 |  |
| 7# | 1171.5 | 1170.2 | 1197.7 | 1200.9 | 1178.1 | 13.06 | 1.11 |
| 1166.0 | 1169.3 | 1172.8 | 1191.5 |
| 1182.0 | 1162.6 | 1175.0 |  |
| 8# | 1478.4 | 1522.4 | 1522.6 | 1531.7 | 1497.9 | 24.49 | 1.63 |
| 1478.7 | 1475.5 | 1488.2 | 1491.4 |
| 1534.9 | 1477.2 | 1476.4 |  |

注：4号样品的硅较高，容样时，需加5 mL氢氟酸（3.4）。

 3.1.6 结论

 以上试验结果表明：试料用酸溶解，高氯酸冒烟。在盐酸介质中，用原子吸收光谱仪测定银，该方法的灵敏度高、干扰少，快速准确，加标回收率在99.0％～100.5％之间，精密度好，适用于铜冶炼烟尘中银含量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

3.2 方法二 金的测定

3.2.1 熔剂配料和称样量的选择

在采用不同的硅酸度对8号样品进行试验，结果见表5。

表5 硅酸度试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硅酸度 | 配料成分(g) | 结果(g/t) |
| 称样量 | 碳酸钠 | 氧化铅 | 二氧化硅 | 硼砂 | 淀粉 |
| 0.50 | 10.00 | 20 | 100 | 8 | 10 | 3.0 | 50.3 |
| 0.75 | 10.00 | 20 | 100 | 10 | 10 | 3.0 | 51.0 |
| 1.00 | 10.00 | 20 | 100 | 12 | 10 | 3.0 | 51.0 |
| 1.25 | 10.00 | 20 | 100 | 15 | 10 | 3.0 | 48.0 |
| 0.75 | 5.00 | 20 | 100 | 10 | 10 | 3.0 | 51.2 |

由表5可知，硅酸度从0.5到1.0之间结果没有明显变化，因此我们选择硅酸度为0.75~1.00，称样量为10 g。

3.2.2 测定介质及浓度的确定

移取1mL金标准溶液（100ug/mL）于100mL容量瓶中，改变其介质及浓度，测定其浓度的变化，考察溶液介质及浓度对其测定的影响，结果见表6。

表6 测定介质及浓度影响（mg/L）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 2%HCL | 5%HCL | 10%HCL | 15%HCL | 10%王水 |
| 金 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.99 | 0.99 |

由表17的数据可以看出，溶液2%～15%的盐酸介质及10%的王水介质中对测定均无明显影响。但盐酸浓度升高，会增大样品溶液中氯化银沉淀的溶解，综合考虑，选定5%盐酸作为测定浓度。

3.2.3 测定基体的影响

经过火试金分离富集、灰吹后得到贵金属合粒以银含量为主。银合粒经硝酸溶解，加入盐酸后，银以氯化银形式沉淀，此沉淀是否对金有吸附作用，溶液残留的银离子对金的测定是否有干扰，可采用加标回收来验证。分别称取质量为0 mg， 20 mg， 50mg的纯银金属各两份，分别置于100mL烧杯中。加入10mL硝酸（1+1），使银粒完全溶解，加入10mL浓盐酸，低温加热，摇散氯化银沉淀，蒸至2mL～3 mL。分别加入1mL金标准溶液（100ug/mL），以盐酸（5+95）稀释至刻度，一份定容于25mL试管中，另一份定容于100 mL容量瓶中，混匀。静置至溶液澄清，测定金的浓度，结果见表7。

表7 测定基体的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 纯银（mg） | 0 | 20 | 50 |
| Au(mg/L定容25mL) | 4.00 | 4.01 | 3.98 |
| 回收率（%） | 100.0 | 100.2 | 99.5 |
| Au(mg/L定容100mL) | 1.00 | 1.00 | 1.01 |
| 回收率（%） | 100.0 | 100.0 | 101.0 |

由表5的数据可以看出，20mg～50mg纯银基体对金的测定没有影响。

3.2.4 共存元素干扰试验

经过火试金分离富集、灰吹后，大部分贱金属杂质已被除去，得到的银合粒含有贵金属元素和微量铅、铋、铜、碲。试验移取1mL金标准溶液（100ug/mL）于一组100mL容量瓶中，加入5mL浓盐酸，加入以下量的铅、铋、铜、碲和贵金属元素，用水稀释至刻度，混匀。考察共存元素对金的测定干扰情况，结果见表8

表 8 共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素含量/mg | Cu | Pb | Bi | Te | Pd | Pt | Ir | Rh | Ru |
| 10 | 10 | 10 | 10 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Au(mg/L) | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 回收率（%） | 98.0 | 99.0 | 99.0 | 98.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

结果表明：上述量的共存元素对金的测定均无影响。

3.2.5灰吹过程金的损失试验

称取一定量的金粉和50mg纯银标准，用7g铅箔包裹，依试验方法进行灰吹，溶解合粒，溶液定容于100mL容量瓶中，测定结果见表9。

表9 灰吹回收试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入金量/ug | 测得金量/ug | 回收率% |
| 502 | 500 | 99.6 |
| 535 | 537 | 100.4 |

结果表明：灰吹过程金几乎没有损失，灰皿不用再做补正。

3.2.6加标回收试验

称取7号样品，加入纯金（*w*Au≥99.99%），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表10。

表10加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品/g | 样品含金量/ug | 加入金量/ug | 测得金量/ug | 回收率% |
| 7# | 10.00 | 431 | 300 | 728 | 99.0 |
| 10.00 | 431 | 400  | 833 | 100.5 |

3.2.7重复性

重复性试验结果见表11。

表11 重复性试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测得金的质量分数/g/t | 平均值/g/t | SD | RSD% |
| 1# | 0.42 | 0.45 | 0.39 | 0.39 | 0.41 | 0.0256 | 6.24 |
| 0.39 | 0.40 | 0.42 | 0.38 |
| 0.38 | 0.42 | 0.45 |  |
| 3# | 2.34 | 2.44 | 2.43 | 2.47 | 2.40 | 0.0468 | 1.95 |
| 2.36 | 2.46 | 2.39 | 2.33 |
| 2.40 | 2.43 | 2.40 |  |
| 5# | 9.74 | 9.61 | 9.65 | 9.74 | 9.71 | 0.107 | 1.10 |
| 9.58 | 9.65 | 9.72 | 9.93 |
| 9.65 | 9.87 | 9.72 |  |
| 6# | 26.5 | 26.3 | 26.7 | 26.9 | 27.1 | 0.564 | 2.08 |
| 27.4 | 27.5 | 27.7 | 28.0 |
| 26.7 | 26.6 | 27.5 |  |
| 7# | 42.9 | 42.1 | 41.1 | 42.4 | 43.1 | 0.952 | 2.21 |
| 43.9 | 43.3 | 43.5 | 44.1 |
| 42.5 | 44.1 | 43.7 |  |
| 8# | 50.3 | 51.0 | 51.0 | 51.2 | 50.8 | 0.553 | 1.09 |
| 50.0 | 51.0 | 50.4 | 51.4 |
| 51.1 | 51.6 | 50.0 |  |

3.2.8 结论

 以上试验结果表明：试样采用火法试金分离富集、灰吹，金富集于合粒中。合粒经硝酸、盐酸分解,氯化银沉淀分离银。在稀盐酸介质中使用原子吸收光谱仪测定金，该方法的灵敏度高、干扰少，快速准确，加标回收率在99.0％～100.5％之间，精密度好，适用于铜冶炼烟尘中金含量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

3.3试验结果

3.3.1精密度试验

方法一广东省工业分析检测中心和山东恒邦冶炼股份有限公司共同起草，江西铜业股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中条山有色金属集团有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、湖南有色地质勘查研究院作为一验，铜陵有色金属集团控股有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、浙江富冶集团有限公司作为二验进行协同实验。方法2广东省工业分析检测中心起草，北矿检测技术有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司作为一验、中条山有色金属集团有限公司、云南锡业股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、浙江富冶集团有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司作为二验进行协同实验。样品由铜陵有色金属集团控股有限公司和富民薪冶工贸有限公司负责提供，在这里表示感谢。

**3.3.2 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大于重复性限（r），以大于重复性限（r）的情况不超过5%为前提。重复性限（r）按表12用线性内插法或外延法求得。

表12 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WAg*/ % |  |  |  |  |  |
| r / % |  |  |  |  |  |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAu/（g/t）* |  |  |  |  |  |  |
| *r/*（g/t） |  |  |  |  |  |  |

**3.3.3 再现性**

在再现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再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按表13据采用线性内插法或外延法求得。

表 13 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAg/（g/t）* |  |  |  |  |  |
| *R/*（g/t） |  |  |  |  |  |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAu/（g/t）* |  |  |  |  |  |  |
| *R /*（g/t） |  |  |  |  |  |  |

**3.4结论**

 经过13家实验室试验验证，方法适用于铜冶炼烟尘中银、金含量的测定，银测定范围：60.0 g/t～1600.0g/t，金测定范围：0.30 g/t～55.0g/t。方法简单，操作方便,可作为行业标准方法推广使用。

**4 标准水平**

该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰。该标准没有相关的国家或行业标准，也没有相关的国际标准，建议作为推荐性行业标准推广使用。

**5 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

无

**6 重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**7 标准实施的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**8 贯彻标准的要求和措施建议**

生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本标准内容。

**9 废止现行有关标准的建议**

 无

**10 其它应予说明的事项**

无

**11 预期效果**

本标准发布和实施能有效规范我国铜冶炼烟尘中金、银元素的检测，对生产和贸易有重要的意义