

伦敦金分析方法研究*

张云新, 陈晓科, 彭丹妮, 杨磊, 段玉峰, 吕文先, 权凤

(云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司, 云南 昆明 650215)

摘要: 通过对伦敦金分析方法的关键影响因素进行条件试验, 优化分析方法, 建立起一套满足伦敦金检测能力的分析方法。当样品中的金含量 99.50%~99.95%时, 采用火试金方法, 方法加标回收率 98.6%~103.0%, 相对标准偏差 0.002 8%~0.005 6%, 满足伦敦金伦敦金银市场协会考核的要求, 但是当样品中的金含量在 99.90%~99.95%时, 采用基体匹配电感耦合等离子体发射光谱法测定样品中的杂质元素, 再用减量法确定样品中金的含量的方法精密度和准确度都更为理想。

关键词: 伦敦金; 火试金法; 电感耦合等离子体发射光谱法; 灰吹温度和时间; 退火温度和时间; 分金温度和时间

中图分类号: TD451 文献标识码: A 文章编号: 1006-0308 (2022) 04-0142-06

Study on Analysis Method of London Gold

ZHANG Yun-xin, CHEN Xiao-ke, PENG Dan-ni, YANG Lei,
DUAN Yu-feng, LYU Wen-xian, QUAN Feng

(Precious Metals Detection Co., Ltd., Yunnan Gold & Mining Group Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650215, China)

ABSTRACT: A set of analysis method was established for London gold detection according to the condition test of key influencing factors for London gold analysis method, and optimization analysis method. When gold content in sample is 99.50%~99.95%, fire-assay method was adopted to detected the adding standard recovery rate that is 98.6%~103.0%, the relative standard deviation is 0.002 8%~0.005 6%, it can meet the requirements of London Bullion Market Association, but when the gold content in sample is 99.90%~99.95%, inductively coupled plasma emission spectrometry is adopted to measure impurities in samples, and the weigh-out method is adopted to confirm gold content, the results of method precision and accuracy degree were good.

KEY WORDS: London gold; fire-assay method; inductively coupled plasma emission spectroscopy; temperature and time for cupellation; temperature and time for annealing; temperature and time for separation of gold and silver

伦敦金是由伦敦金银市场协会认可的两家仲裁机构各提供 12 件, 共 24 件, 用于考核申请企业的分析化验能力的考核样品。伦敦金样品的金含量 99.50%~99.99%, 每件样品质量约 5 g, 当金含量 99.50%~99.95%时, 允许误差为 0.015%, 当金含量大于 99.95%时, 允许误差仅为 0.005%。目前, 对于金含量 99.50%~99.95%的样品, 常用火试金法分析^[1, 2], 方法再现性限值为 0.02%大于伦敦金允许误差, 无法满足伦敦金考核要求, 本方法

在现有国标、国际标准^[3]的基础上对分析方法的称样量、加银量、加铅量、灰皿预热时间、试样位置摆放、灰吹温度和时间、碾片厚度和长度、退火温度和时间、分金硝酸、分金温度、分金时间、金卷清洗次数等影响因素进行条件试验, 确定实验条件, 优化分析方法, 方法加标回收率 98.6%~103.0%, 相对标准偏差 0.002 8%~0.005 6%, 分析结果满足伦敦金检测能力要求。对于金含量 99.95%~99.99%的样品, 常用乙酸乙酯萃取-电感

* 收稿日期: 2021-11-24

作者简介: 张云新 (1967-) 男, 云南马龙人, 高级工程师, 主要从事地质勘查及岩矿测试技术研究。

通讯作者: 陈晓科 (1982-) 男, 云南昆明人, 高级工程师, 主要从事贵金属、岩矿测试分析研究工作, E-mail: 184614782@qq.com。

耦合等离子体发射光谱法^[3], 基体匹配-电感耦合等离子体发射光谱法^[4], LA-ICP-MS^[6]测定的杂质元素, 再用减量法确定样品中金的含量。

1 实验部分

1.1 仪器设备

- 1) 箱式电阻炉: 最高温度可达 1 200 ℃;
- 2) 天平: 精度为 0.01 mg 和 0.001 mg 两种;
- 3) 碾片机: 可碾厚度为 0.1 mm;
- 4) 分金篮: 用不锈钢片制成;
- 5) 灰皿: 镁砂灰皿, 尺寸 $\phi \times h$: (30 × 20) mm, 凹面深度为 10 mm;
- 6) 长柄灰皿钳子;
- 7) 抛光锤和抛光砧子 (敲金银合粒);
- 8) 锤子和砧子 (敲铅扣用);
- 9) 游标卡尺, 量程 (0.00~18.00) cm;
- 10) 密度计, 量程 1.000~2.000 g/cm³;
- 11) 检定合格的温度计, 量程 (0~200) ℃。

1.2 主要试剂

- 1) 铅箔: 质量分数不小于 99.99%, 碾成 0.1 mm 薄片, 剪成正方形, 每张约 3 g;
- 2) 纯银: 质量分数不小于 99.99%, 不含金。
- 3) 硝酸: (ρ 1.42 g/mL), 优级纯;
- 4) 硝酸: 密度 1.2 (配制时用比重计测量) g/cm³;
- 5) 硝酸: 密度 1.3 (配制时用比重计测量) g/cm³;
- 6) 纯金标样: 质量分数不小于 99.999%。

1.3 实验方法

试样用 (1+1) 热盐酸浸泡 15 min, 用水洗净后用酒精冲洗 2 次, 在 (105~110) ℃烘箱内烘干^[1], 碾片, 剪碎混匀。根据预分析结果, 按公式 (1) 计算试样理论称量质量, 准确称取理论称量质量的试样质量, 精确至 0.000 001 g, 平行试样质量的极差值不超过 0.000 200 g, 同时称取 4 份 (0.3000 00+0.000 100) g 纯金标样, 将称好的试样放入漏斗状铅箔中, 加入 (0.75+0.005) g 纯银粉, 准确称取相应铅箔质量, 控制金、银、铅箔的总质量为 (11.00+0.05) g。将铅箔包紧, 按顺时针方向逐面敲打成紧实的正方体。按要求摆好试样和金标的位置, 90 s 内快速放入预先在 1 000 ℃的马弗炉中预热 (1~2) h 的灰皿中, 关紧

炉门, 温度回升到 1 000 ℃后, 保温 10 min, 微开炉门, 设置马弗炉温度到 950 ℃, 计时灰吹 30 min (样品件数小于 15)、35 min (样品件数 15~20)、40 min (样品件数 21~30), 关紧炉门, 保温 5 min, 关闭马弗炉, 隔天取出合粒。取出金银合粒, 所有样品以相同的力度、相同的次数敲击侧面, 使之呈扁圆形, 刷去底部附着的杂物, 再以相同的力度、相同的次数敲击正面, 保持整个过程所有样品操作的一致性, 将合粒敲成宽约 0.50 cm, 厚度约 0.30 cm, 长度约 1 cm 的长方体合粒, 放入瓷舟, 于 750 ℃马弗炉中退火 10 min, 取出合粒, 冷却至室温。碾片机回松 3 圈半, 所有样品以相同的位置、相同的次数、相同的方向碾片, 保持整个碾片过程所有样品操作的一致性, 控制碾片长度 11 cm, 将碾好的薄片放在退火架上, 于 750 ℃马弗炉中退火 3 min。将退火后的金银合金薄片取出, 冷却至室温, 正反两面卷成双卷按顺序放入分金篮中。分金电热板温度设置到 240 ℃, 将试样放入预热到 40 ℃的 300 mL 比重 1.2 的硝酸中, 盖上表面皿, 开始计时, 分金 50 min (样品件数小于 20), 55 min (样品件数 20~30)。用洗瓶冲洗分金篮挂钩, 取出分金篮并用热水洗涤金卷 2 次。分金后的硝酸银溶液倒入氯化钠溶液回收桶中回收。将分金篮缓慢浸入预热到 100 ℃的 300 mL 比重 1.3 的硝酸中, 盖上表面皿, 开始计时, 分金 25 min (样品件数小于 15), 分金 30 min (样品件数 15~20), 分金 35 min (样品件数 21~30), 取出分金篮于 8 杯 500 mL 热水中上下移动洗涤金卷。取出分金篮, 吸干底部水份, 在分金电热板上烘干, 将金卷从分金篮中取出转移到瓷坩埚中, 于 900 ℃的箱式电阻炉中退火 5 min, 取出冷却至室温, 用百万分一天平称量, 按公式 (2) 计算金卷银增量, 按公式 (3) 计算试样中金的质量分数。

理论称量质量计算公式:

$$m = [0.3 / \omega(\text{Au})] \times 100 \quad (1)$$

式中:

m 为试样的称量质量, g;

$\omega(\text{Au})$ 为试样中金的预测质量分数, %。

计算结果按数字修约规则进行修约, 表示到

小数点后六位。

金标样银增量计算公式：

$$\Delta m = m_3 - m_4 \times D / 100 \tag{2}$$

式中：

- Δm 为金标样金卷分金后银增量，g；
- m_3 为金标样分金后金卷质量，g；
- m_4 为称取金标样质量，g；
- D 为金标样金的质量分数，%。

计算结果按数字修约规则进行修约，表示到小数点后六位。

若金标样金卷分金后金标样银增量极差值不大于 0.000 100 g 时，计算四份分金后金标样银增量的平均值，否则应重新进行实验。

试样中金的质量分数计算公式：

$$\omega(\text{Au}) = [(m_1 - \overline{\Delta m}) / m_2] \times 100 \tag{3}$$

式中：

- $\omega(\text{Au})$ 为试样中金的质量分数，%；
- $\overline{\Delta m}$ 为金标样金卷分金后银增量平均值，g；
- m_1 为分金后试料金卷质量，g；
- m_2 为称取试料质量，g；

计算结果按数字修约规则进行修约，表示到小数点后六位。

2 结果与讨论

2.1 称样量

通过查阅相关的国家标准以及国际标准^[1, 2, 3]，合质金的称样量多在 (0.25~1.00) g 之间，试验表明，增大称样量，银和铅的使用量也会随之增加，灰吹时间增加，金银灰吹损失量也会随之增加，使分析结果偏低；称样量过低，样品不具代表性，影响结果的准确性。伦敦金考核样品每件约 5 g，综合考虑本方法确定试样称量质量为含 0.300 000 g 的纯金质量，保证试样和金标样的纯金质量一致。试样的准确称量质量按公式 (1) 计算。

2.2 加银量

用硝酸分离金银时，金银比例高于 1:3 时，金卷易破碎，造成结果偏低；金银比例低于 1:2 时，金银分离不完全，造成结果偏高。实验表明金银比例为 1:2.5 时，既能保证金卷金银分离完全又能保证金卷完整不破碎，分析结果比较理想。

2.3 加铅量

用于包裹样品的铅皮质量应该视样品中杂质含量的多少而定，确保贱金属被充分氧化与金银分离完全^[7]。当包铅量过大时，灰吹时间增加，金银灰吹损失量也随之增加，易导致分析结果偏低。当包铅量过小时，易导致贱金属氧化分离不完全，且易出现铅球包裹不紧，造成漏样、漏银、有空气的情况，灰吹时极易发生溅跳，影响结果的准确性。实验表明金、银、铅箔的总质量为 (11.00 + 0.05) g，分析结果比较理想。

2.4 灰皿预热时间

灰皿一定要充分预热，赶走灰皿中的空气^[8]，若灰皿预热时间不足会导致样品在灰吹的时候产生溅跳，预热时间过长，又会导致灰皿在灰吹的时候出现开裂现象，影响检测结果的准确性。实验表明灰皿应预先于 1 000 ℃左右预热 (1~2) h，可有效避免上述情况，分析结果比较理想。

2.5 样品、金标位置摆放

由于马弗炉炉膛不同位置的温度、空气接触量都有所差异，灰吹效果也会有差异，平行样品应摆放在炉膛的不同位置，减少系统误差的影响，金标应尽量兼顾到周围的样品，保证样品和金标的一致性，使金标银增量更具有充分的代表性，摆放位置也需具有一定的规律，便于记忆，避免顺序错乱，通过实验总结了样品和金标样品的位置摆放类似表 1。

表 1 样品和金标的位置摆放

Fig. 1 Placement of sample and gold colloid

1-1	8-2	6-2	5-2
2-1	金标 1	金标 2	4-2
3-1	7-2	8-1	3-2
4-1	金标 3	金标 4	2-2
5-1	6-1	7-1	1-2

2.6 灰吹温度

灰吹温度对样品的灰吹影响较大，温度过低易发生板结，导致样品灰吹不完全；合粒易凸起，导致碾片起毛刺，分金易破碎，使结果偏低。温度过高又易导致在灰吹过程中金银的损失量增加，使结果偏低。实验表明 950 ℃时灰吹，可有效避免上述情况，合粒表面光滑，灰吹效果好。

2.7 碾片厚度及长度

样品碾片厚度和长度是否一致, 是影响检测结果准确性的重要因素。样品碾片长度不够, 薄片过厚, 在后续卷合金卷的时候不易操作, 卷金卷操作的一致性差, 金标样增量不具代表性, 影响结果准确性。样品碾片长度过长, 分金时易破碎。实验表明样品的碾片长度 11.0 cm, 宽度 (0.71 ± 0.1) cm, 分析结果比较理想。

2.8 退火温度和时间

退火温度过高, 时间过长, 则薄片表面易起泡, 会导致在卷金卷以及分金时, 部分小的薄片脱落甚至金卷碎裂, 造成检测结果偏低。但温度过低, 时间过短, 合金薄片比较硬, 卷合金卷时不易操作, 卷金卷操作的一致性差, 金标的增量缺乏代表性, 影响结果准确性。实验表退火温度为 750 ℃, 退火时间 5 min, 分析结果比较理想。

2.9 分金硝酸的配制

现行的合质金分析标准和相关文献^[1, 2, 5, 9]都是按体积比配制分金硝酸, 虽然体积比例固定, 但是由于每批次硝酸的浓度会有所差异, 按体积比配制的分金硝酸的浓度也会有差异, 导致分金时间和增量不易控制, 本方法通过比重计按比重配制分金硝酸, 使分金硝酸的浓度始终保持一致, 在相同分金条件下, 不同时间、不同分析人员间的增量基本保持一致。

2.10 分金温度

在第一次分金的时候, 金卷中银含量比较高, 分金温度过高, 反应太剧烈, 金卷极易破碎, 需从低温 40 ℃放入, 缓慢反应^[10]。第二次分金的时候, 大部分银已被分离, 反应平缓, 可将分金硝酸提前预热到 100 ℃, 有效缩短分金时间。

2.11 分金时间

分金时间过短, 银增量过高; 分金时间过长, 银增量又过低, 都会影响检测结果的准确性, 为了控制银增量在 $(0.3 \sim 0.4)$ mg 之间, 根据样品数量, 通过大量实验, 本方法确定第一次分金时间为 50 min (样品件数小于 20), 55 min (样品件数 20~30), 第二次分金时间为 25 min (样品件数小于 15), 分金 30 min (样品件数 15~20), 分金 35 min (样品件数 21~30)。

2.12 样品清洗次数

通过原子吸收测定样品清洗溶液, 发现第 6 次清洗的溶液中仍检出少量银, 第 7、8 次清洗的溶液中未检出银, 为确保试样表面的银被清洗干净, 需用 7 杯 500 mL 温水清洗样品 7 次及以上。

2.13 精密度试验

通过对六件样品做 10 个结果进行分析, 统计平均值、极差值和相对标准偏差, 10 次测定的极差值为 0.009%~0.015%, 相对标准偏差 0.002 8%~0.005 6%, 符合伦敦金质量要求见表 2。

表 2 精密度试验结果

Tab. 2 Accuracy and precision degree of test results

样品编号	测定值					平均值	极差值	相对标准偏差 RSD
1 [#]	99.533	99.532	99.532	99.532	99.529	99.529	0.001 5	0.005 3
	99.521	99.520	99.524	99.535	99.530			
2 [#]	99.931	99.931	99.931	99.930	99.929	99.929	0.001 0	0.002 8
	99.924	99.929	99.926	99.929	99.934			
3 [#]	99.953	99.957	99.943	99.944	99.942	99.949	0.001 5	0.005 6
	99.955	99.953	99.945	99.952	99.945			
118C1332	99.581	99.588	99.585	99.586	99.584	99.585	0.009	0.003 2
	99.579	99.581	99.588	99.587	99.586			
118C1351	99.605	99.609	99.602	99.610	99.601	99.605	0.012	0.004 0
	99.604	99.603	99.605	99.611	99.599			
118C1352	99.639	99.644	99.639	99.639	99.640	99.642	0.014	0.004 4
	99.647	99.641	99.648	99.634	99.646			

2.14 加标回收试验

选取 6 件已知含量的代表样品，加入 0.001 000 g 纯金标样，按实验方法进行加标回收试验，计算加标回收率，结果见表 3。

表 3 加标回收试验结果

Tab. 3 Test results of adding standard recovery						g
样品 编号	试样含金量	加入金量	测得金量	回收金量	回收 率 *	
LBMA-1	0.300 000	0.001 000	0.301 040	0.001 030		103.0
LBMA-2	0.300 000	0.001 000	0.301 033	0.001 022		102.2
LBMA-3	0.300 000	0.001 000	0.300 976	0.000 986		98.6
LBMA-4	0.300 000	0.001 000	0.300 988	0.000 998		99.8
LBMA-5	0.300 000	0.001 000	0.300 101 0	0.001 010		101.0
LBMA-6	0.300 000	0.001 000	0.300 100 2	0.001 002		100.2

注：* 单位为%。

2.15 方法比对试验

当样品中金含量大于 99.90%时，可以采用 ISO 15093-2020 基体匹配的国际方法测定杂质元素含量，再用减量法确定样品中的金含量。本试验通过火试金检测方法与基体匹配方法进行比对试验，所得检测结果的误差均在伦敦金误差允许范围之内，但是基体匹配方法操作简便，结果准确精密度也更好见表 4。

表 4 火试金法与基体匹配法比对试验结果

Tab. 4 Contrast test results of fire-assay method and matrix matching method

样品 编号	测定值		误差	允许误差
	火试金结果	基体匹配结果		
2*	99.929	99.926	0.003	0.015
3*	99.949	99.952	0.003	0.005

2.16 实验室间比对试验

与长春黄金研究院、东吴黄金集团睛金金银珠宝检测公司进行样品比对试验，误差 0.001%~0.011%，均在伦敦金允许的误差范围内见表 5。

2.17 伦敦金考核结果

2019 年全样通过中介机构送检的 2 件考核样

表 5 实验室间比对试验结果

Tab. 5 Comparison test results among labs

样品 编号	云金检测 公司	测定值		误差	允许误差
		长春黄金 研究院	东吴		
FB-1	99.521	99.524		0.003	0.015
FB-2	99.628	99.627		0.001	0.015
FB-3	99.815	99.805		0.01	0.015
LBMA-1	99.581	99.573		0.008	0.015
LBMA-2	99.510	99.504		0.006	0.015
LBMA-3	99.587	99.58		0.007	0.015
LBMA-4	99.678	99.683		0.005	0.015
LBMA-5	99.676	99.679		0.003	0.015
LBMA-6	99.588	99.599		0.011	0.015
LBMA-7	99.539	99.536		0.003	0.015
LBMA-8	99.709		99.708	0.001	0.015
LBMA-9	99.654		99.656	0.002	0.015
LBMA-10	99.752		99.754	0.002	0.015
LBMA-11	99.590		99.592	0.002	0.015
LBMA-12	99.620		99.622	0.002	0.015
LBMA-13	99.785		99.784	0.001	0.015
LBMA-14	99.849		99.849	0.001	0.015

品，最大误差 0.005%，最小误差 0.001%，平均误差 0.003%，2020 年 11 月全样通过伦敦金银市场协会寄送的 6 件预考样品，最大误差 0.011%，最小误差 0.000%，平均误差 0.002%。2021 年 9 月通过伦敦金银市场协会 24 件样品考核，其中 23 件考核样品通过，最大误差 0.008%，最小误差 0.000%，平均误差 0.001%，1 件考核样品未通过，误差值 0.020%见表 6。

3 结 语

本文通试验，优化、细化分析条件，建立了一套满足伦敦金检测能力的分析方法，方法加标回收率 98.6%~103.0%，相对标准偏差 0.002 8%~0.005 6%，为参与伦敦金检测能力考核的企业在检测技术方面提供一定参考和借鉴。

表 6 伦敦金考核结果

Tab. 6 Test results of London gold %

样品编号	检测公司结果	标准值	误差	平均误差
中介送检 1	99.908	99.907	0.001	0.003
中介送检 2	99.910	99.905	0.005	
预考 1	99.549	99.538	0.011	0.002
预考 2	99.794	99.802	-0.008	
预考 3	99.703	99.702	0.001	
预考 4	99.586	99.587	-0.001	
预考 5	99.928	99.928	0.000	
预考 6	99.524	99.518	0.006	
考试 1	99.569	99.566	0.003	0.002
考试 2	99.768	99.763	0.005	
考试 3	99.892	99.891	0.001	
考试 4	99.896	99.891	0.005	
考试 5	99.926	99.924	0.002	
考试 6	99.958	99.958	0.000	
考试 7	99.501	99.502	-0.001	
考试 8	99.685	99.684	0.001	
考试 9	99.774	99.777	-0.003	
考试 10	99.777	99.777	0.000	
考试 11	99.892	99.900	-0.008	
考试 12	99.546	99.538	0.008	
考试 13	99.832	99.812	0.020	
考试 14	99.550	99.550	0.000	
考试 15	99.633	99.632	0.0001	
考试 16	99.702	99.702	0.000	
考试 17	99.706	99.702	0.004	
考试 18	99.763	99.762	0.001	
考试 19	99.795	99.792	0.003	
考试 20	99.854	99.856	-0.002	
考试 21	99.605	99.600	0.005	
考试 22	99.663	99.661	0.002	
考试 23	99.737	99.733	0.004	
考试 24	99.735	99.733	0.002	

参考文献:

[1] 全国有色金属标准化技术委员会. 金化学分析方法 金量的测定 火试金法 GB/T11066.1-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 12.

[2] 中国国家标准化管理委员会. 合质金化学分析方法 第 1 部分: 金量的测定 火试金重量法 GB/T 15249.1-2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 1.

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. 金化学分析方法 银、铜、铁、铅、铋、铍、钨、钼、钽和铬量的测定 乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法 GB/T11066.8-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 12.

[4] 国际标准化组织. 珠宝首饰和贵金属高纯金、铂、钯的测定 ICP-OES 差分法 ISO 15093:2020[S]. 瑞士: 2020: 2.

[5] 国际标准化组织. 首饰和贵金属-金含量的测定-灰吹法(火试金法) ISO 11426:2021 [S]. 瑞士: 2020: 3.

[6] 陈晓峰, 胡芳菲, 臧慕文, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中多种痕量杂质元素[J]. 稀有金属 2021, 45 (3): 8.

[7] 吕红. 浅谈影响火试金法测定合质金中金准确度的因素[J]. 新疆有色金属, 2017, 40 (2): 2.

[8] 刘荣. 火试金法测定合质金中金的应用和若干技术问题[J]. 科技创新与应用, 2012(14): 2.

[9] 关黎晓. 浅谈火试金法测定金含量[J]. 新疆有色金属, 2016, 39(6): 2.

[10] 刘远标, 周烈, 周志明, 等. 火试金法分金起始温度的探讨[J]. 现代测量与实验室管理, 2015(6): 4.