

金光谱监控样的研发与应用

荣莎莎, 夏兴旺, 马坚刚

(江西铜业集团有限公司 贵溪冶炼厂, 江西 贵溪 335424)

摘要: 以纯度为 99.99% 的金样为基体, 根据所需加入 12 种杂质元素。准确称取相应质量的 11 种高纯标准物质 (Ag, Pb, Cu, Fe, Sb, Bi, Pd, Sn, Ni, Cr, Mn) 和镁合金, 采用调节高频炉频率改变温度的方式, 按照高熔点、低熔点、易氧化和易挥发性, 分别浇铸 3 块母标。再通过稀释母标的方式, 最终制作一个满足仪器和方法需要的杂质元素含量的监控样。

关键词: 金基体; 光谱; 监控样; 浇铸; 直读光谱仪

中图分类号: TQ075

文章编号: 1009-3842 (2021) 05-0066-05

文献标识码: A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Development and Application of Gold Spectral Monitoring Sample

RONG Sha-sha, XIA Xing-wang, MA Jian-gang

(Guixi Smelter, Jiangxi Copper Corporation Limited, Guixi 335424, Jiangxi, China)

Abstract: The gold sample with a purity of 99.99% is used as the matrix, and 12 impurity elements are added as required. Accurately weigh 11 kinds of high-purity standard materials (Ag, Pb, Cu, Fe, Sb, Bi, Pd, Sn, Ni, Cr, Mn) and magnesium alloys of corresponding quality, and adjust the frequency of the high-frequency furnace to change the temperature. According to the characteristics of high melting point, low melting point, easy oxidation and easy volatility, 3 master marks are casted separately. Then, by diluting the mother standard, a monitoring sample that meets the impurity element content required by the instrument and method is finally made.

Keywords: gold matrix, spectrum, monitoring sample, casting, direct reading spectrometer

1 引言

在有色金属成分的快速定量分析中, 常用到火花直读光谱仪, 进行冶炼炉前的在线分析以及中心实验室的产品检验^[1]。而测定的结果准确与否, 跟仪器的使用状态息息相关。为了监督仪器状态使结果更加准确, 常用有证的光谱标样和内部监控样来监控。

目前我们使用的有证金光谱标准物质^[2], 已长达 12 年。频繁的使用消耗较大, 磨损严重。之前采购的厂家已不再生产金光谱标准物质, 国内仅有的几个其它厂家的标样一套约 130 多万元, 价格昂贵, 还存在个别杂质元素的含量梯度不能很好的满足我们的检测要求。如果从国外采购, 不仅要花

费巨额的资金, 而且采购周期更长, 势必会影响到生产。因此开发研制了一套成分均匀、性质稳定能满足生产需要的金光谱内控标样 (金监控样), 现已应用于直读光谱仪的日常监督。

2 试剂、仪器

(1) 盐酸 (1+1); 银、铅、铜、铁、铈、铋、钼、锡、镍、铬、锰高纯标准物质及镁合金; 外购有证高、低金光谱标准物质; 金样 ($\geq 99.99\%$); 半自动压样机 (压力 =15t); 石墨坩埚;

(2) 仪器: 高频炉 (最高使用温度 2000 °C) 及浇铸工具; 直读光谱仪; ICP 光谱仪; ICP-MS。

收稿日期: 2021-09-08

作者简介: 荣莎莎 (1984-), 女, 河南焦作人, 工程师, 主要从事矿物、铜产品及贵金属的分析。E-mail:215767299@qq.com

3 试验方法

目前, 金锭产品的国家标准^[3]要求对 12 种杂质元素进行检测, 依据各成分含量确定产品品级。

以长城金银精炼厂生产的 2# 金光谱标样为参照, 自主研制金监控样。2# 金光谱标样的标准值见表 1。

根据金光谱标样化学成分要求, 选用金主量大于 99.99%, 且各杂质元素含量均小于 0.0005% 的高纯金作为金基体, 自主设计、准确加入 Ag、Pb、

Cu、Fe、Sb、Bi、Pd、Mg、Sn、Ni、Cr、Mn 12 种杂质。主要采用直读光谱法测定 12 种杂质元素^[4], 同时采用 ICP 光谱法、ICP-MS 法、乙酸乙酯萃取国标法对照, 以检验样品准确性和均匀性。由于金光谱监控样中各个元素的含量都很低, 范围是 0.000XX%~0.00XX%, 直接浇铸会造成结果与目标值偏差很大, 而且准确度和精密度差, 因此我们创新了一种先浇铸杂质元素不同且含量较高的母标, 再通过稀释逐渐递减的方式进行浇铸子标, 最后形成金监控样。

表 1 长城金银精炼厂 2# 金光谱标样

元素	Ag	Pb	Cu	Fe	Sb	Bi	Pd	Mg	Sn	Ni	Cr	Mn
含量	0.0016	0.0013	0.0011	0.0013	0.00068	0.00098	0.0012	0.00078	0.00055	0.00032	0.00029	0.00029

4 试验过程

根据前期调研, 最后决定由检化部门和贵金属冶炼团队联合进行攻关, 研制金监控样。金光谱监控样的自制属于冶金领域, 对操作者的技能水平、经验把控能力要求较高。其工艺流程是: 化学成份选择→浇铸法进行样品制备→稳定性考察→结论。其中浇铸法浇铸工序最为关键, 挑战最大。包括: 模具的选择→高频炉升温熔融金基→加注所需杂质元素→脱模→冷却→切割→表面处理→化学成份检验。

4.1 浇铸条件的选定

进行多次浇铸试验, 寻找最佳浇铸条件, 保证制成品的均匀性和稳定性。

(1) 浇铸设备的选择。对目前市场上浇铸设备调查, 发现高频炉具有独特优势, 加热快而广、功率可控、保护全、熔样效果好等, 能够满足本实验需要。

(2) 浇铸容器材质选择石墨坩埚。

(3) 浇铸温度试验。将几份相同的试样, 分别再 1050℃、1085℃、1100℃、1125℃、1150℃ 下进行浇铸试验, 最终确定最佳温度为 1150℃。

(4) 试样冷却方式。浇铸过程熔融液分别通过自然冷却、熔体固化后水冷、直接吹水冷却进行冷却三种方式实验, 最终确定自然冷却方式。

4.2 1# 母标的浇铸 (高熔点元素)

根据生产需要, 按照厂内金产品的检测要求, 每块母标均称取相应质量的高纯标准加入金基

(500g) 中, 以高熔点元素为第一块母标 (Pd0.6g、Fe0.7g、Cr0.15g、Ni0.17g、Mn0.15g), 在浇铸炉中熔融 5~10 分钟, 浇铸成型, 得到 1# 母标。检测结果见表 2。

表 2 1# 母标测定值

元素	Pd	Fe	Cr	Ni	Mn
含量	0.12	0.15	0.08	0.031	0.025

4.3 2# 母标的浇铸 (低熔点元素)

考虑 2# 目标需加入的元素熔点低并有易挥发元素, 所以前期进行了大量的摸索实验, 以确定各个元素的挥发损失量, 因此在最终浇铸时对加入量进行了适当的调整。以低熔点元素为第二块母标 (Ag1.2g、Pb0.7g、Cu0.6g、Sb0.48g、Bi0.5g、Sn0.3g), 依据每个元素熔点、沸点、挥发性及熔融时间长短依次加入。先把 Cu 加入金基中浇铸, 待样品全部融化稍降温后加入 Sb, 再降温后再加入 Bi、Sn、Pb 三个元素, 全部熔融后进行浇铸至模具中, 自然冷却成型, 得到 2# 母标, 检测结果见表 3。

表 3 2# 母标测定值

元素	Cu	Ag	Sb	Bi	Pb	Sn
含量	0.090	0.18	0.48	0.10	0.16	0.068

4.4 3# 母标的浇铸 (易氧化元素 - 镁)

镁元素的浇铸是一大难点, 对浇铸设备和镁的加入形式提出了更高的要求, 理论上需要在真空状态或保护气体下浇铸, 由于浇铸条件和设备受限, 达不到真空浇铸。所以多次摸索, 进行了下面几种试验。

(1) 加氧化镁浇铸。考虑到氧化镁熔点高, 尝试加大高频炉功率, 提升浇铸温度, 再进行浇铸。冷却成型后发现金样表面附着一层白色物质 (见图 1), 说明氧化镁熔点太高无法与金基熔融, 经检测验证其中镁含量为零, 浇铸失败。



图 1 加氧化镁浇铸试验品

(2) 加入镁离子。先取定量的镁离子标液 (见图 2) 加入到高纯金粉中烘干融合, 再加入金基中浇铸, 检测发现加入失败, 说明镁离子在浇铸过程中被氧化, 没有与金基熔融。

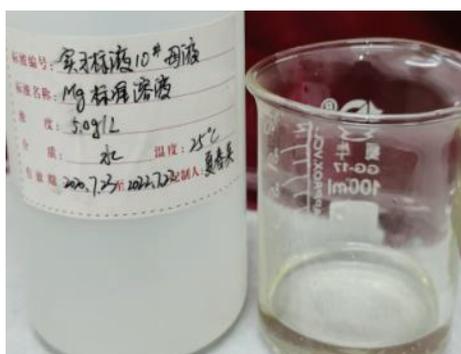


图 2 镁离子标液

(3) 采用高镁有证金标准物质。对这一方案估算发现: 所需金标用量较大, 价格昂贵, 成本太高, 最后没有实施。

(4) 采用镁铝合金。选取合适的镁铝合金 (见图 3) 是实验的关键, 要求镁含量尽可能的高, 本实验选取的镁铝合金中主量镁含量约为 97%, 并且要求其它 11 种杂质元素不含或含量可忽略不计。切割镁铝合金 5g 进行浇铸 (见图 4), 得到 3# 母标 (见图 5)。

3# 母标检测结果见表 4。



图 3 镁铝合金 图 4 加盖熔融 图 5 3# 母标成型样品

元素	Mg
含量	0.085

4.5 制备金监控样 (子样)

通过稀释 1#、2#、3# 三块杂质含量高的母样, 得到杂质含量低的子样 (见图 6)。

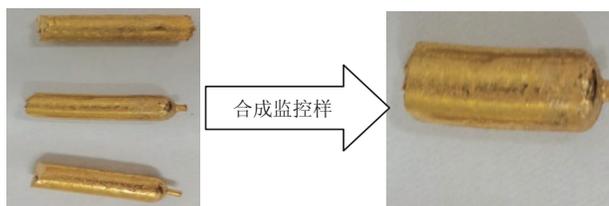


图 6 子样形成流程图

分别称取 3 块母标各 5g 加入到 500g 金基中进行浇铸, 自然冷却成型, 最后形成金监控样, 结果见表 5。

5 精密度、准确度实验

在确保仪器状态稳定的条件下, 我们对自制的金监控样进行了精密度和准确度实验, 来衡量样品的均匀性、稳定性、准确性。

5.1 精密度、稳定性实验

浇铸后的金监控样是以金棒的形式存在, 为了验证样品的均匀性与稳定性, 需要剪切不同部位的金棒进行压片, 采用直读光谱仪检测上下两面的不同位置, 每隔几天对其进行一次测定, 连续跟踪检测一段时间, 具体数据见表 6。

通过此表看出: 经过一段时间的跟踪检测, 标准偏差较小, 样品均匀性和稳定性均满足要求, 达到金锭样品的检测要求, 满足国标方法。

元素	Ag	Pb	Cu	Fe	Sb	Bi	Pd	Mg	Sn	Ni	Cr	Mn
含量	0.0016	0.0013	0.0015	0.0013	0.00068	0.00098	0.0012	0.00078	0.00055	0.00032	0.00029	0.00029

表6 精密度、稳定性实验

	Ag	Pb	Cu	Fe	Sb	Bi	Pd	Mg	Sn	Ni	Cr	Mn
	0.0017	0.0016	0.0016	0.0014	0.00097	0.00075	0.0013	0.00072	0.00052	0.00033	0.00036	0.00033
	0.0017	0.0013	0.0015	0.0012	0.00071	0.00095	0.0013	0.00082	0.00055	0.00028	0.00031	0.00029
	0.0016	0.0012	0.0014	0.0014	0.00082	0.00080	0.0012	0.00084	0.00065	0.00036	0.00032	0.00028
	0.0016	0.0014	0.0017	0.0012	0.00061	0.00092	0.0012	0.00068	0.00068	0.00027	0.00030	0.00028
	0.0016	0.0013	0.0014	0.0013	0.00074	0.00088	0.0012	0.00075	0.00069	0.00030	0.00033	0.00035
	0.0017	0.0016	0.0015	0.0015	0.00077	0.00085	0.0012	0.00065	0.00055	0.00024	0.00022	0.00040
测定值	0.0019	0.0015	0.0013	0.0014	0.00065	0.00104	0.0012	0.00068	0.00071	0.00034	0.00022	0.00028
	0.0016	0.0014	0.0015	0.0015	0.00069	0.00085	0.0012	0.00075	0.00062	0.00031	0.00031	0.00031
	0.0017	0.0012	0.0017	0.0016	0.00075	0.00091	0.0011	0.00051	0.00064	0.00036	0.00030	0.00039
	0.0015	0.0016	0.0015	0.0015	0.00074	0.00097	0.0011	0.00057	0.00055	0.00036	0.00025	0.00034
	0.0015	0.0014	0.0013	0.0016	0.00076	0.00100	0.0012	0.00073	0.00077	0.00024	0.00028	0.00030
	0.0016	0.0013	0.0016	0.0015	0.00085	0.00090	0.0012	0.00073	0.00053	0.00030	0.00030	0.00036
	0.0019	0.0015	0.0015	0.0014	0.00089	0.00091	0.0011	0.00077	0.0006	0.00032	0.00026	0.00026
均值	0.0017	0.0014	0.0015	0.0014	0.00077	0.00090	0.0012	0.00071	0.00062	0.00031	0.00029	0.00032
标准偏差	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

表7 直读光谱仪测定值

元素	Ag	Pb	Cu	Fe	Sb	Bi	Pd	Mg	Sn	Ni	Cr	Mn
含量	0.0016	0.0013	0.0015	0.0013	0.00068	0.00098	0.0012	0.00078	0.00055	0.00032	0.00029	0.00029

表8 ICP 光谱法测定值

元素	Ag	Pb	Cu	Fe	Sb	Bi	Pd	Mg	Sn	Ni	Cr	Mn
含量	0.0016	0.0013	0.0016	0.0016	0.0009	0.0008	0.0012	/	0.0007	0.0003	0.0004	/

表9 ICP-MS 法测定值

元素	Ag	Pb	Cu	Fe	Sb	Bi	Pd	Mg	Sn	Ni	Cr	Mn
含量	0.0017	0.0014	0.0016	0.0015	0.00075	0.00078	0.0012	0.00060	0.00070	0.00028	0.00035	0.00030

表10 国标法测定值

元素	Ag	Pb	Cu	Fe	Sb	Bi	Pd	Mg	Sn	Ni	Cr	Mn
含量	0.0016	0.0013	0.0016	0.0014	0.00080	0.00079	0.0012	0.00056	/	0.00025	0.00033	0.00031

5.2 准确度

(1) 采用直读光谱法、ICP 光谱法^[5]、ICP-MS 法^[6]三种方法对自制的监控样进行检测, 具体数据如表7、表8、表9。

从上面三个表中数据可以看出: 三种方法的检测结果吻合较好, 符合方法允差。

(2) 采用国标法: 乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法^[7], 检测结果见表10。

从上表中数据可以看出: 国标法测定值与直读光谱法数据吻合, 符合方法允差, 说明样品准确度高。

6 结论

随着社会经济的发展与科技的进步, 分析化学已经发展到分析科学的阶段。已经清楚认识到,