

# 铅铋合金中金、银分析取样方法的研究

李 伟 李希凯 韩庆东 杨润仁 王海丹 赵志虎 吕庆成

(金川集团股份有限公司 检测中心,甘肃 金昌 737100)

**摘 要** 围绕取样代表性和样品加工均匀性等问题,研究了铅铋合金锭中金银分析试样加工粒度对金银品位的影响,锭内金银分布及规律。通过对铅铋合金锭中金、银分布情况的研究结果,制定了铅铋合金锭的采样、样品加工及化验分析方案。

**关键词** 铅铋合金;金;银;取样

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)04-0013-05

## Study on Sampling Method of Gold and Silver Analysis in Lead-bismuth Alloy

LI Wei, LI Xikai, HAN Qingdong, YANG Runren, WANG Haidan, ZHAO Zhihu, LYU Qingcheng

(Testing Center of Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang, Gansu 737100, China)

**Abstract** Focusing on the sampling representative and the uniformity of sample processing, the influence of processing grain size of gold and silver in the lead-bismuth alloy on the gold and silver grade, and the distribution and regularity of gold and silver in the product ingot were studied. The sampling, sample processing and laboratory analysis schemes of lead-bismuth alloys were developed by testing the distribution of gold and silver in lead-bismuth alloys.

**Keywords** lead-bismuth alloy; gold; silver; sampling

### 前言

贵金属因其独特的理化性能和良好的金融特性而被广泛应用于汽车、化工、航天、电子、金融、石油、饰品等行业,是现代国防和军工技术的核心材料和国防建设的战略储备物资<sup>[1]</sup>。铅铋合金是有色金属冶炼过程中的一种中间产物,其中不仅含有 Pb、Bi,同时有高含量的 Au、Ag。目前我国铜企业生产的铅铋合金具有以下特点:1)铅铋合金中金、银品位波动较大;2)铸锭一般为数百公斤,

冷却速度慢,易产生偏析。准确测定 Au、Ag 量,不仅可以指导冶炼生产,同时对铅铋合金交易具有十分重要意义。以铅平均含量 60%,铋平均含量 15%,含有高含量 Au、Ag 和少量的 Pt、Pd 的铅铋合金为研究对象(表 1)。通过采用不同方法进行样品采集及样品加工的实验,研究了合金中 Au、Ag 分布均匀性,不同合金锭之间 Au、Ag 的含量差异,根据实验结果制定了铅铋合金的取样、制样及分析方法,并对其试样进行了验证,取得了满意的结果<sup>[2-4]</sup>。

收稿日期:2019-11-17 修回日期:2020-02-20

作者简介:李伟,男,工程师,主要从事有色金属检测研究。E-mail:jlliwei@jnmcc.com

本文引用格式:李伟,李希凯,韩庆东,等. 铅铋合金中金、银分析取样方法的研究[J]. 中国无机分析化学,2020,10(4):13-17.

LI Wei, LI Xikai, HAN Qingdong, et al. Study on Sampling Method of Gold and Silver Analysis in Lead-bismuth Alloy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 13-17.

表 1 铅铋合金主要成分

Table 1 Main components of lead-bismuth alloys

| 元素   | Pb          | Bi         | Au <sup>1)</sup> | Ag         |
|------|-------------|------------|------------------|------------|
| 含量/% | 44.08~88.09 | 2.54~30.76 | 69.26~494.3      | 0.72~12.37 |

注:1)单位为 g/t,下同。

## 1 样品粒度对分析结果的影响

对合金中 Au、Ag 分析来说,试样粒度越小,越均匀,代表性则越好。为了防止样品氧化,铅铋合金不宜长时间用磨碎的方法深加工,实验参照 YS/T 71—2013《粗铅》中的样品制备方法,从单个铅铋合金锭中按照 3 行 3 列九宫格法钻取 9 个子样,将 9

个子样混合后分为 A、B、C 三个样品。

A—全部研磨通过 4.75 mm 筛后取 4 份样品用于 Au、Ag 含量分析。

B—全部研磨通过 4.75 mm 筛后,再通过 2 mm 筛,按 2 mm 筛上、筛下质量比取 4 份样品用于 Au、Ag 含量分析。

C—全部研磨通过 4.75 mm 筛后,再过 2 mm 筛和 0.44 mm 筛,按 2 mm 筛上、0.44~2 mm 筛上、0.44 mm 筛下质量比取 4 份样品用于 Au、Ag 含量分析,计算其相对标准偏差(RSD),见表 2。

表 2 铅铋合金不同粒度对金银分析的影响

Table 2 Analysis results of lead-bismuth alloys with different sizes

| 编号 | Au/(g·t <sup>-1</sup> ) |                |                |                | RSD/% | Ag/(g·t <sup>-1</sup> ) |                |                |                | RSD/% |
|----|-------------------------|----------------|----------------|----------------|-------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|-------|
|    | 1 <sup>#</sup>          | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |       | 1 <sup>#</sup>          | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |       |
| A  | 685                     | 984            | 418            | 1 022          | 31    | 38 990                  | 70 700         | 51 000         | 82 000         | 27    |
| B  | 685                     | 826            | 739            | 865            | 9     | 51 000                  | 72 000         | 85 000         | 53 000         | 21    |
| C  | 756                     | 752            | 754            | 760            | 1     | 67 200                  | 68 100         | 68 000         | 67 420         | 1     |

从表 2 可知,C 样品的相对标准偏差 RSD 最小(1%),故采用铅铋合金样品粒度全数通过 4.75 mm 筛后再通过 2 mm 和 0.44 mm 套筛,从而得到 2 mm 筛上样品、0.44~2 mm 样品和 0.44 mm 筛下样品。

## 2 分析用试样粒度的制备

合金样品在样品钻取过程中得到的样屑,粒度越小样品越易研磨,分析结果越好,但是由于金属铅具有质地软、张力强、易氧化等性质,样屑钻取过程存在难度。分别从钻床转速、进刀量,钻头的顶角、横刃角、样品研磨时间进行实验得到满足分析需求的样品。

实验结果表明,使用钻头直径为  $\Phi 18$  mm 的摇臂钻床,钻头选用钻顶角  $118^\circ$ ,切边与静点所成之角度为  $135^\circ$ ;钻床钻速 630 r/s,进刀量为 0.16 mm 进行钻样工作,能获得较好的钻屑;再经过密封式制样粉碎机研磨 10 s 后,0.44 mm 筛下样品量占比能达到 60%,满足分析需求。

## 3 铅铋合金锭内 Au、Ag 分布均匀性及 Au、Ag 分布规律

使用钻头直径为  $\Phi 18$  mm 的摇臂钻床,随机取 3 块合金锭,对每块合金锭按 3 行 3 列 9 孔、每点分

上、中、下三层钻孔的取样方法(图 1),共取出 81 份试样,分析金、银。按实验确定的粒度加工方法加工试样,然后分析 Au、Ag 结果(表 3)。

随机取 20 块合金锭对每块铅铋合金锭按 3 行 3 列 9 孔、斜 3 点 3 孔和对角线 5 孔钻取试样(图 2),所有锭一次性全部钻透。每个样品平行分析两次,按加权平均的方法计算出 3 孔、5 孔、9 孔的数据(图 3)。

等间隔抽取 20 块合金锭,每锭采用斜 3 点 3 孔钻取方法,共采集 20 份试样,分析 Au、Ag 含量(表 4)。

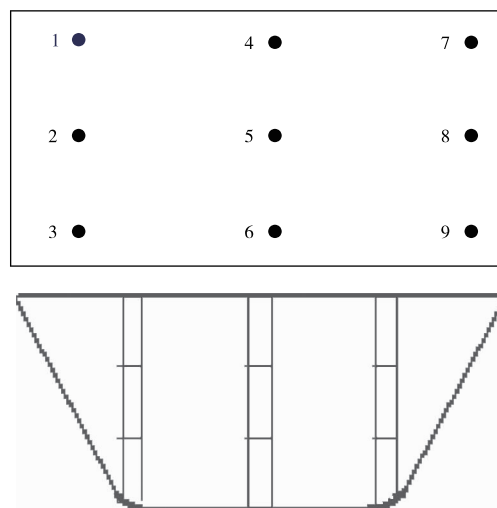


图 1 样品钻取方式

Figure 1 Sample drilling method.

表 3 不同合金锭、不同部位 Au、Ag 分析结果  
Table 3 Analysis results of Au and Ag in different sample ingots and parts

| 样锭<br>编号 | 元素<br>部位 | Au/(g·t <sup>-1</sup> ) |     |       | Ag/%  |      |       |
|----------|----------|-------------------------|-----|-------|-------|------|-------|
|          |          | 上部                      | 中部  | 下部    | 上部    | 中部   | 下部    |
| 1# 锭     | 1        | 531                     | 473 | 451   | 4.49  | 4.82 | 5.16  |
|          | 2        | 549                     | 301 | 408   | 5.12  | 4.79 | 4.90  |
|          | 3        | 300                     | 284 | 476   | 3.96  | 3.65 | 4.82  |
|          | 4        | 329                     | 289 | 328   | 4.09  | 3.59 | 3.59  |
|          | 5        | 287                     | 322 | 364   | 4.37  | 4.27 | 4.56  |
|          | 6        | 424                     | 448 | 292   | 4.10  | 4.36 | 3.75  |
|          | 7        | 336                     | 418 | 506   | 4.10  | 4.62 | 3.62  |
|          | 8        | 382                     | 446 | 363   | 4.48  | 3.98 | 4.12  |
|          | 9        | 558                     | 416 | 388   | 4.08  | 4.30 | 4.35  |
| 2# 锭     | 1        | 503                     | 336 | 352   | 5.03  | 5.49 | 4.44  |
|          | 2        | 560                     | 330 | 353   | 6.34  | 3.68 | 6.59  |
|          | 3        | 331                     | 360 | 544   | 3.88  | 6.91 | 5.55  |
|          | 4        | 393                     | 342 | 319   | 4.75  | 4.82 | 5.53  |
|          | 5        | 506                     | 386 | 550   | 3.58  | 6.75 | 5.92  |
|          | 6        | 442                     | 374 | 509   | 6.28  | 6.40 | 4.38  |
|          | 7        | 414                     | 479 | 373   | 3.22  | 3.64 | 5.76  |
|          | 8        | 560                     | 426 | 522   | 6.17  | 3.58 | 6.89  |
|          | 9        | 500                     | 502 | 512   | 6.26  | 4.74 | 6.25  |
| 3# 锭     | 1        | 759                     | 570 | 639   | 10.05 | 6.85 | 8.00  |
|          | 2        | 1 183                   | 929 | 1 144 | 7.17  | 6.87 | 8.17  |
|          | 3        | 1 277                   | 907 | 1 047 | 9.04  | 6.67 | 7.66  |
|          | 4        | 968                     | 689 | 847   | 8.64  | 6.85 | 7.08  |
|          | 5        | 910                     | 590 | 957   | 7.40  | 6.87 | 11.79 |
|          | 6        | 964                     | 976 | 1 142 | 8.13  | 9.04 | 10.52 |
|          | 7        | 758                     | 504 | 1 063 | 8.17  | 8.64 | 8.96  |
|          | 8        | 1 299                   | 960 | 1 132 | 6.52  | 7.40 | 10.54 |
|          | 9        | 1 200                   | 982 | 1 570 | 7.81  | 8.13 | 9.12  |

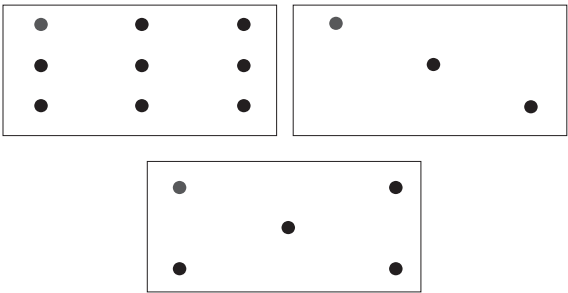


图 2 不同钻样点钻取方式

Figure 2 Drilling methods at different drilling points.

实验结果表明:1)铅铋合金锭内金银分布无论分层对照,还是全锭加权计算对照,同一平面上锭内金、银偏析无一致性规律。2)3行3列9孔、斜3点3孔和对角线5孔钻取试样分析结果在正常误差范围之内,不超差。3)锭内金银分布在垂直方向也均有偏析,特别是高含量时偏析现象非常明显,上部和下部金银含量高于中部。由于 Pb 熔点 327℃、Bi 熔点 273.1℃较 Au、Ag 熔点低很多,因此在浇筑冷凝过程中,最先结晶的成分是 Au、Ag。每次浇筑单块重量在 1 t,由于散热较慢,液相与固相之间有一个结晶—溶解—再结晶—再溶解的平衡过程,因此金银相对集中在先凝固的上层和下层部位,但偏析程度无法估计。4)不同锭内金银含量差异较大。

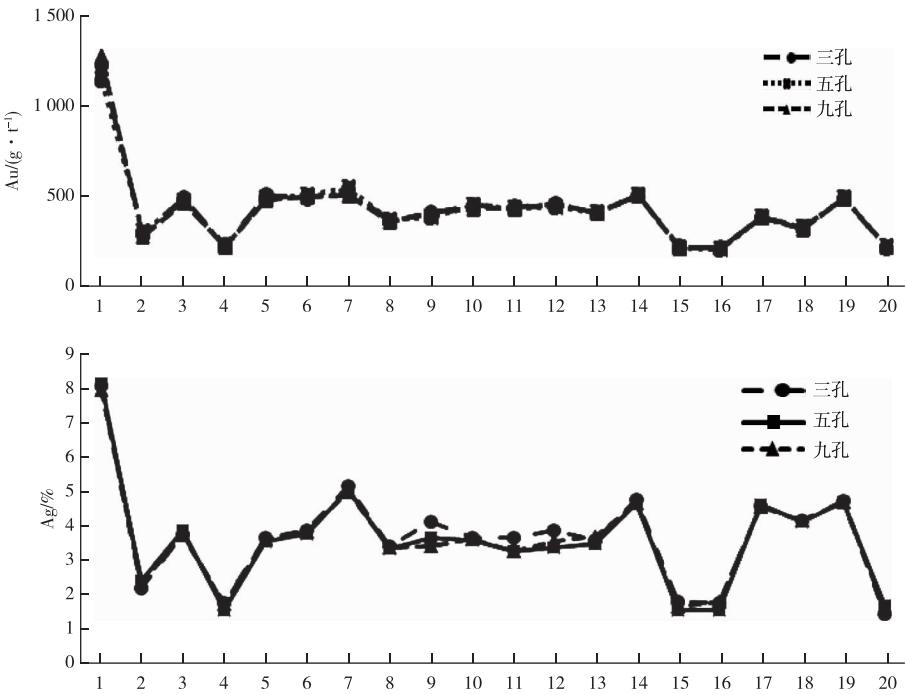


图 3 不同钻样点钻取方式结果对比折线图

Figure 3 Comparisons of the results of drilling methods at different drilling points.

表 4 不同合金锭 Au、Ag 分析结果  
Table 4 Analysis results of Au and Ag  
for different ingots

| 样品编号 | Pb    | Bi    | Au <sup>1)</sup> | Ag <sup>1)</sup> |
|------|-------|-------|------------------|------------------|
| 1    | 44.08 | 30.76 | 796              | 117 500          |
| 2    | 47.26 | 17.14 | 1 513            | 117 900          |
| 3    | 47.26 | 9.80  | 847              | 89 700           |
| 4    | 51.41 | 10.43 | 985              | 70 700           |
| 5    | 52.06 | 8.26  | 938              | 63 900           |
| 6    | 54.29 | 8.95  | 428              | 67 300           |
| 7    | 55.10 | 8.32  | 396              | 58 000           |
| 8    | 56.02 | 8.66  | 401              | 67 300           |
| 9    | 58.40 | 10.62 | 500              | 68 400           |
| 10   | 59.35 | 12.17 | 776              | 71 900           |
| 11   | 59.63 | 7.57  | 459              | 63 400           |
| 12   | 62.04 | 11.58 | 693              | 59 400           |
| 13   | 62.04 | 7.72  | 508              | 55 100           |
| 14   | 62.21 | 10.16 | 528              | 63 000           |
| 15   | 65.56 | 6.76  | 360              | 41 100           |
| 16   | 69.19 | 15.28 | 240              | 20 600           |
| 17   | 70.18 | 17.63 | 560              | 49 500           |
| 18   | 71.02 | 13.18 | 390              | 31 700           |
| 19   | 72.95 | 15.28 | 234              | 19 100           |
| 21   | 78.28 | 6.93  | 203              | 22 700           |

/%

#### 4 Au、Ag 的含量与 Pb、Bi 含量的规律

对 87 批铅铋合金锭钻取样品后,按照上述加工方式,每批加工成两个样品,分别对 Pb、Bi、Au、Ag

含量进行分析,详见图 4~6。

实验结果表明:1)金银相对偏差大于 10% 的样品都集中出现在铋含量大于 10% 的样品中。说明样品中铋的含量对金银的含量及分析数据的影响比较大(图 4)。2)金含量大于 1 000 g/t 的样品集中在铅含量为 45%~55% 的样品中,而这些样品中的铋含量都比较高(图 5)。3)相对偏差大于 10% 的样品主要集中在铅铋含量大于 70% 的样品中,并且随着铅铋含量的增加,其 Au、Ag 分析结果相对偏差为增加趋势(图 6)。4)相对误差大的数据集中出现在金银含量低的样品中,而金银含量低说明铅铋含量相对较高,这就说明铅铋含量越高、金银含量越低,灰吹和分金操作时灰吹温度和合粒中残留的铋多少带来的影响相对更大一些。由于铋是容易进入铅扣中的,铅扣中的铋在灰吹时是不易氧化的,所有的铅都被氧化后,铋仍与合粒在一起,直到最后才氧化而被灰皿吸收。在合粒周围形成一个橙黄色的环。当铅扣中的铋在 0.2 g 以下,对 0.5 mg 金和 10 mg 银没有什么影响;超过 0.2 g 时,金、银的损失随着铋含量增加而增大,主要损失于灰皿中。

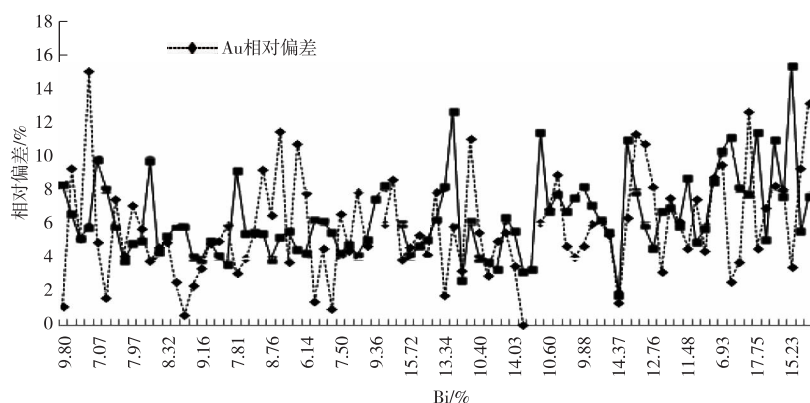


图 4 Au、Ag 分析相对偏差与 Bi 含量的关系图

Figure 4 The relationship between relative deviation of Au and Ag analysis and Bi content.

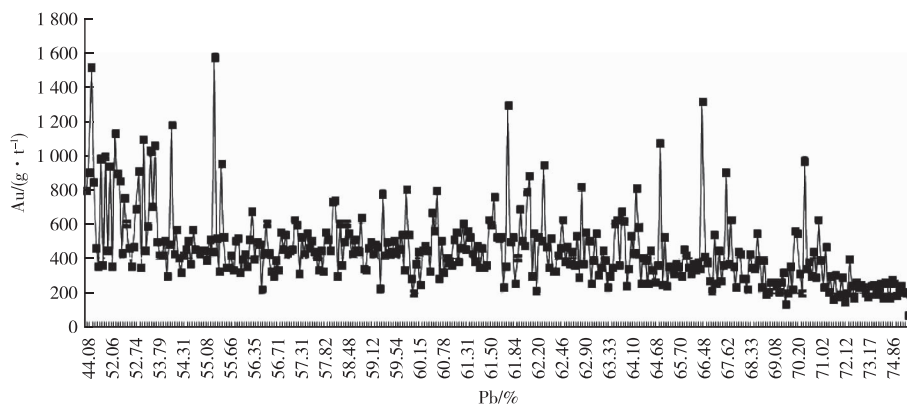


图 5 Au 含量与 Pb 含量的关系图

Figure 5 The relationship between Au and Pb content.

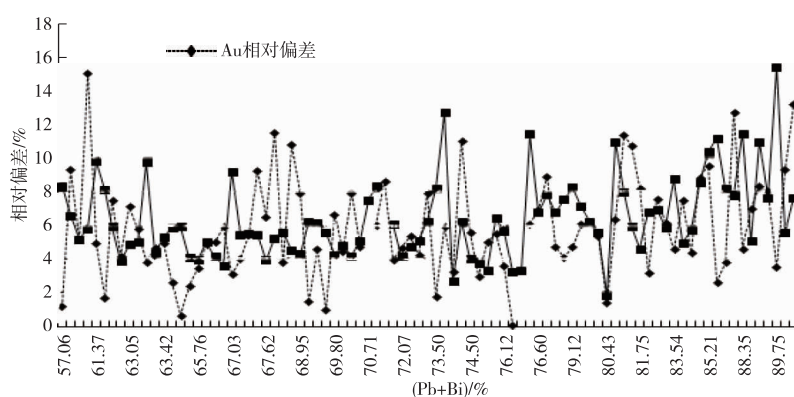


图6 Au、Ag分析相对偏差与Pb、Bi含量的关系图

Figure 6 Relation between relative deviation of Au and Ag analysis and sum of Pb, Bi.

## 5 结语

1) 实验表明, 铅铋合金锭内金银分布是不均匀的, 存在偏析。为了使取样有代表性, 必须上、中、下层钻穿, 每锭按对角线等分钻取3孔。因表层与锭内金、银分布不一致, 取样时不能去掉表层。

2) 为了保证合金样屑在样品加工过程中不易氧化, 提高样品钻屑粒度, 在合金锭钻取过程中选用钻顶角 $118^\circ$ , 切边与静点所成之角度为 $135^\circ$ , 钻速630 r/s, 进刀量为0.16 mm进行钻样工作能获得较好的钻屑, 再经过密封式制样粉碎机研磨10 s。

3) 同一炉次不同合金锭之间 Au、Ag 含量存在差异, 不同炉次之间差异较大, 因此检测过程中尽量减少组批重量, 以单块合金锭为一批, 更能体现真实性, 对于贸易双方都降低了风险。确定单块单独组批, 不去表皮, 按对角线等分法钻穿3孔, 全数通过4.75 mm筛后再通过2 mm和0.44 mm套筛, 从而得到2 mm筛上样品、0.44~2 mm样品和0.44 mm筛下样品取样、制样方法具有较好的代表性。

4) 由于合金中含有铋、铋与金、银形成共晶(二元或三元)或金属互化物, 在硝酸的作用下, 能使金粒破碎, 因此这种含铋合金中的金不宜用重量法测定, 须采用硝酸分金后用氢醌滴定法测定。由于试金合粒中含有铋, 可达10%, 银的测定不能采用重量法和铋对银有干扰的其它分析方法, 须采用酒石酸掩蔽铋, 氯化铵-氨水底液极谱法测定银。

5) 铅铋合金是由熔渣经过二次熔炼除渣富集而得, 根据实验结果确定冶炼工艺过程产生的铅铋合金中金含量, 正常金含量应低于1 000 g/t, 对于 Au 含量高于1 000 g/t 的, 除渣人员对于出渣的干净程度手工操作不一样, 部分渣内含有原熔体, 导致

富集后铅铋合金中金、银含量高于正常值, 因此要求现场除渣人员提高精细化操作水平, 避免 Au、Ag 的流失。

## 参考文献

- [1] 罗建平, 尧川, 范顺科. 粗铜和粗铅中金银分析取样方法及标准化[J]. 贵金属, 1995, 16(3): 29-31.  
LUO Jianping, YAO Chuan, FAN Shunke. Sampling and standardizing for analyses of gold and silver in impure copper and impure lead[J]. Precious Metals, 1995, 16(3): 29-31.
- [2] 于立华. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中金时样品前处理条件的优化[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 46-49.  
YU Lihua. Optimization of pretreatment conditions and operational notices for preconcentration of gold samples by foam plastic and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 46-49.
- [3] 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.  
LYU Guangying, WU Shouzhong, WAN Shuang, et al. Determination of gold and silver in silver selenium residue by roasting and removing selenium-fire assaying method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 52-55.
- [4] 龙海珍, 孔会民, 岳萍, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜阳极泥中的金含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 49-51.  
LONG Haizhen, KONG Huimin, YUE Ping, et al. Determination of gold content in copper anode mud by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 49-51.