中国有色金属工业协会

中国有色金属学会发布

202×-××-××实施

202×-××-××发布

废电路板化学分析方法

第2部分：金和银含量的测定

火试金法

Methods for chemical analysis of waste printed circuit board-

 Part 2:Determination of gold and silver contents-

Fire assay method

（送审稿）

T/CNIA XXXX-202X

T/CNIA

中国有色金属工业协会标准

ICS

H

# 前言

T/CNIA XXXX-202X《废电路板化学分析方法》分为2个部分：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法

——第2部分：金和银含量的测定 火试金法

本部分为T/CNIA XXXX的第2部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本标准负责起草单位：江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司。

本部分负责起草单位：江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司。

本部分参加起草单位：深圳市格林美股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、金川集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、中条山有色金属集团有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司。

本部分主要起草人：

废电路板化学分析方法

第2部分：金和银含量的测定

火试金法

1. 范围

本部分规定了废电路板中金和银含量的测定方法。

本部分适用于废电路板中金和银含量的测定。测定范围：金 ≥0.50 g/t； 银 ≥20.0 g/t。

2 方法提要

试料经配料，高温熔融，融熔态的金属铅捕集试料中的贵金属形成铅扣，试料中的其他物质与熔剂生成易熔性熔渣。将铅扣灰吹，得金银合粒，清除合粒表面粘附的杂质，经硝酸分金，用滴定法或重量减杂法测定银含量，重量法测定金含量。

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 碳酸钠：工业纯，粉状。

3.2 氧化铅：工业纯，粉状（ωAu ≤0.01 g/t；ωAg ≤0.5 g/t）。

3.3 硼砂：工业纯，粉状。

3.4 二氧化硅：工业纯，粉状。

3.5 面粉：工业纯，粉状。

3.6 硝酸钾：工业纯，粉状。

3.7 氯化钠：工业纯，粉状。

3.8 铅箔，厚度0.1 mm～0.15 mm，不含金银。

3.9 纯银（ωAg ≥ 99.99%）。

3.10 纯金（ωAu ≥ 99.99%）。

3.11 硫氰酸钾：分析纯，粉状。

3.12 盐酸（ρ = 1.19 g/mL）。

3.13 硝酸（ρ = 1.42 g/mL），优级纯。

3.14 乙酸（1+3）。

3.15 硝酸（1+1），不含氯离子。

3.16 硝酸（1+7），不含氯离子。

3.17 盐酸（1+1）。

3.18 混合酸：3份盐酸加1份硝酸，混匀。

3.19 硫酸铁铵指示剂：取一份硫酸铁铵饱和溶液，加三份硝酸（1+3），混匀。

3.20 硫氰酸钾标准滴定溶液(*cKSCN*≈ 0.005 mol/L)。

3.20.1 配制：称取0.50 g硫氰酸钾（3.11）置于100 mL烧杯中，加水溶解，移入1000 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。静置一周后过滤，备用。

3.20.2 标定：称取四份10 mg~15 mg纯银（3.9），精确至0.0001 mg，分别置于瓷坩埚（4.8）中，加入10 mL~15 mL硝酸（3.15），微热溶解并蒸至约1 mL~2 mL，加入少量水和0.5 mL硫酸铁铵指示剂（3.19），以硫氰酸钾标准滴定溶液（3.20）滴定至浅红色即为终点。

按式（1）计算硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度。

$$c=\frac{m}{M×V\_{0}} ………………………………（1）$$

式中：

*c* — 硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*m* — 称取纯银的质量，单位为毫克（mg）；

*V0* — 滴定分金液所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* —银的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），为107.868。

四份标定结果的极差值不大于4×10-5 mol/L时，取四份标定结果的平均值，否则重新标定。

3.21 铜标准贮存溶液：称取0.5000 g金属铜（*wCu*≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40 mL硝酸（3.15），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg铜。

3.22 铅标准贮存溶液：称取0.5000 g金属铅（*wPb*≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40 mL硝酸（3.15），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg铅。

3.23 铋标准贮存溶液：称取0.5000 g金属铋（*wBi*≥99.99%）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（3.15），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500 mL容量瓶中，用硝酸（3.16）稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg铋。

3.24 钯标准贮存溶液：称取0.1000 g钯（*wPd*≥99.99%）于100 mL烧杯中，加入20 mL混合酸（3.18），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，加入5滴200g/L氯化钠溶液，于水浴上蒸至近干，取下稍冷，加入20 mL盐酸（3.12），用少量水冲洗杯壁及表面皿，将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg钯。

3.25 铂标准贮存溶液：称取0.1000 g铂（*wPt*≥99.99%）于100 mL烧杯中，加入20 mL混合酸（3.18），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，加入5滴200g/L氯化钠溶液，于水浴上蒸至近干，取下稍冷，加入40 mL盐酸（3.12），用少量水冲洗杯壁及表面皿，将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg铂。

3.26 混合标准溶液：分别移取10.00 mL铜、铅、铋、钯、铂标准贮存溶液（3.21～3.25）于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（3.17），用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL分别含100 μg 铜、100 μg铅、100 μg铋、100 μg铂、100 μg钯。

3.27 金标准贮存溶液：称取0.1000 g金（*wAu*≥99.99%）于100 mL烧杯中，加入10 mL混合酸（3.18），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至近干，取下稍冷，加入20 mL盐酸（3.17），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100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg金。

3.28 金标准溶液：移取10.00 mL金标准贮存溶液（3.27）于100 mL容量瓶中，加入10 mL混合酸（3.18），用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含100 μg 金。

4 仪器

4.1 分析天平：感量0.001 g。

4.2 超微量天平：感量0.0001 mg。

4.3 试金电炉：最高加热温度1300 ℃。

4.4 粘土坩埚：材质为耐火粘土，外型高度为130 mm，顶部外径90 mm，底部外径50 mm，容积为300 mL左右。

4.5 灰皿：镁砂灰皿或骨灰水泥灰皿，高35 mm，顶部内径35 mm，底部外径40 mm，深约17 mm。

4.6 铸铁模。

4.7 瓷坩埚（低型）：容积为30 mL。

4.8 瓷坩埚：容积为 100 mL。

4.9 分金电热板。

4.10 高温电炉板。

4.11 试样粉碎机。

4.12 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，用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量11次，各元素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 分析谱线波长

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cu | Pb | Bi | Pt | Pd |
| 波长/nm | 327.3 | 220.3 | 223.0 | 265.9 | 340.4 |

4.13 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0.08 μg/mL；

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量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次吸光度，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：将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于0.8。

5 试样

废电路板经取样破碎制成金属和非金属（树脂粉末）两种物料，金属A样全量通过2 mm筛，再经0.44 mm标准筛分筛上、筛下，铜渣B样经0.44 mm标准筛分筛上、筛下，树脂粉末C样经0.2 mm标准筛分筛上、筛下。

6 试验步骤

6.1 试料

试料中A样每份称取5 g，B样每份称取10 g，C样每份称取15 g，精确至0.001 g，A、B、C分析样分别独立地进行（至少）二次测定，取其平均值。

6.2 空白试验

6.2.1 随同试料做空白试验，平行测定三份，取其平均值。

6.2.2 试验方法

称取40 g碳酸钠（3.1）、10 g硼砂（3.3）、15 g 二氧化硅（3.4）、3.3 g面粉（3.5）、200 g氧化铅（3.2）于粘土坩埚（4.4）中，搅匀，覆盖约10 mm厚氯化钠（3.7），以下按6.3.2~6.3.5进行。

6.3 测定

6.3.1 配料

根据试料的化学组成及试料量，按下列原则于粘土坩埚(4.4)中按表2进行配料并搅匀，覆盖约10 mm厚氯化钠（3.7）。

表2 试料配料表（g）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 氧化铅 | 碳酸钠 | 二氧化硅 | 硼砂 |
| A | 200 | 40 | 23 | 10 |
| B | 200 | 40 | 30 | 10 |
| C | 150 | 40 | 33 | 10 |
| 注：面粉、硝酸钾：根据试料中碳及硫的含量，适当加入。 |

6.3.2 熔融

将配好料的粘土坩埚置于900 ℃的试金电炉（4.3）中，在35~45 min升温至1100 ℃，保温15 min出炉，将熔融物倒入已预热过的铸铁模（4.6）中，保留坩埚以备再熔融处理。冷却后，铅扣与熔渣分离，保留熔渣，以备再处理。并将铅扣锤成立方体。适宜的铅扣应为表面光亮，重30 g ~ 45 g，否则应重新调整配料，熔融。把熔渣去掉覆盖剂后收回原粘土坩埚中。

6.3.3 灰吹

将铅扣放入已在900 ℃试金电炉内预热30 min的灰皿中，关闭炉门1 min ~ 2 min，待铅液表面黑色膜脱去后，稍开炉门使炉温尽快降至860 ℃进行灰吹，当合粒出现闪光后，灰吹结束。将灰皿移至灰吹炉门口，稍冷后放入灰皿盘中。用镊子取出金银合粒，刷去粘附的杂质，置于瓷坩埚（4.7）中，保留灰皿残渣以备处理。

6.3.4 补正

将粘土坩埚中存放的熔渣和灰皿放入试样粉粹机（4.11）粉粹后，加入50 g无水碳酸钠（3.1），50 g氧化铅（3.2），20 g硼砂（3.3），50 g二氧化硅（3.4），4.0 g面粉（3.5），搅匀，覆盖10mm厚的氯化钠（3.7），以下操作按6.3.2~6.3.3进行。

注：若6.3.3灰吹采用骨灰灰皿，则6.3.4熔融温度为1100 ℃；若6.3.3灰吹是镁砂灰皿，则6.3.4熔融温度为1150 ℃，保温时间适当延长10 min左右。

6.3.5 分金

将瓷坩埚（4.7）中（其中包含两个合粒，试金合粒和补正合粒）的合粒置于小钢砧上轻敲去除表面附着物，加15 mL乙酸（3.14），加热微沸约5 min取下，用温水洗涤合粒3次，弃去洗涤液。将瓷坩埚烤干，冷却至室温，在超微量天平（4.2）上称量，得合粒质量m­1。

将称量后的合粒锤成薄片，合粒放回瓷坩埚中，加入15 mL硝酸（3.16），于分金电热板（4.9）上加热，保持近沸使银溶解。待反应停止后继续加热约5 mL，取下稍冷，用倾泻法小心将溶液倒入100 mL烧杯中，用温水冲洗坩埚2次，洗涤液一并倒入烧杯中。往瓷坩埚中再加入15 mL热硝酸（3.15），于分金电热板上加热至近沸，保持15 min～20 min，使银完全溶解。取下稍冷，用倾泻法小心将溶液倒入上述100 mL烧杯中，用温水冲洗瓷坩埚和金粒3次，洗涤液合并于上述烧杯中。保留烧杯中的分金溶液用于测定杂质。

将瓷坩埚置于分金电热板（4.9）上低温烤干，在高温电炉板（4.10）中进行灼烧退火。冷却至室温后，将金粒放在超微量天平（4.2）上称量，得金粒质量m2。

注1：当合粒中银和金的比例小于3:1时，应向合粒中补加纯银（3.9），方法为：称取3倍于合粒量的银，用铅箔（3.8）将合粒和纯银包裹，以下按6.3.3~6.3.6操作。

注2：若金粒发黑考虑用原子吸收光谱仪（4.13）测定金，按6.3.5.1~6.3.5.2操作。

6.3.5.1 发黑金粒的处理

将分银后的金粒用水吹洗进100 mL烧杯中，加入20 mL混合酸（3.18），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至10 mL～15 mL，取下冷却，用少量水冲洗杯壁及表面皿，将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，静置，用原子吸收光谱仪（4.13）测定金含量。

6.3.5.2 工作曲线的绘制

分别移取0 mL、0.50 mL、1.00mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL金标准溶液(3.28)于一组100 mL的容量瓶中，加入10 mL混合酸（3.18），以水稀释至刻度，混匀。在选定的最佳仪器条件下，绘制工作曲线。

在与工作曲线相同的仪器条件下，用原子吸收光谱仪测定溶液中金的吸光度。以工作曲线法计算出浓度。根据测定的金的浓度可计算出金粒的质量m2。

6.3.6 银含量的测定

6.3.6.1 滴定法（分金液呈清亮透明时适用）

在盛有分金液（包含一次试金和补正）的瓷坩埚（6.3.5）中加入约0.5 mL硫酸铁铵指示剂（3.19），用硫氰酸钾标准滴定溶液（3.20）滴定至溶液呈浅红色即为终点，记录滴定时消耗硫氰酸钾标准溶液的体积V1，银的含量按公式（4）计算。

6.3.6.2 重量减杂法（分金液呈清亮透明或黄色时均适用）

6.3.6.2.1 分金溶液的处理

将盛有分金液（包含一次试金和补正）的烧杯置于电热板上，加热至体积剩余约5 mL～8 mL，取下稍冷，加入5 mL盐酸（3.12），盖上表面皿，加热微沸，取下冷却至室温，将溶液与沉淀转移至50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，静置澄清。

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪（4.12）最佳工作条件下，测定分金液中的铜、铅、铋、钯、铂的发射强度，分别从工作曲线上查出各元素相应的浓度。

6.3.6.2.2 工作曲线的绘制

分别移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL混合标准溶液(3.26)于一组100 mL的容量瓶中，加入10 mL盐酸（3.17），以水稀释至刻度，混匀。

在选定的最佳仪器条件下，按选定的各元素的波长，测定铜、铅、铋、钯、铂的发射强度，减去标准溶液中“零”浓度溶液的强度，以铜、铅、铋、钯、铂的浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

在与工作曲线相同的条件下，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定分金溶液中铜、铅、铋、钯、铂的发射强度。以工作曲线法计算出各元素浓度。根据测定的各元素浓度可计算出分金液中杂质量*m*3。

*m*3 = ( *c*1 + *c*2 + *c*3 + *c*4 + *c*5) × *V*2$ ………………………………$（2）

式中：

*c1* — 分金液中铜的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c2*—分金液中铅的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c3* —分金液中铋的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c4* —分金液中钯的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c5* —分金液中铂的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*V*2 —分金液定容体积，单位为毫升（mL）；

*m*3 —分金液中杂质量，单位为微克（μg）。

7 分析结果的计算

试样中A、B、C的 金、银的含量以质量分数*ω*Au（A、B、C）、*ω*Ag（A、B、C）计，数值以（g/t）表示，金的含量按公式（3）计算，滴定法测定的银含量按公式（4）计算，重量减杂法测定的银含量按公式（5）计算：

*ω*Au（A、B、C）（g/t）=$ \frac{m\_{2}-m\_{4}}{m\_{0}}$$ ………………………………$（3）

*ω*Ag（A、B、C）（g/t）= $\frac{c×V\_{1}×M×1000-(m\_{5}-m\_{4})}{m\_{0}}$$ ………………………………$（4）

*ω*Ag（A、B、C）（g/t）= $\frac{m\_{1}-m\_{2}-m\_{3}-(m\_{5}-m\_{4})}{m\_{0}}$ $ ………………………………$（5）

式中：

*m1* —金银合粒总质量，单位为微克（μg）；

 *m2* —金粒总质量，单位为微克（μg）；

 *m3* —分金液中杂质的总质量，单位为微克（μg）；

 *m4* —空白合粒中金的质量，单位为微克（μg）；

 *m5* —空白合粒的质量，单位为微克（μg）；

*m0* —试料的质量，单位为克（g）；

*c* —硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V1* —滴定分金液所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* —银的摩尔质量，[*M* (Ag) = 107.868]， 单位为克每摩尔（g/mol）。

所得结果，金含量表示至小数点后两位，银含量表示至小数点后一位。

试料金、银的含量以质量分数*ω*Au、*ω*Ag计，数值以（g/t）表示，分别按公式（6）、（7）计算：

 *ω*Au（g/t）=$\frac{m\_{A}×ω\_{Au(A)}+m\_{B}×ω\_{Au(B)}+m\_{C}×ω\_{Au(C)}}{m\_{A}+m\_{B}+m\_{C}+m\_{F}}$$ ………………………………$（6）

 *ω*Ag（g/t）=$\frac{m\_{A}×ω\_{Ag(A)}+m\_{B}×ω\_{Ag(B)}+m\_{C}×ω\_{Ag(C)}}{m\_{A}+m\_{B}+m\_{C}+m\_{F}}$$ ………………………………$（7）

式中：

*mA、mB*、*mC* 、*mF* —分别为试样A、B、C及分拣的质量，单位为千克（Kg）；

所得结果，金含量表示至小数点后两位；银含量表示至小数点后一位。

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3数据采用线性内插法求得：

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Au/(g/t) | 6.88 | 8.72 | 30.84 | 48.86 |
| *r*/(g/t) | 0.59 | 0.80 | 1.51 | 2.00 |
| *ω*Ag /(g/t) | 238.1 | 333.3 | 382.9 | 485.1 |
| *r*/(g/t) | 15.5 | 17.5 | 20.0 | 24.8 |
| 注：当金的质量分数为3.0 g/t时，r取0.51 g/t。 |

8.2 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（R）的情况不超过5%，再现性（R）按表4数据采用线性内插法或外延法求得：

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Au/(g/t) | 6.88 | 8.72 | 30.84 | 48.86 |
| *R*/(g/t) | 0.65 | 0.88 | 1.66 | 2.20 |
| *ω*Ag/(g/t) | 238.1 | 333.3 | 382.9 | 485.1 |
| *R*/(g/t) | 26.3 | 29.7 | 33.9 | 42.1 |
| 注：当金的质量分数为3.0 g/t时，R取0.54 g/t。 |

9 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

*——* 试样；

*——* 使用的标准（T/CNIA XX-201X）；

*——* 使用的方法；

*——* 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。