

金矿石加工及测试质量过程控制

罗学辉, 张 勇, 陈占生, 李玄辉, 陈 雪

(中国人民武装警察部队黄金地质研究所)

摘要: 金矿石样品加工、测试质量过程控制是获得分析结果准确度的重要前提。在大量生产实践基础上,总结了样品加工、测试中影响分析结果准确度的重要要素。根据不同金矿石类型制定了不同加工制备流程,分析了影响样品加工制备质量的要素;论述了取样量选择、试样焙烧、测试方法选择、不同类型标准曲线等因素对测定结果的影响。实践证明,加强金矿石加工、测试质量过程控制,就能够取得满意的分析结果。

关键词: 金矿石; 样品加工制备; 测试质量; 过程监控

中图分类号: O 652.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-1277(2012)03-0061-03

近年来,在武警部队黄金地质研究所测试中心承担的金矿石加工、测试实际工作中,面临 3 点难题: ①矿样成分复杂,加工难度大; ②矿样中干扰元素多; ③测试周期短,要求分析结果合格率高于《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[1] 要求。为了保质保量地完成样品测试任务,制定了矿区地质资料收集—加工质量过程监控—测试质量过程监控这一措施,在圆满完成 5 000 余件样品测试任务中,合格率达到 95 %。

1 样品加工及质量监控

金矿石品位是预示普查找矿信息、矿产资源储量计算、开发利用的重要基础资料,也是矿山建设、生产和产品交易中权衡经济价值的主要参数。在样品采集、加工、测试工作中,样品加工和测试是集中反映矿

石品位的唯一科学途径,而样品加工方法和流程又是测试结果准确度的前提和基础,两者相关性极为密切。因此,首先在金矿石试样加工前,应进行金粒初选、矿物显微鉴定,查明金矿床类型、矿石类型、品位、脉石矿物、金属矿物成分特征、结构构造、载金矿物类型、特征,以及金矿物的类型、形态、粒度、赋存状态和嵌连关系等特征,从而确定缩分系数、制定加工方法和程序。而且,必须对金矿样品加工过程进行验证,如果弃样及副样中的金品位与正样中金的测定结果具有一致性,则表明所制定的加工方法和程序方可应用。

1.1 样品加工对金分析结果的影响

金矿石样品加工制备过程对分析结果的影响很大,其主要因素有:

收稿日期: 2012-01-27

作者简介: 罗学辉(1979—),男,内蒙古乌兰察布人,工程师,主要从事金矿石分析工作;河北省廊坊市丰盛路 159 号,中国人民武装警察部队黄金地质研究所测试室 065000

Study on cyanide adsorption by D296 anion exchange resin

Han Long^{1,2}, Xu Yanhua^{1,2}, Wu Hong^{1,2}, Zhen Xiaohong^{1,2}, Li Lei^{1,2}

(1. College of Environment, Nanjing University of Technology;

2. Jiangsu Key Laboratory of Industrial water-Conservation & Emission Reduction)

Abstract: The adsorption behavior of CN^- D296 Cl and OH alkaline anion exchange resin was studied, and the exchange adsorption process was analyzed on the perspectives of thermodynamics and kinetics. The experimental results showed that the adsorption of CN^- on the resin was an Exothermic process with equilibrium adsorption data fitted to Freundlich isotherms in the studied condition range. Kinetic analysis showed that the adsorption rate was mainly governed by liquid film diffusion, with the increment of initial solution concentration, the adsorption rate would increase. The test results showed that the D296 Cl type resin has advantages of rapid adsorption, high adsorption capacity and is good for recovery of cyanide over D296 OH type resin.

Keywords: cyanide; ion-exchange resins; adsorption characteristics kinetics; thermodynamics

(编辑: 赵玉娥)

1) 多数金矿石中金呈自然金和含金矿物形式存在。其含量稀少分散,嵌布极不均匀。

2) 自然金具有极强延展性。在样品制备过程中,金的粉碎均晚于其他矿物。在磨矿程度不足时,金常以粒金或枝状、片状等形态存在,过筛时易嵌塞等滞留于筛网上或被弃掉。

3) 金的相对密度大,在混匀不足或搬运过程中易下沉。

基于上述3种因素,在样品制备过程中常会造成总体样品中金含量不均匀,使得随机取样的分选结果不具有代表性。具体表现为:①同袋样品多次分析结果之间偏离较大;②同一试样的内验副样与正样各自分析的重现结果较稳定,而正、副样两者测试结果相差悬殊;③具有明金(品位高)的金矿石试样分析结果偏低或趋于零。

1.2 保证加工样品的均匀性和代表性

金矿石样品加工时不仅要求将试样加工到测试所需粒度,更须要制备得到均匀、具有代表性的试样。因此,针对金矿床类型、矿石类型、成分、品位、结构构造、含泥性、载金矿物类型、特征,以及金矿物的类型、形态、粒度、赋存状态和嵌连关系等特性,选择科学的加工流程^[2-3]。

为确保加工试样具有均匀性和代表性,在金矿石样品加工时,须实施下述环节^[3]:

1) 不同类型含金试样,选择不同加工方法、程序及参数。采用切乔特公式:

$$Q = Kd^2 \quad (1)$$

式中: Q 为试样最小可靠质量(kg); K 为矿石特性确定的缩分系数; d 为试样中最小颗粒直径(mm)。

2) 不同均匀性含金试样,选择不同的加工程序及参数。

3) 确定缩分最小质量和最大粒度。

4) 控制试样中金粒数与粒级的均匀分布。通常试样粒级越细,含金颗粒数越多,则越有利于金粒的均匀分布。

5) 根据金矿物的形态特征,校正粒度与取样量的关系。在同一粒级试样中,立方体粒金质量大于八面体的单粒金。因此,对含不同金粒的等单位质量试样中,八面体的颗粒数多于立方体的颗粒数。

6) 当试样中有“块金效应”的粗粒金存在时,分析结果波动趋势是随试样粒度的加大而偏高。这样须增大取样量,减小粒度。

7) 试样含金的均匀性必须伴随不同加工粒度的充分混匀。

8) 确定试样的最佳粒度与分析试样量的关系。

9) 对于金矿试样实验时需过筛,以确定各粒级

试样所需的加工方式和时间。在生产中,则应按选定的加工条件进行计时磨样粉碎,不必过筛。

10) 在加工过程试样中,均不应丢弃筛上样品和样袋中的残留样品。

2 分析测试及质量监控

2.1 取样量的选择

样品超细加工技术和分析技术的进步,使测试方法的实际取样量越来越小^[4]。但是,贵金属例外,尤其是金的延展性极强,早在20世纪80年代,分析工作者研究了取样量对测试金的精密度影响^[3]。本测试中心分析人员对矿石金品位在 $0.10 \sim 1.00 \mu\text{g/g}$ 的样品也做了取样量影响研究,证明取样量对金品位在 $0.10 \sim 0.30 \mu\text{g/g}$ 的矿石测试结果有一定影响,认为取样量应在20g以上^[5]。

2.2 试样焙烧

高温焙烧是除去金矿试样中硫、碳、砷、汞等干扰元素的必要手段。焙烧时,应在 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 之间保温1h,然后升温 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间保温1h效果较好。对于含硫、碳高的样品,焙烧时应选择与空气接触面积大的器皿(如方瓷舟),而选择坩埚容易使样品堆积不能完全除尽硫、碳、砷、汞等,从而影响金的溶出率。

2.3 测试方法选择

聚氨酯泡塑富集分离金是20世纪70年代初期出现的富集分离技术。1976年,中国分析工作者采用该技术分离了地质样品中的金。30多年来,在许多分析工作者不懈努力下^[6-7],该技术富集金—火焰原子吸收仪测定已广泛应用于金矿石的分析中。笔者选用标准物质利用氢氧化钠处理过的泡沫塑料对每个样品进行3次吸附金,然后采用火焰原子吸收仪测定,结果见表1。由表1可知,虽然第2次、第3次仍有少量金被吸附^[7],但是第1次吸附测试结果已经符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[1]要求。这表明应用该方法一次吸附测试矿石中的金是完全可行的。

2.4 不同类型标准曲线测定结果

为了验证不同类型标准曲线对测定结果的影响,笔者采用聚氨酯泡塑富集金—火焰原子吸收仪测定某大型金矿金品位在 $0.1 \sim 17.8 \mu\text{g/g}$ 50件样品时,采用3种不同类型标准曲线测定:①直接用金标准溶液(介质10%王水)配制标准系列0,1.0,2.0,5.0,10.0,20.0 $\mu\text{g/mL}$;②选取标准物质GBW 070012($0.30 \mu\text{g/g}$)、GBW 07807($1.10 \mu\text{g/g}$)、GBW 07808($3.20 \mu\text{g/g}$)、GBW 07300($5.72 \mu\text{g/g}$)、GBW 07809($10.6 \mu\text{g/g}$)、GBW 07297($18.3 \mu\text{g/g}$)以及空白溶液,

表 1 聚氨酯泡塑 3 次吸附金测试结果 $\mu\text{g/g}$

序号	标准值	3 次吸附结果			合计
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	
GBW 07807	1.10	1.04	0.04	<0.04	1.08
GBW 07807	1.10	1.07	0.08	<0.04	1.15
GBW 07808	3.20	3.24	0.04	<0.04	3.28
GBW 07808	3.20	3.11	0.06	<0.04	3.17
GBW 07809	10.6	10.0	0.31	0.08	10.4
GBW 07809	10.6	10.4	0.42	0.04	10.9
GBW 07297	18.3	18.5	0.65	0.04	19.2
GBW 07297	18.3	17.8	0.53	0.09	18.4
GBW 07298	32.3	31.4	0.72	0.08	32.2
GBW 07298	32.3	32.0	0.42	0.07	32.5
GBW 07299	53.0	52.7	1.01	0.10	53.8
GBW 07299	53.0	52.1	0.68	0.07	52.8

注: <0.08 $\mu\text{g/g}$ 采用石墨炉原子吸收仪测定。

随着样品同时溶解,吸附,解脱,以标准值和其吸光值绘制标准曲线;③分别吸取标准溶液,配制成 0,1.0,2.0,5.0,10.0,20.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准系列溶液于锥形瓶中,加入 20 mL 王水,用水稀释至 120 mL,加入泡塑,随已溶解的样品同时吸附,解脱(介质 3 % 硫脲),测定,绘制标准曲线。

采用 3 种不同标准曲线的部分测定结果见表 2。标准曲线②与标准曲线①、标准曲线③比较,基体效应的影响、泡塑吸附率波动引起的误差、测定溶液硫脲介质都与试样一致。但是,以上 3 条标准曲线的测定结果与原结果比较,都达到了《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[1] 要求,且经过 F 检验,不同标准曲线测定结果不存在显著性差异。笔者认为如果消除影响金溶解和富集的干扰元素后,基体效应基本不影响金的测定结果;标准曲线①中介质 10 % 王水、标准曲线③中 3 % 硫脲对金的原子化过程影响基本一致。

表 2 3 种不同标准曲线测定结果 $\mu\text{g/g}$

序号	原结果*	标准曲线①	标准曲线②	标准曲线③
1	0.24	0.24	0.24	0.25
2	0.50	0.48	0.51	0.51
3	0.76	0.74	0.78	0.80
4	1.09	1.04	1.03	1.07
5	1.43	1.50	1.44	1.40
6	2.12	2.17	2.06	2.11
7	4.17	4.40	4.31	4.31
8	5.23	5.15	5.08	5.12
9	6.89	7.00	6.96	6.91
10	9.01	8.93	9.02	8.92
11	14.6	14.3	14.7	14.4
12	17.8	18.0	18.2	17.9

* 活性炭富集—原子吸收仪测定结果。

2.5 高品位金矿石的测定

研究聚氨酯泡塑最大富集金量,一直是比较活跃的课题。文献[8-10]研究了直接加入标准溶液吸附最大金量的实验;文献[10]用氢氧化钠处理过的泡塑富集金,测定了含量为 139.8 $\mu\text{g/g}$ 样品,结果非常满意。笔者选用高品位矿石金标准物质 GBW 07810 验证预处理过的聚醚型泡塑对高品位金的吸附能力。称取 20 g 样品,8 次平行测定结果见表 3。由表 3 数据可看出,测定结果符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[1] 要求,可见聚氨酯泡塑富集金—火焰原子吸收仪法应用于日常生产测定高品位金矿石是可行的。

表 3 分析结果对照

样品编号	标准值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
GBW 07810	92.0	91.3	90.9	91.7	92.0		91.3	0.81
		90.8	92.2	91.0	90.6			

2.6 分析质量的监控

严格按照《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[1] 要求外,在日常分析质量监控中还做到以下几点:

- 1) 试样重复性密码分析和异常试样的抽查分析,不再采用聚氨酯泡塑富集,采用活性炭富集—火焰原子吸收仪法测定。
- 2) 质量管理人员每半个月绘制国家 I 级金标准物质的重复性密码分析测试结果控制图,及时了解分析质量的稳定性和连贯性。
- 3) 及时送样品外检,要求外检单位采用两种分析方法测试(泡塑富集—火焰原子吸收仪法除外)报出结果。
- 4) 对于零星拣块样品结果报出,《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[1] 规定是不少于 3 份试样分析结果的平均值。如果多个分析值差距较大,不使用加权平均值报出结果,也不用格拉布斯法处理数据,须做镜下观察后重新确定样品加工制备流程。

3 结 语

测试金矿石品位准确与否,影响黄金矿山的普查、资源的整合、资金的投入。近年来,随着黄金价格不断上扬,有些大型金矿企业利用先进的选冶技术将工业品位降至 0.2 $\mu\text{g/g}$,这给金分析工作者带来了更大的挑战,样品加工、分析测试是保证分析结果准确度的两个重要环节,必须建立严格的质量过程监控体系,才能保证报出结果的准确无误。

乙酸乙酯萃取—等离子体发射光谱法测定矿石中的金

迟明玉,董再蒸,薛蕙芳,张东山

(东北大学研究院分析测试中心)

摘要:采用乙酸乙酯萃取富集,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定了矿石中的金。该方法检出限可达到0.006 g/t,加入标准物质回收率为97.0%~104.3%。对国家标准样品的测定结果令人满意。该方法简单快捷,测定结果与其他方法相吻合。

关键词:萃取;乙酸乙酯;电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号:O 657.31

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2012)03-0064-03

金是一种非常重要的贵金属,不仅在金融领域具有重要作用,在工业上也有着广泛的应用。矿石中金的快速、准确测定是非常关键的,近年来的分析方法主要包括滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法、发射光谱法、质谱法、电化学分析法等^[1]。目前,国家标准方法采用火试金法。火试金法在准确性上拥有其他方法所不具有的优势,但是其测定下限仅为0.20 g/t^[2],操作步骤繁琐,对环境也会产生污染,危害操作人员健康。活性炭吸附—原子吸收光谱法是应用比较广泛的检测方法,有着较高的准确性,但是检测周期长,操作比较繁琐。有机溶剂萃取也是应用较多的方法,通常使用的萃取剂有含氧中性萃取剂、

含硫萃取剂、含氮萃取剂及含磷萃取剂等有机溶剂^[3],但是这些萃取剂大多有特殊气味、易挥发,会损害人体健康。选择一种高效、无毒的萃取剂是萃取法比较关键的问题。本文使用乙酸乙酯作为萃取剂,ICP-OES测定金的含量,既降低了萃取剂对操作人员的危害,也发挥了ICP-OES高灵敏度的优点。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 4300DV 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪,美国PE公司。

工作参数见表1。

收稿日期:2011-11-21

作者简介:迟明玉(1977—),男,吉林东辽人,助理研究员,硕士,主要从事仪器分析工作;沈阳市和平区文化路3号巷,东北大学228号信箱,110004

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 索明源. 金矿样品采集—加工—化验质量的综合研究[J]. 岩矿测试,2001,20(1):161-169.
- [3] 薛光. 金的分析化学[M]. 北京:宇航出版社,1990.
- [4] 王毅民,腾云业,罗代洪,等. 大洋多金属结核及深海沉积物标准物质研制工作简述[J]. 岩矿测试,1997,16(3):161-169.
- [5] 罗学辉,陈占生,张勇,等. 参加国家金标准物质定值测试工作的研究报告[J]. 化学分析计量,2011,20(2):68-70.
- [6] 熊照春. 泡塑静态吸附金全过程研究[J]. 地质实验室,1994,10(6):321-325.
- [7] 郑大中. 聚氨酯泡沫塑料富集金若干问题的探讨[J]. 黄金,1990,11(9):44-48.
- [8] 薛光. 泡沫塑料富集金[M]. 北京:北京大学出版社,1990.
- [9] 艾晓军,鞠军. 泡沫塑料富集分离金中几个问题的探讨[J]. 黄金,2008,29(2):46-49.
- [10] 李琴美. 氢氧化钠预处理对提高泡沫塑料富集金能力探讨[J]. 黄金地质,1997,12(4):72-75.

Quality process control in gold ore processing and testing

Luo Xuehui, Zhang Yong, Chen Zhansheng, Li Xuanhui, Chen Xue

(Gold Geological Institute of CAPG)

Abstract: Quality process control in gold ore processing and testing is premises of accurate determination. Based on the practice in production practices, the paper summarized several important elements that affected the accuracy of test results in processing and analysis. Analysis and testing were discussed in detail in sample selection, sample roasting, selection of methods, different types of standard curve, all of which had a certain impact on the determination results. As practice shows, it is possible to achieve satisfactory determination results by optimizing gold ore processing, analysis and testing.

Keywords: gold ores; sample preparation; test quality; process monitoring

(编辑:赵玉娥)