

小火试金分离富集火焰原子吸收光谱法测定矿石样品中的金

王楠^{1,2}, 孙旭东^{1*}, 霍地¹

1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819

2. 东北大学新材料技术研究院分析测试中心, 辽宁 沈阳 110819

摘要 研究建立了一种有别于传统火试金的分离富集方法——小火试金分离富集矿石中的金, 并采用火焰原子吸收光谱仪对金含量进行检测的方法。在小火试金条件的选择中, 分别对小火试金熔剂比例、灰吹温度、保护剂用量进行了讨论, 确定了这三个参数的最佳值分别为: 硼砂-纯碱-黄丹-淀粉比例 5:5:10:1, 900 °C, 10 mg, 将 3 g 样品经焙烧后, 在最佳小火试金条件下分离富集金, 铅扣经灰吹得到金、银合金粒, 经稀硝酸溶解后, 加入盐酸将银与金分离, 用火焰原子吸收分光光度计对溶液中的金进行测定, 工作中探讨了原子吸收光谱仪测定金的各种影响因素, 包括仪器参数优化、线性范围、干扰离子等。干扰实验表明其他共存贵金属元素对金的测量不产生影响, 在选定的仪器条件下, 对标准样品及某矿送检的金矿石样本中的金进行测定, 结果与标准值一致, 相对标准偏差($n=11$) 在 0.72%~5.49% 之间, 方法回收率在 98.82%~99.20% 之间。此方法稳定可靠, 准确度高, 对 0.X~XX.0 mg·kg⁻¹ 的矿石中金含量均适用, 拓展了火焰原子吸收测量金的含量范围, 并且大大降低了传统火试金法对人及环境的伤害和污染, 原子吸收光谱法具有响应快、灵敏度高、准确性好等优点, 为进一步研究用此法开展其他贵金属的检测奠定了技术基础。

关键词 小火试金; 金; 火焰原子吸收

中图分类号: O652.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2614-04

引言

金是一种重要的贵金属元素, 它不仅因为具有较高的经济价值而被大量勘察和选冶, 同时也在工业催化、军工、电子元器件和生物医学等领域被广泛使用, 其日益显著的需求与资源短缺的矛盾也越发突出, 因此寻找更加快速、准确、简便的金分析方法, 以满足黄金的地质找矿、选冶、二次资源的回收利用及环境保护等的需要具有非常重要的意义。

金元素的分析测试技术主要分为分离富集和检测两大主要步骤, 因金在自然界中的含量极低, 二次资源形态不一品位各异, 为提高测试结果的灵敏度和准确性, 对痕量或低品位金物料中金分离富集方法的研究具有重要意义, 目前金的分离富集方法主要有火试金法^[1-2]、共沉淀法^[3]、吸附法^[4-6]、溶剂萃取法^[7]等几种, 其中火试金法因其取样代表性好、适应性广、富集效果好等优点被广泛应用于矿石中铂族元素的分离富集上, 但其成本高, 操作流程长, 本工作探索了用小火试金法分离富集金的方法, 小火试金法与经典火

试金法操作基本相同, 但因改变了捕集剂配比、反应温度、称样量等参数, 使得操作快速、简便、节省成本、降低劳动强度。

在金的检测方法中, 常用的有分光光度法^[8]、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法^[9-10]等, 其中火焰原子吸收法具有准确度高、简便、快速等优点, 可用于测定较低含量元素。

研究中通过改进的铅试金法—小火试金法富集矿石样品中的金, 再以稀硝酸溶解, 在火焰原子吸收光谱仪的设定条件下测定矿石样品中的痕量金, 取得了满意效果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Z-2300 原子吸收分光光度计(日本日立公司); 金空心阴极灯(北京有色金属研究总院); 分析天平(赛多利斯公司); 马弗炉; 镁砂灰皿; 电热板。

金标准溶液: 1 000 mg·L⁻¹(国家有色金属及电子材料

收稿日期: 2018-06-25, 修订日期: 2018-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1302272), 辽宁省大型仪器设备共享服务能力建设项目(2016LD0108)资助

作者简介: 王楠, 女, 1981年生, 东北大学材料科学与工程学院高级实验师 e-mail: wangnan001050@163.com

* 通讯联系人 e-mail: xdsun@mail.neu.edu.cn

分析测试中心); 盐酸、硝酸(均为分析纯); 硼砂、黄丹、纯碱、淀粉(均为工业纯); 各种金属盐等均为分析纯, 并用去离子水配制为一定浓度的溶液。

1.2 方法

通过实验, 选定仪器工作条件见表 1。

称取 3 g 样品于 700 °C 焙烧, 将焙烧后的样品转移至配料瓶中, 再加入 10 g 硼砂、10 g 纯碱、20 g 黄丹、2 g 淀粉, 搅拌均匀, 于 50 mL 瓷坩埚中, 放入 10 mg 银丝, 将坩埚放入已升温至 1 050 °C 的高温炉中, 加热 20 min, 取出坩埚,

冷却后砸去熔渣取出铅扣将铅扣放入已在 900 °C 预热 30 min 的镁砂灰皿中, 关闭炉门, 等待两分钟, 打开炉门, 此时铅扣应熔融成光亮的液体, 保持炉门微开, 让空气进入炉膛, 灰吹至形成光亮圆形金属粒, 取出灰皿, 冷却后将灰皿中的金属粒取出放入小烧杯中, 加入 (1+4) HNO₃ 5 mL, 在电热板上低温加热至溶解并冒尽黄烟, 再加入 2 mL HCl, 加热至溶液体积约为 2 mL 左右, 取下冷却至室温, 转移至 25 mL 比色管中定容, 在选定的仪器工作条件下进行测定。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Operating conditions of instrument

元素	波长/nm	光谱带宽/nm	灯电流/mA	燃烧器高度/mm	空气流量/(L·min ⁻¹)	乙炔流量/(L·min ⁻¹)
Au	242.8	1.3	7.0	7.5	15.0	1.8

2 结果与讨论

2.1 小火试金配料

配料是试金分析中的关键一步, 合理的配料可以改善熔体的流动性提高分离富集效率。但传统的铅试金法配料试剂用量大、分析时间长、劳动强度大, 本文研究讨论了小火试金法配料实验。为使配料适合各种矿种, 在对比了大量含金的矿石标样组成成分后, 考虑酸碱度、还原力等因素, 确定配料成分为硼砂、纯碱、黄丹粉和淀粉, 其中硼砂和纯碱为

造渣剂, 黄丹粉为捕集剂, 淀粉为还原剂, 并依硼砂: 纯碱: 黄丹: 淀粉的顺序, 按 10: 10: 10: 1, 5: 5: 10: 1, 5: 5: 5: 1 的配料比例, 在基于称量 3 g 样品、配料总质量为 45 g 的前提下, 使用 SARM66 标准样品对捕集率和熔样效果进行了考察, 结果见表 2, 通过对捕集效率、熔融效果、熔融时间的比较可以看出 5: 5: 10: 1 的配料比例熔融效果最好反应时间较短, 且一次捕集效率可以达到 99.99%, 无需第二次捕集, 使用这一配料比例在达到最好捕集效果的同时, 又节约了试剂、节省了分析时间、降低了劳动强度, 所以最终确定的配料比例为 5: 5: 10: 1。

表 2 不同配料比例实验结果

Table 2 The result of different ingredients proportions

实验项目	金一次捕集/二次捕集测定值/(mg·kg ⁻¹)	熔融效果	熔融时间/min
配料比例 10: 10: 10: 1	0.61/0.01	熔渣流动性较好, 但较易腐蚀坩埚, 使坩埚渗漏	12
5: 5: 10: 1	0.65/<0.01	熔渣流动性好, 铅扣完整光亮	20
5: 5: 5: 1	0.54/0.09	熔渣流动性较差, 铅扣与熔渣分离不彻底	30

注: Au 标准值: 0.66 mg·kg⁻¹

2.2 灰吹过程中灰吹温度及保护剂用量的选择

通过合适的配料将金捕集至铅扣中后, 要将金与铅进行分离, 简便而有效的手段就是灰吹。温度是影响灰吹成败的关键因素, 温度太低会使融铅冻结, 温度太高又导致贵金属在灰吹过程中损失增加。为确定一个最佳的灰吹温度, 移取 1 mL 含金均为 100 mg·L⁻¹ 金标准溶液, 置于铝箔上烘干包好, 加入 100 mg 纯银保护剂, 在 900~1 100 °C 之间选取 5 个不同温度点进行灰吹, 灰吹后酸溶解定容至 25 mL (金标准值为 4 mg·L⁻¹), 测量金含量, 计算金损失率, 结果见图 1。

从图 1 可以看出, 金的灰吹损失率随着灰吹温度的升高而呈上升趋势, 氧化铅的熔点是 883 °C, 在这一温度下, 氧化铅变成液体被灰皿吸收使灰吹不断进行, 因此选择灰吹温度为 900 °C, 既能保证灰吹的持续进行又使金的损失降到最低。

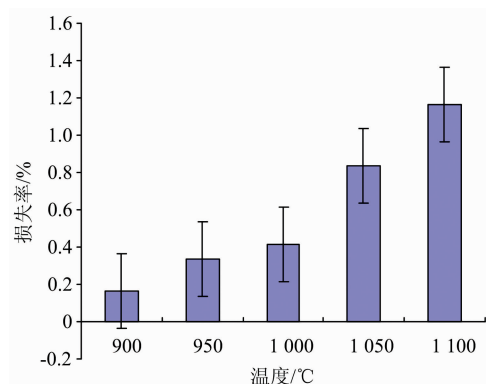


图 1 不同温度下金灰吹损失率

Fig. 1 Au Loss rate in cupellation process with different temperature

铅扣在灰皿中进行氧化吹炼,生成的氧化铅被灰皿吸收,金不易被氧化,最后留在灰皿上,但随着氧化铅在灰皿中的量逐渐减小,暴露的金也会有一小部分被氧化而被灰皿吸收造成损失,为防止金元素的灰吹损失,通常的做法是加入一种比金元素量大的贵金属元素作为保护剂,考虑到分析成本,在配料中加入一定量的纯银作为金的灰吹保护剂。银量过少时,会导致保护作用不够,导致金灰吹时损失,银量过多时,会造成巨大的浪费,为确定银的最佳用量并使其尽量适合所有样品,选用 SARM66 标准样品,在最佳配料比例下将样品搅拌均匀后,加入 1.0~15.0 mg 不等的纯银,熔融形成铅扣后进行灰吹,测量结果见图 2。

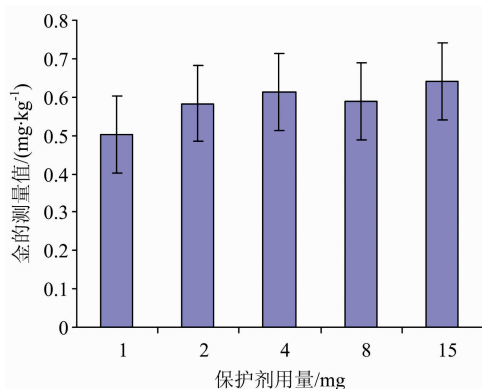


图 2 不同保护剂用量下金的测定值

Fig. 2 Determination of Au with different protective agent

从图 2 可以看出,当纯银加入量达到 4.0 mg 后,继续增加纯银的用量对测量结果影响不大,由于贵金属许多是伴生的,同一区域的矿石除含有金外还可能含有铂、钯、银、铑、铱等其他贵金属,为使方法能适合所有样品,将保护剂的用量定为 10 mg。

需要注意的一点是,灰皿在放入铅扣前要充分预热,去除水分,否则熔融态的铅会在灰皿中发生迸溅,造成金的损失。

2.3 共存离子干扰

由于采用了试金法对金进行分离富集,使得金及其他贵金属有效地与其他杂质元素进行分离并富集于银珠中,银珠中除基体银外,主要就是被富集的金及其他贵金属元素,基本无其他杂质,因此将银珠用硝酸溶解并用盐酸将银沉淀后,溶液中除金离子外基本不存在其他离子干扰,只需考察铂、钯、铑、铱四种贵金属对金的干扰,向 2.5 mg·L⁻¹ 金标准溶液中加入 10 倍其浓度的铂、钯、铑、铱标准溶液,定容至 25 mL,与未加入干扰元素的溶液一起采用原子吸收光谱仪进行测定,并对两种情况金的测定结果做 *t* 检验($n=11$),结果显示检出水平 $\alpha=0.05$ 时,加入干扰元素溶液的测得值与不加干扰元素的测得值无明显差异,这表明其他贵金属共存元素对金的测量不产生影响。

2.4 校准曲线与检出限实验

分别取 0, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 30.00 和 40.00 mL 100 mg·L⁻¹ 金二级标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 (1+1)HCl 10 mL,以去离子水定容并摇匀,得到金标准系列浓度为 0, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 30.00 和 40.00 mg·L⁻¹ 溶液,在最佳仪器条件下测量标准系列,以元素浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准曲线,实验发现当金浓度超过 20.00 mg·L⁻¹ 时,标准曲线出现向下弯曲的情况,因此确定金的线性范围上限为 20.00 mg·L⁻¹。对空白溶液中金连续测定 9 次,以其结果的 3 倍标准偏差对映的浓度值作为检出限,以检出限的 10 倍作为线性范围的下限。在线性范围内进行标准系列的测定,绘制校准曲线,校准曲线的线性回归方程、相关系数、线性范围、检出限见表 3。

表 3 校准曲线方程、相关系数和检出限

Table 3 Linear regression equation, correlation coefficient and detection limit

元素	线性回归方程	相关系数	线性范围/(mg·L ⁻¹)	检出限/(mg·L ⁻¹)
Au	$y=1.579474 \times 10^{-2}x-2.105263 \times 10^{-5}$	0.999	0.06~20.00	0.0059

表 4 样品分析和加标回收结果

Table 4 The result of sample and recovery

标样名	元素	测定值/(mg·kg ⁻¹)	平均值/(mg·kg ⁻¹)	加标量/mg	回收量/mg	回收率/%
SARM66	Au	0.61, 0.60, 0.62, 0.67, 0.64, 0.69, 0.58, 0.60, 0.59, 0.62, 0.60	0.62±0.03	0.05	0.0494	98.91
质控样品	Au	37.26, 37.19, 37.55, 37.62, 37.27, 37.00, 37.87, 37.22, 37.59, 37.23, 37.04	37.35±0.27	0.05	0.0496	99.20
GBW07801	Au	47.34, 48.02, 47.93, 48.45, 48.56, 48.00, 47.66, 48.31, 48.28, 49.09, 48.75	48.22±0.50	0.10	0.0992	99.15
GBW07804	Au	2.32, 2.57, 2.65, 2.37, 2.44, 2.56, 2.67, 2.45, 2.39, 2.49, 2.64	2.50±0.12	0.10	0.0988	98.82

注: SARM66 标准值: 金 0.66 mg·kg⁻¹; 质控样品标准值: 金 37.54 mg·kg⁻¹, GBW07801 标提值: 48.21 mg·kg⁻¹; GBW07804 标准值: 2.5 mg·kg⁻¹

2.5 样品分析

在选定的实验方法和仪器工作条件下对含有金的标准物质及质控样品进行了 11 次测定,并计算了方法的精密度,结果见表 4,同时向含金的标准物质及质控样品中加入一定量金标准溶液,在 105 °C 下将水分烘干,按照实验方法进行回收率实验,结果见表 4,从表中的分析数据可以看出测定值与标准值吻合,金的加标回收率在 98.82%~99.20% 之间,方法的回收率良好。

References

- [1] ZHAO Wei, YOU Ya-ting, XU Song, et al(赵伟,尤雅婷,徐松,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2011, 31(10): 41.
- [2] HE Lian, XIAO Gang(何炼,肖刚). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2013, 33(3): 69.
- [3] Mustafa Soylak, Mustafa Tuzen. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 656.
- [4] Ye Juanjuan, Lu Shuxia, Tian Mianmian, et al. Talanta, 2014, 118(15): 231.
- [5] Don Zhonglin, Jiang Tao, Xu Bin, et al. Metals, 2017, 7(12): 1.
- [6] Ye Juanjuan, Lu Shuxia, Tian Mianmian, et al. Talanta, 2014, 118(15): 231.
- [7] Hasanin T H, Okamoto Y, Fujiwara T. Talant, 2016, 148: 700.
- [8] JIANG Yu-chun, GUO Xing-jia, FU Bing, et al(姜玉春,郭兴家,付冰,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2013, 33(8): 59.
- [9] Sien Compennoll, Dorine Wambeke, Ine De Raedt. Spectrochimica Acta Part B, 2012, 67: 50.
- [10] Markus Witzler, Fabian Küllmer, Annika Hirtz, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(20): 4165.

Determination of Gold in Mineral Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after the Separation and Preconcentration with Small Fire Assay

WANG Nan^{1,2}, SUN Xu-dong^{1*}, HUO Di¹

1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. Analysis and Measurement Center of Institute for Advanced Materials and Technology, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract Study and establish a method of separation and enrichment of different from the traditional fire assay—small fire assay preconcentration of gold in ores, and the detection method for gold content Flame atomic absorption spectrometer. The optimal small fire assay conditions were determined: flux ratio, borax-soda-yellow lead-starch 5 : 5 : 10 : 1, melting temperature 900 °C, dosage of protectant 10mg. After the separation and enrichment with best small fire assay condition using 3 g sample, the lead button of the mineral samples got the alloy particle of silver, gold by cupellation. After dissolution in dilute nitric acid, gold was separated from silver in hydrochloric acid solution and determined by AAS. In this paper, the factors influencing the detection of gold by AAS were discussed, which include the setting of parameters of the instrument, the liner range and the interfering ions. The interference test indicated that other precious metals had no influence for gold determination. Under the selected instrument conditions, the gold in the standard samples was tested, and the result was in agreement with the standard value. The RSD ($n=11$) of gold was between 0.72%~5.49%, the recovery was between 98.82%~99.20% by detecting standard and certain mine gold ore sample. This method is stable, reliable and accurate which is suitable for the gold content from 0. X to XX.0 mg · g⁻¹ in ore and extends the analysis content range for Au by FAAS. More importantly, it reduces the traditional fire assay on human and environmental damage and pollution. AAS has the advantages of fast response, high sensitivity and good accuracy which provides a technical basis for further research on the detection of other precious metals by this method.

Keywords Small fire assay; Gold; Flame atomic absorption

* Corresponding author

(Received Jun. 25, 2018; accepted Oct. 28, 2018)

3 结 论

采用改进的铅试金法—小火试金法作为分离富集方法,用火焰原子吸收法测定矿石中的金,本方法能够有效分离富集金,操作过程省时,省钱,省力,分析结果准确可靠,可以满足矿石中痕量金的分析要求。