

## 直接灰吹 - ICP-AES 测定粗铅中的金、银、铂和钯

张俊峰<sup>1,2</sup>, 栾海光<sup>1</sup>, 王飞虎<sup>1</sup>

(1. 山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109; 2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘要:** 含有铅、铋、锑、金、银、铂和钯等元素的粗铅采用火试金重量法测定时, 不能同时得到铂和钯的含量数据。采用铝箔包裹样品置于灰皿中, 于 860°C 直接灰吹得到贵金属的合粒(含少量铋、铅), 合粒可用硝酸溶银, 补加过量盐酸溶解金、铂和钯, 试液用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定其中金、铂、钯和主要杂质元素(铋和铅)的含量, 差减可得到银的含量, 实现对金、银、铂和钯的同时测定。金、银、铂和钯的测定结果相对标准偏差(RSD)均小于 2.95%, 加标回收率在 98.0%~99.8%之间, 满足生产测定的要求。

**关键词:** 分析化学; 火试金; 粗铅; 贵金属; 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)

**中图分类号:** O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)04-0066-05

### Determination of gold, silver, platinum and palladium in crude lead by ICP-AES after direct soot blowing

ZHANG Jun-feng<sup>1,2</sup>, LUAN Hai-guang<sup>1</sup>, WANG Fei-hu<sup>1</sup>

(1. Shandong Humon Smelting Co. Ltd., Yantai 264109, Shandong, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** When crude lead containing lead, bismuth, antimony, gold, silver, platinum and palladium is determined by fire assay gravimetric method, the content data of platinum and palladium cannot be obtained at the same time. The sample is wrapped with lead foil and placed in an ash dish. The composite particles of precious metals (containing a small amount of bismuth and lead) are obtained by direct soot blowing at 860 °C. The composite particles can be dissolved in silver with nitric acid, supplemented with excess hydrochloric acid to dissolve gold, platinum and palladium. The contents of gold, platinum, palladium and main impurity elements (bismuth and lead) in the test solution are measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The content of silver can be obtained by subtraction. The simultaneous determination of gold, silver, platinum and palladium was realized. The relative standard deviation (RSD) of the determination results of gold, silver, platinum and palladium are less than 2.95%, and the recovery is between 98.0% ~ 99.8%, which meets the requirements of production determination.

**Key words:** analytical chemistry; fire assay; crude lead; precious metals; ICP-AES

金、银、铂、钯 4 种贵金属具有极高的投资和收藏价值, 同时由于独特的化学性质, 在现代工业中有着不可替代的作用。山东恒邦冶炼股份有限公司以铜、铅阳极泥在冶炼金银的过程中产生的含锑铋较高的冶炼渣为原料, 提炼回收三氧化二锑、铋等产品, 产生副产品粗铅。由于流程的富集作用,

产出的粗铅<sup>[1]</sup>含有大量贵金属和其他金属杂质, 其中该类粗铅中含铅(质量分数, 下同)55%~65%、铋 20%~30%、锑 5%~10%, 贵金属的含量分别为金 300~600 g/t、银 30000~60000 g/t、铂 20~30 g/t、钯 40~60 g/t。因此, 准确测定其中的金、银、铂、钯含量对贵金属回收具有重要的指导作用。

收稿日期: 2021-03-11

第一作者: 张俊峰, 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向: 有色金属冶炼、化工研究与开发。E-mail: zjf498496@126.com

目前粗铅及高铋铅标准方法是采用火试金重量法<sup>[2-4]</sup>测定其中的金、银，对于含有铂、钯的样品没有相应的检测方法。同时由于铂、钯、铋会被富集于金银合粒中，导致金、银测定结果失真。文献<sup>[5-11]</sup>中金、银、铂和钯也没有适用于实验样品的方法。

为解决粗铅样品中金、银、铂、钯含量快速准确测定的需求，本文使用直接灰吹-ICP-AES进行测定，通过加标回收实验和精密度实验确定测试方法的准确性和精密度。相较于粗铅和高铋铅的分析方法<sup>[3-4]</sup>，实现粗铅中金、银、铂、钯同时测定，是对目前粗铅样品测定方法的有效补充。

## 1 实验

### 1.1 试剂和材料

实验中使用的盐酸、硝酸均为优级纯试剂；实验用水为去离子水。金、银、铂、钯、铋、铅单标标准溶液浓度为 1000  $\mu\text{g/mL}$ ，来自国家有色金属及电子材料分析测试中心，使用时稀释为所需浓度。

灰吹包裹用铅箔纯度(质量分数) $\geq 99.99\%$ ，厚度约为 0.1 mm。灰皿为氧化镁或骨灰与水泥加水混匀，压制成型阴干所得。

实验所用的粗铅样品均来自山东恒邦冶炼股份有限公司。经过钻屑取样，混匀缩分后得到实验样品，标记为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>。3 份样品主要成分相近，以样品 2<sup>#</sup>为例，其主要非贵金属成分如表 1 所列。

表 1 2<sup>#</sup>样品非贵金属元素含量

Tab.1 Content of non-noble metal elements in test sample 2<sup>#</sup> /%

元素	Bi	Pb	Sb	As
含量	25.35	59.78	7.80	0.02
元素	Zn	Cu	Se	Te
含量	0.01	1.84	0.007	0.008

### 1.2 主要仪器及工作条件

灰吹使用的马弗炉为 SX2-12-13 型高温箱式电阻炉(龙口市电炉制造厂)，合粒称量采用 XP6 型电子天平(梅特勒-托利多)，感量 0.001 mg。

测定采用 5110 型 ICP-AES(安捷伦科技有限公司)。仪器主要工作条件：RF 功率 1200 W；辅助气流量 1.00 L/min；雾化器流量 1.00 L/min；泵速 12 r/min；观测方式为双向观测。选定的主要测定谱线为 Au 267.594 nm、Pd 340.458 nm、Pt 241.424 nm、Bi 223.061 nm、Pb 220.353 nm。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 灰吹

准确称取粗铅样品 5.00g(精确至 0.0001g)包裹于 20 g 铅箔中，放入已在 900 $^{\circ}\text{C}$ 电阻炉中预热 20~30 min 的灰皿中。关闭炉门 1~2 min，待熔铅脱膜后稍开炉门，同时控制炉温在 860 $^{\circ}\text{C}$ 进行灰吹，当合粒出现闪光点，灰吹即告结束，后将灰皿移至炉门口。待灰皿冷却后，从中取出合粒，用温热乙酸(1+2)洗净烘干后称量(精确至 0.001 mg)。

### 1.3.2 合粒溶解

将合粒放入 150 mL 烧杯中，加入 25 mL 硝酸(1+4)，低温加热溶解。待合粒分解至烧杯溶液中黑色片状不减少后，加入 40 mL 浓盐酸至溶液清亮，无悬浮白色氯化银沉淀，盖上表面皿进行低温溶解。摇散氯化银沉淀，继续加热浓缩至体积为 5~10 mL 后，取下冷却，用盐酸(1+19)清洗表面皿和烧杯内壁，将烧杯中溶液煮沸，用盐酸(1+19)定容至 100 mL 容量瓶，过滤，滤液作为待测试液。

### 1.3.3 测定和计算

在选定的 ICP-AES 工作条件下，用系列标准工作溶液，介质为盐酸(1+9)，建立金、铂、钯、铋、铅的标准工作曲线，同时测定试液，计算得到实验样品中相应元素的含量。

银含量由合粒质量减去测得的金、铂、钯、铋、铅质量得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品富集

#### 2.1.1 试样量选择

高杂粗铅中银含量较高，当试样量较多时，灰吹结束后合粒较大，在合粒溶解过程中产生氯化银沉淀较多；而试样量较少，测量误差会增大，数据不准确。采用铅试金法，考察不同称样量对测定的影响，结果如表 2 所列。

从表 2 可以看出试样量为 3 g 或 5 g 时，合粒溶解状态基本一致；试样量为 10 g 时，合粒质量较大，溶解过程中溶液有少量浑浊，且生成氯化银易夹杂贵金属。综合考虑样品代表性和方法的准确性，选取试样量为 5.00 g。

#### 2.1.2 铅箔用量

分别用不同质量的铅箔包裹，对比 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>样品贵金属测定值及合粒形貌，考察铅箔用量对测定的影响，结果列于表 3。

表 2 火试金法试样量的选择

Tab.2 Selection of sample weight by fire assaying

No.	试样量/g	测定值/(g/t)				现象
		Au	Ag	Pd	Pt	
1#	3.00	489.7	37896	54.8	21.8	合粒大小适中, 溶液清澈
	5.00	476.4	38962	53.7	22.4	合粒大小适中, 溶液清澈
	10.00	418.1	39023	49.1	18.9	合粒较大, 溶液少量浑浊
2#	3.00	514.8	59232	56.9	27.2	合粒大小适中, 溶液清澈
	5.00	526.3	59350	58.5	27.9	合粒大小适中, 溶液清澈
	10.00	463.7	59426	51.6	22.3	合粒较大, 溶液浑浊
3#	3.00	448.9	32084	48.8	21.0	合粒大小适中, 溶液清澈
	5.00	450.8	32774	50.8	21.9	合粒大小适中, 溶液清澈
	10.00	405.2	32823	42.2	17.9	合粒较大, 溶液少量浑浊

从表 3 可以看出, 在使用铅箔较少时样品中大量杂质未被吸收与氧化, 合粒存在不规则、不光亮等情况, 测定结果偏低; 使用铅箔较多时灰吹时间较长, 银的灰吹损失增大。故本方法选择铅箔用量 20 g。

表 4 火试金法与直接灰吹法数据对比

Tab.4 Comparison of data between fire assaying and direct ash blowing/(g/t)

No.	测定阶段	火试金法				直接灰吹法			
		Au	Ag	Pd	Pt	Au	Ag	Pd	Pt
1#	一次测定	472.5	38894	52.7	22.5	470.7	39092	52.8	22.1
	二次修正	0.10	159	ND*	ND	0.55	98	ND	ND
2#	一次测定	521.5	59250	59.8	28.7	526.5	59249	58.7	28.0
	二次修正	2.50	312	ND	ND	0.92	300	ND	ND
3#	一次测定	446.5	32777	50.4	21.4	448.9	32377	49.9	21.6
	二次修正	0.30	285	ND	ND	0.58	146	0.17	Nd

\*ND: 未检出

从表 4 可以看出, 火试金法与直接灰吹法测量数据无明显差异, 且火试金法与直接灰吹法灰吹结束后灰皿中残余的金银含量较少, 捕集效果良好, 为了提高工作效率、节约试剂故采用铅箔包裹直接灰吹法。

## 2.2 合粒溶解

合粒中含有大量银, 经硝酸溶解后形成硝酸银。

表 3 直接灰吹法铅箔用量的选择

Tab.3 Selection of dosage of lead foil by direct ash blowing

No.	铅箔量/g	测定值/(g/t)				现象
		Au	Ag	Pd	Pt	
1#	5	450.4	37089	50.8	20.4	合粒严重不规则, 不光亮
	10	462.3	37548	50.9	21.4	合粒不规则, 不光亮
	20	476.0	38996	52.8	22.7	合粒规则光亮
2#	30	475.5	36954	53.0	22.9	合粒规则光亮, 灰吹时间较长
	5	496.3	56232	46.3	20.7	合粒严重不规则, 不光亮
	10	512.6	58256	55.2	22.6	合粒不规则, 不光亮
	20	526.2	59258	58.3	27.9	合粒规则光亮
	30	525.9	57264	58.9	27.6	合粒规则光亮, 灰吹时间较长

### 2.1.3 富集方法对比

铅试金法采用加入氧化铅或其他铅化合物、造渣剂, 铅在熔融状态下捕集样品中的贵金属, 形成铅合金扣, 经灰吹后得到富集贵金属的合粒进行测定。由于粗铅样品中铅含量较高, 因此只需通过铅箔包裹直接灰吹消除样品中杂质元素即可得到贵金属合粒。采用铅试金法与直接灰吹法(称样量均为 5.00 g)直接测定及二次修正数据比对, 结果如表 4 所列。

后续加入盐酸时生成氯化银沉淀, 会包裹未溶物从而影响金、铂和钯的完全溶解。加入过量浓盐酸, 当溶液中氯离子(Cl<sup>-</sup>)达到一定浓度时, 可将 AgCl 沉淀转化为可溶的[AgCl<sub>2</sub>], 从而保证金、铂和钯的充分溶解。以 2#样品灰吹合粒为例, 硝酸溶解后分别加入 20、30、40 和 50 mL 浓盐酸, 考察盐酸的加入量的影响, 结果如表 5 所列。

表5 浓盐酸加入量的影响

Tab.5 Effect of hydrochloric acid dosage

浓盐酸/mL	Au/(g/t)	Pd/(g/t)	Pt/(g/t)	现象
20	456.1	39.4	19.6	浑浊
30	487.6	45.3	23.4	少量浑浊
40	515.0	59.2	28.4	清亮
50	513.4	58.7	28.0	清亮

从表5数据可以看出，盐酸加入量的多少对测定结果影响很大，从样品溶解的角度考虑，加入40 mL浓盐酸能将氯化银沉淀完全溶解至溶液清亮，能够避免在合粒溶解过程中氯化银沉淀包裹金、铂、钯，并且使用盐酸(1+19)定容能保持溶液清亮无氯化银悬浊液。

## 2.3 测定

### 2.3.1 合粒中非贵金属元素的测定

粗铅样品以铅、铋为主，同时会有其他部分元素。样品经灰吹富集形成的铅扣除贵金属外，还含有部分的铋、铅等元素。这些元素与金、银有很强的亲和力，存在灰吹不完全的现象，有部分元素残留在合粒中<sup>[12]</sup>，严重影响银量的准确度。以样品2<sup>#</sup>为例测定其可能存在的杂质元素从而得到准确的银含量，合粒按照本文方法处理后，采用ICP-AES测定其可能存在的元素含量，结果如表6所列。由表6可以看出，合粒中除了贵金属外还有大量的铋和少量的铅，为保证银含量差减计算结果的准确性，需每次均进行测定。其余元素包括铋、砷和锌的含量与银含量相比很低，可忽略不计，不需进行测定。

表8 精密度实验(n=11)

Tab.8 Precision test (n=11)

No.	元素	测定值/(g/t)	平均值/(g/t)	RSD/%
1	Au	475.3, 476.7, 475.9, 474.9, 474.8, 477.0, 476.7, 475.9, 476.1, 474.9, 475.6	475.8	0.16
	Ag	38948, 38941, 38927, 38953, 38919, 38965, 38914, 38969, 38954, 38926, 38937	38941	0.05
	Pt	22.3, 23.2, 22.1, 22.3, 22.8, 22.7, 21.8, 21.9, 22.8, 22.4, 23.3	22.5	2.20
	Pd	52.3, 52.7, 52.9, 51.8, 53.6, 51.9, 53.6, 52.0, 52.4, 53.5, 52.9	52.7	1.28
2	Au	517.4, 513.8, 524.6, 523.9, 528.9, 531.7, 529.4, 518.3, 523.5, 529.4, 518.6	523.6	1.13
	Ag	59310, 59322, 59350, 59364, 59383, 59396, 59354, 59331, 59311, 59382, 59342	59350	0.05
	Pt	28.9, 29.3, 27.5, 29.8, 28.4, 28.1, 29.3, 27.8, 29.3, 28.6, 28.4	28.7	2.50
	Pd	59.7, 58.2, 59.3, 60.5, 61.4, 59.7, 58.1, 61.2, 60.5, 59.3, 59.8	59.8	1.79
3	Au	447.5, 449.6, 446.2, 450.3, 452.1, 448.9, 449.5, 452.3, 450.7, 453.2, 447.5	449.8	0.49
	Ag	32775, 32753, 32738, 32719, 32796, 32810, 32811, 32774, 32779, 32781, 32811	32777	0.09
	Pt	20.7, 21.9, 21.9, 21.6, 21.7, 21.4, 20.5, 22.1, 22.0, 21.4, 20.3	21.4	2.95
	Pd	50.9, 51.3, 49.6, 49.1, 49.8, 51.1, 52.4, 50.1, 50.8, 49.1, 50.7	50.4	2.01

表6 合粒中非贵金属元素含量

Tab.6 Content of non-noble metal elements in grains/(g/t)

元素	Bi	Pb	Sb	As	Zn
含量	4074.8	100.9	0.24	0.36	1.36

### 2.3.2 加标回收率

按本实验方法在样品中以溶液方式加入金、铂和钯，考察方法的加标回收率，结果列于表7。由表7可知，加标回收率均在98.0%~99.8%之间，测试数据准确可靠。

表7 样品加标回收率

Tab.7 Recoveries of sample standard addition

No.	元素	本底值/mg	加入量/mg	测定值/mg	回收率/%
1 <sup>#</sup>	Au	2.379	1.790	4.162	99.61
	Pd	0.264	0.195	0.456	98.46
	Pt	0.112	0.088	0.199	98.86
2 <sup>#</sup>	Au	2.618	1.956	4.570	99.80
	Pd	0.299	0.231	0.528	99.13
	Pt	0.144	0.112	0.255	99.11
3 <sup>#</sup>	Au	2.249	1.690	3.935	99.76
	Pd	0.252	0.187	0.437	98.93
	Pt	0.107	0.082	0.188	98.78

### 2.3.3 精密度实验

按本试验方法对样品进行实验，考察方法精密度实验，结果列于表8。由表8可知，相对标准偏差在0.05%~2.95%之间，测试数据稳定。

### 3 结论

1) 粗铅中的贵金属元素含量采用直接灰吹法富集效果与火试金法相当。样品量为 5 g, 包裹用铅箔为 20 g 时, 富集充分且有利于灰吹操作。

2) 合粒经硝酸溶解后, 加入过量(40 mL)浓盐酸, AgCl 被转化为可溶的 $[AgCl_2]^-$ , 可避免沉淀将已充分溶解的金、铂、钯夹杂, 用 ICP-AES 测定金、铂、钯及非贵金属铋、铅含量, 差减得到合粒中含银量。

3) 实际样品测定结果表明, 方法加标回收率为 98.0%~99.8%, 精密度相对标准偏差为 0.05%~2.95%。可满足粗铅物料中金、银、铂和钯同时准确测定的要求。

#### 参考文献:

- [1] 全国有色金属标准化技术委员会. 粗铅: YS/71-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.  
SAC/TC 243. Wet lead: YS/71-2013 [S]. Beijing: China Standard Press, 2013.
- [2] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.  
CAI S X, HUANG C, Metal analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [3] 全国有色金属标准化技术委员会. 粗铅化学分析方法金量和银量的测定火试金法: YS/248.6-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.  
SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of crude lead: Determination of gold and silver content: Fire-assaying method: YS/248.6-2007 [S]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会. 高铋铅化学分析方法第 3 部分: 金和银量的测定火试金重量法 YS/T 1345.3-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.  
SAC/TC 243. Methods for chemical analysis of Bi smuth-rich lead: Part 3: Determination of gold and silver content: Fire assay method: YS/1345.3-2020 [S]. Beijing: China Standard Press, 2020.
- [5] 王景凤. 火试金富集测定粗铅中金、银含量的改进试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(3): 100-104.  
WANF J F. Experimental research on the determination of Au and Ag content in crude lead by fire assay method [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2018, 9(3): 100-104.
- [6] 张学欢, 刘同银, 马旻锐. 一种合金物料中金铂钯的连续测定[J]. 世界有色金属, 2019(8): 153-155.  
ZHANG X H, LIU T Y, MA M R. Continuous measurement of Au, Pt, Pd in alloy material [J]. World Nonferrous Metals, 2019(8): 153-155.
- [7] 佺云, 褚晓君. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定银合金中的铂钯[J]. 有色矿冶, 2016, 32(4): 54-55.  
NAO Y, CHU X J. Determination of platinum and palladium in silver alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy. 2016, 32(4): 54-55.
- [8] 安中庆, 赵德平, 朱利亚, 等. 火试金重量法直接测定铅精矿及其它含铅物料中的银[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 19-23.  
AN Z Q, ZHAO D P, ZHU L Y, et al. Direct determination of silver in lead concentrates and lead-contained materials by fire assay gravimetry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(1): 19-23.
- [9] 刘伟, 刘文金, 金云杰, 等 ICP-AES 测定等离子熔炼合金中的铂、钯和铑[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 72-78.  
LIU W, LIU W J, JIN Y J, et al. Determination of Pt, Pd and Rh contents in plasma smelting alloy by ICP-AES [J]. Precious Metals, 2017, 38(2): 72-78.
- [10] 邵坤, 范建雄, 李可及. 小试金-碲保护留铅灰吹富集测定矿石中痕量贵金属[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 66-69.  
SHAO K, FAN J X, LI K J, et al. Determination of trace precious metals in ores by Te protection and cupellation retain lead-minified fire assay [J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 66-69.
- [11] 张明, 杨生鸿, 朱琳. 直接灰吹-火焰原子吸收光谱法测定粗铅中的金[J]. 光谱实验室, 2014, 31(2): 320-323.  
ZHANG M, YANG S H, ZHU L. Determination of gold in crude lead by flame atomic absorption spectrometry with direct cupellation [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2014, 31(2): 320-323.
- [12] 刘秋波, 康羽. 火试金-重量法测定阳极铜中的金和银[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 68-72.  
LIU Q B, KANG Y. Determination of gold and silver in copper anode by fire assay - gravimetric method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 68-72.