

硫酸挥发除硒-火试金法连续测定粗硒中金量和银量^①

符招弟,熊方祥,郭桓煜,龚健,曾浩

(长沙矿冶院检测技术有限责任公司,湖南长沙410012)

摘要:针对粗硒样品中金银测定时硒的干扰问题,采用硫酸冒烟挥发除硒,冷却加水后,加入氯化钠溶液沉淀银,过滤后残渣采用火试金重量法测定金量和银量,建立了硫酸挥发除硒-火试金重量法连续测定粗硒中金量和银量的方法,探讨了残余硒量、硫酸用量、加热时间等因素对测定结果的影响,并对比了连续法与行业标准方法测定粗硒中金量、银量结果。连续法测定的金相对标准偏差 RSD_7 为0.54%~1.30%,银相对标准偏差 RSD_7 为0.28%~0.39%,金加标回收率为94.6%~101.3%,银加标回收率为96.3%~100.1%,测定结果与行业标准方法一致。此方法分析速度快,具有较好的精密度和准确度,适用于粗硒中金、银含量的测定。

关键词:硫酸;火试金法;粗硒;金;银;化学分析

中图分类号:O655

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.030

文章编号:0253-6099(2023)05-0132-04

Continuous Determination of Gold and Silver in Crude Selenium Using a Process of Selenium Removal by Heating Sulfuric Acid Followed by Fire Assay

FU Zhaodi, XIONG Fangxiang, GUO Huanyu, GONG Jian, ZENG Hao

(Changsha Mining and Metallurgy Institute Testing Technology Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: In view of interference of the existence of selenium in determination of gold and silver in crude selenium sample, the sample with an addition of concentrated sulfuric acid was firstly heated to remove selenium. Then, sodium chloride solution was added to precipitate silver therein, and the obtained residue after filtration was taken for gold and silver determination using fire assay by gravimetry. Thus, a process of heating with sulfuric acid to remove selenium followed by fire assay gravimetry was established for continuous determination of gold and silver in crude selenium, and the effects of residual selenium, sulfuric acid dosage and heating time on the determination results were also discussed. Furthermore, such continuous determination process was also compared to the industrial standard method in terms of the analysis of gold and silver in crude selenium. By using the proposed continuous method, the relative standard deviations (RSD_7) of gold was within a range of 0.54%–1.30%, and the RSD_7 of silver was within a range of 0.28%–0.39%. The spike recovery of gold was 94.6%–101.3%, and the spike recovery of silver was 96.3%–100.1%. It is shown that the analysis results are consistent with those by industrial standard method. It is concluded that the proposed determination method, being fast and accurate, is suitable for determination of gold and silver in crude selenium.

Key words: sulfuric acid; fire assay; crude selenium; gold; silver; chemical analysis

硒是重要的工业原料^[1]。工业提硒大多通过焙烧铜、铅阳极泥,用水吸收烟尘中的二氧化硒形成亚硒酸,再加入二氧化硫形成沉淀,经过滤、烘干得到粗硒^[2]。粗硒交易中,粗硒中含有的贵金属金、银作为有价元素进行计价,因此准确测定粗硒中金、银含量,对指导生产和服务市场交易具有重要意义^[3-4]。

火试金法测定金、银具有称样量大、样品有代表性、适应性广、数据准确等特点,被广泛应用于矿石、冶

炼产品中金、银的测定^[5-7]。硒对金、银有较强的亲和能力且氧化精炼能力较为接近^[8],因此直接采用火试金法测定粗硒中金和银时回收率较低,难以满足检测要求,必须先进行除硒处理。目前粗硒中金含量的测定主要采用焙烧除硒火试金重量法^[9-11]、活性炭吸附-火焰原子吸收法^[12]等方法;银含量的测定主要采用湿法火焰原子吸收法^[13]和焙烧除硒火试金法^[9-10]。高温焙烧除硒测定粗硒中金含量效果较好,但高温焙烧

① 收稿日期:2023-04-27

作者简介:符招弟(1985—),女,湖南衡阳人,硕士,高级工程师,主要从事无机元素成分分析、化学物相分析以及有机物的定性定量分析研究。

除硒法对测定银量有较大影响,这是由于银在高温焙烧下,易与器皿及样品中的酸性二氧化硅成分结合,渗透到器皿内部而损失,同时也会挥发损失^[14],导致结果偏低。湿法火焰原子吸收法测定范围最高可达 8 000 g/t,但实际检测中,银含量高于 1 000 g/t 时,火焰原子吸收法的准确度和稳定性都不如火试金法,有待进一步研究。

本文采用硫酸冒烟挥发除硒,加水后往该溶液中加入氯化钠溶液沉淀银,过滤后残渣用火试金重量法测定沉淀中金量及银量,该方法简单快速,金加标回收率为 94.6%~101.3%,银加标回收率为 96.3%~100.1%,相对标准偏差(RSD_7)小于 5%,说明该方法准确度高,稳定性好,且测定结果与行业标准方法^[11,13]一致,已成功用于生产实践中。

1 实 验

1.1 主要仪器与器皿

主要仪器与器皿包括 XP6 精密电子天平(精确度 0.000 001 g,瑞士 Mettler Toledo 公司)、试金炉(长沙中兴电子厂)、灰吹炉(长沙中兴电子厂)、黏土坩埚(400 mL,宁乡市花明楼坩埚厂)、灰皿(30 mm×26 mm,凹面 10 mm,宁乡市花明楼坩埚厂)、铸铁模(市售)、瓷坩埚(30 mL,上海禾汽玻璃仪器有限公司)等。

1.2 主要材料与试剂

主要材料为精硒(Se 含量不低于 99.9%,益阳众兴非金属有限公司)和食用面粉(市售)。

主要试剂包括工业纯试剂无水碳酸钠、硼砂、二氧化硅、氧化铅(含银量低于 0.5 g/t),分析纯试剂氯化钠、冰醋酸、浓硝酸、浓硫酸。以上试剂均为湖南汇虹试剂有限公司生产。

1.3 实验方法

1) 样品的湿法处理。称取 5.000 0 g 粗硒样品于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL 浓硫酸,置于 280 °C 电热板上加热冒烟 2 h,取下冷却,小心吹水至 200 mL,加入少量滤纸浆和 3%氯化钠溶液 10 mL,煮沸并保持 3~5 min,冷却。用慢速滤纸过滤,以水洗烧杯 2 次,小心用 1/4 张滤纸擦拭烧杯 2 次,再用水吹洗烧杯 2 次。

2) 一次熔融。将上述滤纸连同滤渣置于事先加入 30 g 碳酸钠、6 g 二氧化硅、10 g 硼砂、40 g 氧化铅和 3 g 面粉且已搅拌均匀的黏土坩埚中,混匀,放入已升温至 900 °C 的试金炉中,40 min 内升温至 1 100 °C 并保持 20 min,将熔体小心倒入已烘干的铸铁模中,冷却后取出铅扣,保留熔渣。

3) 一次灰吹。将铅扣放于 900 °C 灰吹炉中预热

30 min 的灰皿中,待铅液表面黑色膜脱去,稍开炉门灰吹,当出现合粒闪光点时,保持 5 min,取出灰皿,冷却后用镊子夹出金银合粒,用毛刷刷净合粒表面灰尘,放置于 30 mL 瓷坩埚中。

4) 二次熔融。将熔渣和灰皿于粉碎机粉碎,余下步骤同一次熔融。

5) 二次灰吹。步骤同一次灰吹。

6) 金银含量的测定。合并 2 次灰吹的金、银合粒于坩埚中,加入 20 mL(1+3)冰醋酸溶液,煮沸 5 min,以水洗坩埚及合粒 3 次,烘干,于精密电子天平称量,此为金银含量。

7) 分金。将合粒锤扁,置于原坩埚中,加入 20 mL(1+7)硝酸至溶解完全,以水洗烧杯及海绵金 3 次,于高温电炉上烘干,于精密电子天平称量,此为金量。

最后计算金、银含量:

$$\omega(\text{Au}) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 10^6 \quad (1)$$

$$\omega(\text{Ag}) = \frac{m_3 - m_2 - m_4}{m_0} \times 10^6 \quad (2)$$

式中 $\omega(\text{Au})$ 为金含量, g/t; $\omega(\text{Ag})$ 为银含量, g/t; m_0 为试样质量, g; m_1 为空白组中金质量, g; m_2 为金粒质量, g; m_3 为金银合粒质量, g; m_4 为空白组中银质量, g。

2 结果与讨论

2.1 硒的干扰试验

为了考察硒对火试金法测定金、银的影响,称取 5.0 g 精硒和石英砂,使精硒占比 10%~80%,准确加入一定质量的金、银,按照实验过程配料、熔融、灰吹测得金量和银量,实验结果见表 1。由表 1 可知,样品中硒加入量小于 20% 时,对测定结果无影响;硒加入量超过 40% 时,金、银回收率明显偏低;硒加入量达到 80% 时,灰吹后无金银合粒,实验失败。因此火试金法测定粗硒中金、银时,当样品中硒含量大于 20% 时,必须进行除硒处理。

表 1 硒的干扰试验结果

硒加入量/%	金加入量/mg	金测量值/mg	金回收率/%	银加入量/mg	银测量值/mg	银回收率/%
10	0.05	0.049 5	99.0	30	29.8	99.3
20	0.05	0.048 8	97.6	30	29.5	98.3
40	0.05	0.035 6	71.2	30	22.8	76.0
60	0.05	0.022 8	45.6	30	18.6	62.0
80	0.05	无金银合粒	—	30	无金银合粒	—

2.2 湿法除硒时硫酸用量的选择

浓硫酸冒烟挥发除硒过程中,硫酸用量过少,硒挥

发不完全,达不到好的除硒效果;硫酸用量过多则会造成浪费。称取 5.0 g 精硒于一组烧杯中,分别加入 10、15、20、25、30、40 mL 浓硫酸,置于 280 °C 电热板上加热冒烟 2 h,冷却后吹水至 200 mL,过滤,以水洗烧杯及沉淀各 3 次,沉淀及滤纸移入原烧杯中,加入 10 mL 硝酸、20 mL 盐酸,于电炉上加热溶解沉淀,待烧杯中样品溶解完全后取下冷却,加入 50 mL 水,采用碘量法^[15]测定硒量(即剩余硒量),结果见表 2。由表 2 结果可知,浓硫酸用量 25 mL 时,绝大部分硒被除去,剩余硒量小于 20%,不会影响测定结果。综合考虑,选取硫酸用量 30 mL。

表 2 硫酸用量试验结果

硫酸用量/mL	剩余硒量/%
10	50.0
15	34.0
20	20.0
25	10.0
30	2.4
40	2.0

2.3 硫酸除硒时加热时间的选择

浓硫酸用量 30 mL,加热时间对硫酸除硒效果的影响见表 3。由表 3 可知,加热冒烟 1.5 h 后,绝大部分硒被除去,剩余硒量远小于 20%。为达到更好的测定效果,选择加热时间 2 h。

表 3 加热时间对硫酸除硒效果的影响

加热时间/h	剩余硒量/%
0.5	40.0
1.0	24.2
1.5	9.0
2.0	2.2
3.0	2.0

2.4 沉银时氯化钠用量的选择

粗硒中银含量 500 g/t 以上时,选用火试金重量法测银比较合适。硫酸除硒时,银同时被溶解,选用 NaCl 沉淀银使银一同进入残渣。在此过程中,NaCl 用量过少,银沉淀不完全;NaCl 用量过多,银容易产生氯离子效应,使银形成 $[AgCl_2]^-$ 进入溶液中损失。为了考察 NaCl 溶液用量,选取银 500 g/t(5 g 硒中折合银量 2.5 mg)、3 000 g/t(5 g 硒中折合银量 15 mg)考察银的加标回收率。称取 5.0 g 精硒于一组烧杯中,分别加入 2.5 mg 和 15 mg 纯银,加入 30 mL 浓硫酸加热冒烟 2 h,冷却后吹水至 200 mL,分别加入 3% NaCl 溶液 5 mL、10 mL、15 mL,加入少量滤纸浆煮沸 5 min,后续

步骤同前。实验结果见表 4。由表 4 可知,银平均回收率 98.7%~100.4%,位于 85%~115% 区间内,符合分析检测要求。综合考虑,选择 3% NaCl 溶液加入量 10 mL,此时既适应高含量银,又不会使银发生氯离子效应。

表 4 氯化钠用量试验

银加入量/mg	NaCl 加入量/mL	银平均值/mg	银回收率/%
2.5	5	2.51	100.4
	10	2.47	98.8
	15	2.49	99.6
15.0	5	15.05	100.3
	10	14.89	99.3
	15	14.80	98.7

2.5 氧化铅用量的选择

在火试金过程中,氧化铅起除杂质和造铅扣的作用。氧化铅用量不足,除杂效果不好;氧化铅用量过多会污染环境。粗硒经浓硫酸处理后,大部分硒及其他杂质元素均已分离除去,氧化铅用量选择造铅扣所需用量,即 40 g。

2.6 硅酸度的选择

火试金配料时,硅酸度为熔剂中酸性熔剂(二氧化硅和硼砂)中氧原子与碱性熔剂(纯碱和氧化铅)中氧原子之比。为了考察不同硅酸度对火试金结果的影响,按优化后的湿法除硒方法,选取硅酸度 0.5、1.0、1.5 分别配料,经熔融、灰吹、分金、称金和称银,所得 3 次平行实验结果见表 5。由表 5 可知,硅酸度 0.5~1.5 时,测得样品中金和银含量基本一致,粗硒经硫酸除硒处理后,硅酸度 0.5~1.5 对粗硒火试金测定结果没有影响。本文选择熔渣流动性较好、对坩埚腐蚀性较小的硅酸度 1.0 的配料方案。

表 5 硅酸度试验结果

硅酸度	用量/g				测定结果/(g·t ⁻¹)	
	碳酸钠	氧化铅	二氧化硅	硼砂	Au	Ag
0.5	30	40	3	5	8.6	1 348
1.0	30	40	6	10	8.4	1 350
1.5	30	40	9	15	8.5	1 356

2.7 样品测定及精密度试验

选用 3 个不同粗硒样品,对每个样品平行测定 7 次,并与行业标准方法 YS/T 1084.1—2015^[11]和 YS/T 1084.2—2015^[13]测定的 3 次平均值进行对比,结果见表 6。由表 6 可知,连续法测定金的相对标准偏差(RSD_7)为 0.54%~1.30%,银相对标准偏差(RSD_7)为 0.28%~0.39%,均小于 5%,表明连续法测定粗硒中

金、银的精密度较好,方法稳定,且与行业标准方法结果一致,表明该方法适合于粗硒中金、银量的测定。

2.8 回收率试验

用该方法分别对3个粗硒样品进行加标回收试

验,结果见表7。从表7可以看出,连续法测定金加标回收率为94.6%~101.3%,银加标回收率为96.3%~100.1%,均在85%~115%区间内,满足测定要求,表明测定结果准确可靠。

表6 精密度试验结果

样品编号	元素	行业标准测定 平均值/(g·t ⁻¹)	连续法测定值/(g·t ⁻¹)							RSD ₇ /%	
			1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次		平均值
1	Au	8.42	8.60	8.50	8.37	8.45	8.65	8.35	8.50	8.49	1.30
	Ag	1 353	1 350	1 360	1 358	1 357	1 356	1 351	1 352	1 355	0.28
2	Au	25.31	25.23	25.45	25.18	25.39	25.22	25.53	25.43	25.35	0.54
	Ag	2 650	2 635	2 658	2 660	2 645	2 641	2 654	2 662	2 651	0.39
3	Au	28.20	28.25	28.6	28.42	28.55	28.7	27.9	27.78	28.31	1.26
	Ag	3 456	3 440	3 449	3 460	3 462	3 458	3 468	3 447	3 455	0.28

表7 加标回收率试验结果

样品编号	元素	含量/mg	试验1			试验2		
			加入量/mg	测得量/mg	回收率/%	加入量/mg	测得量/mg	回收率/%
1	Au	0.042	0.050	0.087	94.6	0.100	0.140	98.6
	Ag	6.765	3.100	9.500	96.3	5.050	11.828	100.1
2	Au	0.126	0.100	0.229	101.3	0.150	0.265	96.0
	Ag	13.250	5.100	17.818	97.1	10.300	23.196	98.5
3	Au	0.141	0.154	0.281	95.3	0.200	0.331	97.1
	Ag	17.280	8.100	25.025	98.6	15.000	31.893	98.8

3 结 论

建立了浓硫酸冒烟挥发除硒、火试金重量法测定粗硒中金量和银量的方法。结果表明,样品中硒含量小于20%时,对火试金法测定无影响;粗硒质量5.0 g时,加入30 mL浓硫酸,加热冒烟2 h,能达到很好的除硒效果;该方法对金、银的加标回收率均在85%~115%区间内,相对标准偏差均小于5%,表明该方法稳定、准确度高,与行业标准方法测定结果一致,可用于生产实践。

参考文献:

- [1] 刘培棣. 硒资源及其综合开发利用[M]. 北京:中国科学技术出版社, 1995.
- [2] 涂百乐,张源,王爱荣,等. 卡尔多炉处理铜阳极泥技术及应用实践[J]. 黄金, 2011,32(3):45-48.
- [3] 郭灵敏. 缅甸某铅锌银多金属氧硫混合矿选矿技术开发研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(5):81-85.
- [4] 杨炳红. 硫代硫酸钠容量法测定粗硒中硒量的不确定度评定[J]. 矿冶工程, 2016,36(增刊):348-351.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 铅精矿化学分析方法 银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法:GB/T 8152.10—2006[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理

理委员会. 铜精矿化学分析方法 第14部分:金和银量测定 火试金重量法和原子吸收光谱法:GB/T 3884.14—2012[S]. 北京:中国标准出版社, 2012.

- [7] 中华人民共和国工业和信息化部. 粗铜化学分析方法 第2部分:金和银含量的测定 干湿火试金法和直接火试金法:YS/T 521.2—2019[S]. 北京:中国标准出版社, 2019.
- [8] 卢宜源,宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1989.
- [9] 龚昌合,张叶华,陈燕. 氧化焙烧除硒火试金重量法测定粗硒中金、银含量[J]. 理化检验(化学分册), 2014,50(8):1032-1034.
- [10] 吕广颖,武守忠,万双,等. 焙烧除硒-火试金法测定银硒渣中金、银含量[J]. 中国无机分析化学, 2019,9(5):52-55.
- [11] 中华人民共和国工业和信息化部. 粗硒化学分析方法 第1部分:金量的测定 火试金重量法和原子吸收光谱法:YS/T 1084.1—2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2015.
- [12] 刘秋波,王皓莹. 活性炭吸附—火焰原子吸收光谱法测定粗硒中的金[J]. 中国无机分析化学, 2015,5(2):67-69.
- [13] 中华人民共和国工业和信息化部. 粗硒化学分析方法 第2部分:银量的测定 火焰原子吸收光谱法:YS/T 1084.2—2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2015.
- [14] 戈淘掬,唐琦平. 分析中银的加热损失和污染[J]. 黄金, 1997,18(2):47-49.
- [15] 安徽省质量技术监督局. 粗硒化学分析方法 硒含量的测定 碘量法:DB34/T 2578—2015[S].

引用本文:符招弟,熊方祥,郭桓煜,等. 硫酸挥发除硒-火试金法连续测定粗硒中金量和银量[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):132-135.