前　言

为了给找矿、科研第一线的广大金矿地质工作者提供找金方面的资料，以促进黄金地质找矿勘探工作的顺利进行，我们调研、编辑、出版了《金矿选编》

《选编》汇集了目前国内外许多较高水平的金矿论文。选时结合当前金矿工作的实践，并注意到内容的普及性和实用性。对进一步研究和在我国寻找各种类型的金矿床有一定的参考价值。

《选编》分五集出版。

第一集　金矿概述　主要内容：金的命名和成因形态、金的地球化学性质和成矿作用、金的标型特征及金矿规范说明等。

第二集　砂金　主要内容：砂金矿床的成因类型、分布特征、找矿评价方法、勘查方向等。

第三集　金矿的成矿模式及勘查方法　主要内容：金矿床的成矿模式及找矿方向、金矿勘查的物化探方法、地球化学方法、放射性方法，以及取样方法等。

第四集　金矿床　主要内容：金矿床成因理论、金矿床类型及特征、国内外典型金矿床实例等。

第五集　金的分析测试方法　主要内容：金的各种实验室分析测试方法及野外简易测试方法。

《选编》由核工业部地质局黄金办公室和北京第三研究所科技情报室联合编审，本集由陈荣先同志选题，经庞传文高级工程师审阅，高必铖同志编辑。由于水平所限，书中出现的错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

局黄金办公室
所科技情报室　1987.11

重 要 声 明

《国外铀矿地质》自复刊以来深受广大读者欢迎。为配合我国黄金开发的需要，《国外铀矿地质》从1986年起便刊登国外有关黄金开发的文献，1987年有关黄金开发的文章已占本刊版面的1/3到1/2。根据中华人民共和国国家标准《科技学术期刊编排规则》的规则，“期刊的刊名必须切合该刊所涉及的特定学科与知识领域”和广大读者的意见，经国家科委批准从1988年起《国外铀矿地质》改名为《国外铀金地质》，该刊每期96面，15万字，定价1.50元，全年4期6元。特此声明。

国外铀金地质编辑部

1987年12月

目　录

容量法

1．聚氨酯泡沫塑料富集分离氢醌容量法测定
矿石中金……（1）
2．泡沫塑料吸附碘量法测定矿石中的金……（3）
3．氢醌法滴定金的改进——利用环已二胺四乙酸
掩蔽铊（Ⅰ）……（10）

比色法

4．比色法测定矿石中微量金的试验……（16）
5．岩矿地质试样中痕量金的测定……（23）
6．BRIJ35—TMK分光光度法测定微量金……（30）
7．催化比色法测定地质试样中痕量金……（33）
8．甲基异丁酮萃取——硫代米蚩酮分光光度法测定
矿石中的微量金……（47）
9．萃取色层分离、硫代米蚩酮萃取分光光度法测定
岩石中痕量金……（50）
10．磷酸三丁酯萃淋树脂萃取色层光度法测定
矿石中微量金……（54）
11．金—玫瑰红—溴化十六烷基三甲铵三元络合物
分光光度法测定微量金……（59）
12．痕量金野外快速测试方法……（63）

原子吸收分光光度法

13．泡沫塑料吸附硫脲解脱原子吸收法测定金……（72）
14．反相萃取色谱法富集金……（77）
15．CL—TBP萃淋树脂萃取层析分离—原子吸收光谱法

测定钼矿石中的金……(80)
16．萃取—原子吸收法测定矿石中的金……(85)
17．原子吸收火焰法测定岩石矿物中的痕量金……(93)
18．醋酸丁酯萃取原子吸收法测定金的改进……(98)
19．石墨炉原子吸收法测定矿石中痕量金……(101)
20．PTSO萃取色谱法分离无火焰原子吸收光谱法测定
矿石中痕量金……(107)
21．加弧台涂铜石墨炉原子吸收光谱法测定
黄铁矿单矿物中微量金……(112)
22．α—庚基吡啶萃取无火焰原子吸收测定
地质样品中微量金……(119)
23．二正辛基亚砜—乙酸丁酯萃取原子吸收光谱法
测定金……(126)

光谱法

24．化学光谱法测定地质试样中痕量金……(131)
25．TBP萃淋树酯反相色层分离ICP—AES法测定
岩石中的微量金……(137)
26．化学光谱法测定超痕量金……(144)
27．超痕量金的快速化学光谱分析法……(154)

极谱法和化学发光法

28．阳极溶出催化极谱法测定微量金的研究……(158)
29．单扫描示波极谱法测定微量金……(164)
30．泡沫塑料富集分离示波极谱法测定
岩石矿物中的金……(172)
31．矿石中痕量金的流动注射化学发光分析法……(174)
32．金的特效化学发光测定法……(181)
33．火试金—中子活化分析法测定我国金银地质
标准参考样品中的金……(188)

样品加工与试样制备

34. 金的碎样加工的有关问题……(193)
35. 金矿分析影响因素的研究……(199)
36. 微量金测定中的某些问题……(209)
37. 某些因素对矿石和岩石中金的测定结果的影响……(213)
38. 测定矿石中金、铑时试样的焙烧问题……(218)
附表　贵金属矿石分析误差范围……(224)

聚氨酯泡沫塑料富集分离氢醌容量法测定矿石中金

薛　光

（中国人民武警部队黄金第十支队）

聚氨酯泡沫塑料对金具有非常强的吸附能力，用于富集分离金具有容量大、选择性好、操作简便、成本低等优点，但采用静态吸附法条件要求严格，干扰因素多，结果偏低。本文利用活性炭吸附柱布氏漏斗装置富集分离金动态吸附法的优点，制备了泡沫塑料吸附柱布氏漏斗装置，研究了富集分离金的条件。结果表明，泡沫塑料吸附金的浓度为5—35%，吸附温度在50℃以下，抽滤时流速应小于1.25ml／秒。以2%盐酸、2%氟化氢铵和水为淋洗液，可避免泡沫塑料对其它共存离子的吸附。对于500μg金，在实验条件下5g铁、铜、铝、钙、镁不干扰测定，钼允许量为200mg，锑的共存影响金的吸附和氢醌容量法测定故应预先除去。以聚氨酯泡沫塑料动态吸附法富集分离金、氢醌容量法测定，操作简单快速，准确度、选择性较好，适用于矿石中金的测定。

主要试剂　金标准液：用高纯金(99.99%)配制成每毫升含金500μg；氢醌标准溶液：称取0.8375g氢醌加有400ml水的烧杯中，加8.3ml盐酸，用水稀至1000ml，摇匀，此溶液相当于1mgAu／ml，使用时稀释10—20倍并按分析手续进行标定；联苯胺指示剂(0.1%)；磷酸-磷酸氢二钾缓冲溶液(pH2.5)。

聚氨酯泡沫塑料吸附柱的制备 将市售聚氨酯泡沫塑料切成重约1g的长方形块(4.0×3.5×2.5)，用10%盐酸煮洗。在玻璃吸附柱底部垫上滤纸浆层，然后将处理过的泡沫塑料放入柱内即可使用，控制流速每分钟2—3ml。

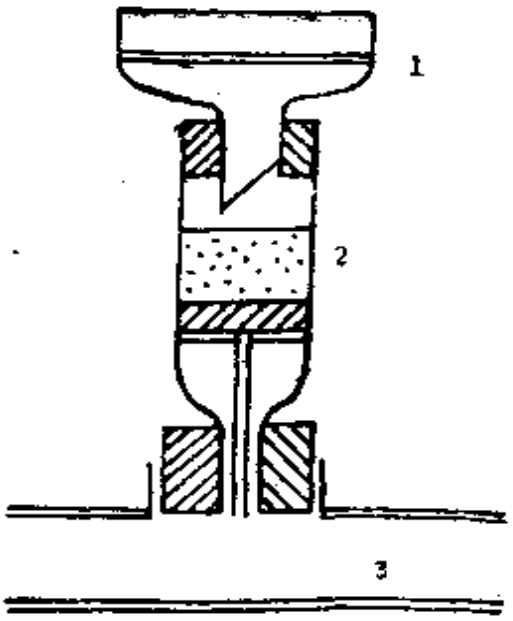


图1 聚氨酯泡沫塑料吸附柱装置
1—布氏漏斗；2—聚氨酯泡沫塑料吸附柱；3—抽气筒

分析步骤 称取30g矿样于400ml烧杯中(若含碳、硫和有机物则需在600℃高温炉灼烧，对仅含硫的矿样可用硝酸处理)，用水润湿，加100ml王水（1+1），盖上表面皿，置于沙浴上溶解40分钟，取下，用水冲洗表皿和杯壁，加水至150ml，搅拌均匀。冷却后，用聚氨酯泡沫塑料吸附柱装置（布氏漏斗上铺一层滤纸和一层滤纸浆，以防穿滤）进行抽滤吸附金。以2%热盐酸洗烧杯2—3次，洗残渣8—10次。卸去漏斗，吸附层依次用2%氟化氢铵洗3—5次，2%盐酸洗7—8次及水洗8—10次，滤干后取出泡沫塑料放入50ml瓷坩埚中，置电炉上灰化，放入预先升至700°C的高温炉中，保温3—5分钟。取出冷却后，加入3—4滴25%氯化钾溶液，沿壁加入新配王水1—2ml，置于低温水浴上作用1—2分钟，再升高温度蒸至近干。加数滴浓盐酸再蒸干至无酸味。取下，加入5ml缓冲溶液、3滴0.1%联苯胺，用氢醌标准溶液滴定至无黄色为终点。根据氢醌标准溶液的消耗量计算金的含量。

选自《分析试验室》第七期（1986）

泡沫塑料吸附碘量法测定矿石中的金

唐德钧

（湖南省地质局四〇七队）

湿法试金逐渐取代了古老的火法试金，然而沿用的湿法一般都是凭藉酸与氧化剂将金及样品分解，滤去残渣，然后用不同的富集分离手段，将氯金络阴离子〔$AuCl_4$〕$^-$从滤液中富集分离出来，最后用比色法、容量法、原子吸收法或光谱法测定金的含量。

从实践中，我们深深感到原湿法的操作过程太繁琐，特别是过滤残渣，富集金后沉淀的过滤洗涤。再则，氢醌滴定金时，氢醌及联苯胺与Au（Ⅲ）的反应很慢。因此，本实验就缩短湿法的操作时间做了些试验。

近有湖北冶勘六〇四队采用泡沫塑料吸附富集金。在此基础上广西冶金地质研究所、湖南省地质实验室等单位，进一步利用泡沫塑料吸附富集金，而不必分离残渣，用硫脲解脱后直接用于原子吸收法测定金，此法可谓简易快速，但限于原子吸收分光光度计以及电源等条件，目前在中小型实验室，特别是野外队实验室不便推广采用。我室利用泡沫塑料吸附富集金的优点，灰化塑料后，为进一步克服氢醌滴定金时速度太慢的缺点，采用碘量法测定金，基于三价金在弱的酸性溶液中能定量氧化碘离子成碘，用标准硫代硫酸钠滴定析出之碘，借以测定金。其化学反应式：

$$AuCl_3 + 3KI = AuI + I_2 + 3KCl$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

实验部分

1.泡沫塑料对金的吸附率试验

资料介绍，泡沫塑料吸附金$(AuCl_4)^-$，王水浓度4%—15%（V／V），体积在50—100ml，对吸附无影响，本实验仍采用5%的王水浓度，100ml体积。资料又介绍，在此浓度，泡沫塑料对金的吸附率均在98%以上。我们的实验表明，在此条件下，吸附只能达到96%以上，在溶液中留下平均4%的金未收回。而且，未用盐酸处理的泡沫塑料吸附率有所偏低，且不稳(表1)。

表1

加入金 400μg	5%王水	振荡 半小时	未用盐酸浸泡过的泡沫塑料回收金（%）	已用10%盐酸浸泡过的泡沫塑料回收金（%）
加入金400μg	5%王水	振荡半小时	95.8	96
加入金400μg	5%王水	振荡半小时	96.8	96
加入金400μg	5%王水	振荡半小时	94	96
加入金400μg	5%王水	振荡半小时	95	98
加入金400μg	5%王水	振荡半小时	93	98

将泡沫塑料吸附金后的溶液，加入4滴20%的氯化钾，补加几毫升王水，蒸干，再用盐酸赶硝酸，用碘量法测定金，在溶液中剩下的金平均在4%左右。

2.泡沫塑料吸附金后，灰化时，金是否有损失

我们将吸附金后的泡沫塑料，用定量滤纸包起来，放入30ml光滑瓷坩埚内，在马弗炉中低温升至600℃灼烧40—60分钟，除

去炭质，王水溶金后，用碘量法测定。与此同时，将吸附金后的泡沫塑料加入草酸还原Au（Ⅲ）。

$$2AuCl_3 + 3H_2C_2O_4 = 6HCl + 6CO_2 + 2Au$$

灼烧后，王水溶解金，碘量法测定对比实验见表2。

表2

加入金400μg	用滤纸包灰化测金回收率（%）	用草酸还原灼烧测金回收率（%）
加入金400μg	96	96
加入金400μg	96	96
加入金400μg	96	96

上述实验表明，用滤纸包好进行还原（碳是一个还原剂）灼烧，在600℃左右，金没有损失，在升温过程中，泡沫塑料在滤纸灰化前早已熔化，我们认为滤纸既可防止金的溅失，碳质又有还原Au（Ⅲ）的作用。

3.空白矿样实验

称取25g不含金的矿样，灼烧后，加入20ml王水，400μg金，在电热板上煮沸1小时，浓缩至5ml左右，用水稀至100ml，按上述条件吸附测金，回收率见表3。

表3

空白矿样25g	加入金400μg	金的回收率（%）
空白矿样25g	加入金400μg	97
空白矿样25g	加入金400μg	97
空白矿样25g	加入金400μg	97

从此可以看出，不分离残渣，对金的回收率未产生影响。

4.共存元素的干扰情况

根据使用泡沫塑料吸附及矿石中一般共存元素，作了以下干扰试验：

（1）泡沫塑料本身很纯（与活性炭比较），经600℃灼烧后，本身的成分即已基本挥发。

（2）据资料介绍，在5%的王水介质中，泡沫塑料除部分吸附钼、钨、铬等少数元素外，其余均不被吸附。

但为了使微克量的金用碘量法仍能得到满意的结果，在滴定时，采用加入掩蔽剂的办法，用EDTA和氟化氢胺分别与铜、铁形成稳定的络合物，消除其影响。在一般含金样品中，钼、铬是很微的，其泡沫塑料吸附更不足量，不予考虑，钨在此条件下不干扰碘量法测金。

（3）矿石中一般共存元素允许4g铁，8g钙、镁，500mg铜、铅、锌，1.5g锑，无影响。更高未进一步试验。据资料指出，大量铅锑影响泡沫塑料对金的吸附，尚需分离。

5.矿样分析结果对照

本法与其它方法结果对照列于表4。

表4　　样品分析结果对照

编　号	硝共沉淀氢醌容量法 Au（g/t）	泡沫塑料吸附、灰化、碘量法 Au（g/t）	
795339	1.39	1.36	1.33
793440	0.85	0.88	0.86
管理样	2.21	2.30	2.05

矿样分析方法

1.主要试剂

泡沫塑料　1cm厚，白色，市售泡沫塑料块状。

王水　三体积的盐酸与一体积的硝酸混合。

氯化钾溶液　20%

醋酸溶液　1：1

EDTA溶液　2.5%

氟化氢胺　固体

碘化钾　固体

淀粉溶液　1%，称取1g可溶性淀粉，用少量冷水调匀后，倒入100ml沸水中，再煮沸，取下，冷却，备用。新鲜配制。

标准金溶液　称取纯金（99.99%）0.1g，于1000ml容量瓶中，加入20ml王水，微热，使金溶解完全后，再加入100ml王水，稀至约500ml，冷却后再稀至刻度，摇匀，此溶液每毫升含金100μg。

吸取上述标准金溶液，用10%的王水稀释10倍配成每毫升含金10μg的标准金溶液，备用。

硫代硫酸钠标准溶液0.1N，称取25g硫代硫酸钠溶于1L新煮沸而冷却的、加有0.1g无水碳酸钠的蒸馏水中，摇匀（溶液pH7.2—7.5），储于棕色瓶中，塞紧，待用，此溶液1ml约相当10mg金。

取出上述溶液3ml，5ml，各加入0.1g无水碳酸钠，分别用新煮沸冷却的蒸馏水稀至1L（溶液的pH7.2—7.5），摇匀，得到1ml相当于30μg及50μg金的溶液。

标定根据样品中金的大致含量，吸取3—5份金标准液于250ml三角锥瓶中，加入5%王水100ml，加3滴溴水，振摇半小时，

以下按样品分析手续进行。

2.分析手续

称取25—30g样品，于75ml瓷蒸发器中，放入马弗炉中，由低温升至600℃灼烧1小时，取出冷却后，将试样移入250ml磨口三角瓶中（可在瓶口插一漏斗，矿样由漏斗进入），用水湿润样品，加入新配王水30ml，盖上盖子，摇匀后，在电热板上微沸1小时（中间摇动1—2次），然后打开盖子，并蒸至5ml左右，取下，用水稀释至100—150ml，加入3—5滴溴水，放入经10%左右盐酸浸泡过的泡沫塑料约0.2g，盖紧塞子，在振荡器上振摇半小时，取出塑料，在自来水中冲洗，除出残渣，压干，用定量滤纸包好，放入30ml光滑瓷坩埚中，在马弗炉中，由低温升至600℃灼烧40—60分钟，取出，冷却。

将坩埚放在水浴锅上，加入20%的氯化钾溶液4滴，加入4ml新配的王水，在微热处让激烈反应停止后，再升高水温，蒸干，稍冷后，并用几滴盐酸两次赶硝酸，蒸至无酸气后，取下，加入5ml1：1醋酸，稍温热溶解，冷后，加入氟化氢胺0.05—0.2g搅拌，使铁络合，再加2.5%EDTA4滴，立即加入0.1—0.5g碘化钾，并立即用适当浓度的硫代硫酸钠标准溶液滴到淡黄色，加入淀粉指示剂3—5滴，继续滴定，近终点时，应充分搅拌，逐滴滴入，到蓝紫色消失即为终点。

注：

（1）矿样必须从低温升至600℃，先行焙烧1小时以上，对于含硫高的样品，适当延长焙烧时间，以除尽硫、炭质、有机质等，否则，结果大大偏低。

（2）用硫代硫酸钠滴至近终点时，必须充分摇动或搅拌，逐滴加入，以免滴过。

（3）泡沫塑料吸附金时，振荡半小时很重要，无振荡器时，用手工代替要用力振荡，否则，吸附率低。

（4） 为消除泡沫塑料吸附的误差（在溶液中剩下4% 左右的金未被吸附），故对硫代硫酸钠溶液的标定，也采取接近样品手续的条件进行。

小　　结

利用泡沫塑料吸附，碘量法测金，是目前湿法测金中，除原子吸收分光光度法外，较简易快速可行的方法，对于微克量的金仍能得到可靠的结果，且不需要繁杂的设备，便于普遍推广采用，唯有灰化塑料时，有毒气体放出，我们建议将马弗炉放入通风柜中进行。

若能找到一个将金从泡沫塑料下解脱下来，又不影响下一步碘量法测金的试剂，则可不必灰化塑料，有待日后探索。

选自《湖南地质实验》第三期（1980）

氢醌法滴定金的改进——利用环己二胺四乙酸掩蔽铑（Ⅲ）

傅　林　　蔡树型

（煤炭部河北119地质队）　（有色金属工业总公司矿产地质研究院）

氢醌法测定金是一个成熟的方法，已被广泛应用，但是铑（Ⅰ）有干扰，因此不适用于含铑试样的测定，铑（Ⅲ）与金（Ⅰ）的化学性质相似，相互之间很难分离，在目前常用的活性炭吸附法、阴离子交换树脂法、泡沫塑料法、溶剂萃取法等分离富集金的过程中，都不能将铑（Ⅲ）分离。氢醌法中铑（Ⅲ）的干扰问题仍未得到很好的解决。

经试验，发现环己二胺四乙酸（CyDTA）能掩蔽铑（Ⅲ）且不能还原金（Ⅲ），可消除氢醌法中铑（Ⅲ）的干扰，此法简便有效。

1.主要试剂

CyDTA溶液（0.025mol/L）称取1.9176gCyDTA（天津试剂一厂产品），溶于稀氢氧化钠溶液中，滴入盐酸，将溶液的pH值调至2—3，用水稀释到200ml。

氢醌标准溶液　1ml相当于50μg金的溶液，用金标准溶液标定。

2.试验方法

将待测的金溶液置于烧杯中，加入3滴10%氯化钾溶液及少量王水，置水浴上蒸干。以盐酸驱除硝酸三次，取下。加入1ml磷酸氢二钠-磷酸缓冲液（pH2—2.5）、0.2mlCyDTA和1滴

0.1%联苯胺指示剂溶液，然后用氢醌标准溶液滴定至不再出现黄色。

3.条件试验

（1）络合剂的比较　EDTA、CyDTA和EGTA三种氨羧络合剂都能掩蔽铑（Ⅲ），但它们对金（Ⅰ）的还原性能不同，所得的结果也不同，如表1所示，EGTA价格昂贵，故采用CyDTA作为络合剂。

表1　　络合剂的比较（加Au 102.0μg）

络合剂	EDTA	CyDTA	EGTA
测得金（μg）	80.1　74.1	102.0　120.0	102.8　101.8

（2）CyDTA的用量　应控制在0.8ml之内。否则测定结果将会偏低，偏低的原因可能与试剂不纯、含有还原性物质有关，见表2。

表2　　CyDTA用量的影响（加Au 102.0μg）

CyDTA (ml)	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
测得金 (μg)	102.0	102.0	102.0	101.0	100.5	100.5	94.9	89.8

（3）滴定溶液的温度　化学反应与温度密切有关。试验了在不同温度下CyDTA对测定结果的影响，结果表明（表3），室温条件下无影响，温度高于35℃时结果偏低。

（4）铑（Ⅲ）的干扰及其消除　在氢醌滴定法中，铑（Ⅲ）的干扰是很严重的，铑（Ⅲ）的存在使滴定终点回头，结果偏高

表3　　温度对测定的影响（加Au 102.0μg）

温度（C）	10	15	20	25	30	35	40	45
测得金（μg）	101.4	101.4	102.5	101.1	101.6	100.5	97.5	96.5

（表4），当铑的含量达30μg时，开始有干扰，50μg时很明显，随着铑量的增加，对测定金的干扰趋于严重。

表4　　铑对测定金的影响（加Au 102.0μg）

铑加入量（μg）	0	10	20	30	50	100	200	400
测得金（μg）	102.0	102.0	102.0	105.3	109.1	111.5	111.5	120.9

CyDTA对铑（Ⅲ）的掩蔽能力很强，铑（Ⅲ）与CyDTA形成的络合物的稳定常数$K_1 = 38.3$。在上述滴定条件中，若加入0.2mg0.025mol/L CyDTA溶液，足以将100μg以内的铑完全掩蔽，消除了铑对测定金的干扰。当铑的量超过1000μg时，可增加CyDTA的用量，结果见表5。

表5　　CyDTA对铑的掩蔽作用（加Au 102.0μg）

铑的加入量（μg）	0	30	50	100	200	400	700	1000	1500	1500
CyDTA用量（mL）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
测得金（μg）	102.0	101.4	101.4	102.0	101.5	101.5	102.5	102.5	115.4	102.5

（5）其它共存离子的影响　除铑外，对其它共存离子在原

来的氢醌滴定法中的影响已进行了详细的研究，但是现在在滴定溶液中加入CyDTA后，其中某些离子的影响会因条件的改变而变化。故此对下列离子在不同滴定条件中的影响作了试验，以供比较，结果见表6。

表6中的结果表明，在原氢醌法中，50μgPd^{2+}已使金的结果偏低，而在本方法中因有CyDTA存在，Pd^{2+}的干扰便可消除。在原滴定法中没有干扰作用的Co^{2+}，在本法中却严重影响金的测定，这是因为Co^{3+}能与CyDTA形成非常稳定的络合物，溶液中一旦加入CyDTA后，Co^{3+}/Co^{2+}的氧化还原电位大大降低，因而Co^{2+}将Au^{3+}还原，导致金的测定结果偏低。在本方法中是以活性炭吸附法作为金的预富集法，活性炭对钴的吸附能力很弱，经试验，溶液中含有50μgCo^{2+}时，经活性炭吸附分离、灰化后，活性炭的残渣中仅含有钴3.23μg，这样少的钴已不影响对金的测定。CyDTA的引入使溶液中Cu^{2+}的蓝色加深，但不影响终点的辨别。Fe^{3+}与CyDTA形成淡黄色的络合物，量少时对测定没有影响，其它像Pt^{2+}、Ag^{+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}和Ni^{2+}均不干扰测定。

4.矿样分析

称取10—40g矿样于瓷皿中，在550—600℃进行焙烧，除去硫、砷、锑、碳及有机物。取出冷却，将试样移入400ml烧杯中，用水润湿，加入120ml王水（1＋1）在电炉上加热1小时。取下，向烧杯中加入10ml0.2％聚环氧乙烷水溶液，搅拌，静置片刻，加100ml水，使盐类溶解。溶液通过布氏漏斗抽滤，滤液中的金用活性炭吸附法富集，以稀盐酸、20％氟氢化铵溶液和温热水洗涤活性炭，洗净后将活性炭移入30ml瓷坩埚中，于600℃的高温炉中进行灰化。取出冷却，坩埚中的灰化渣以水润湿，加3滴10％氯化钾溶液和少量王水，置水浴上加热使金溶解并将溶液蒸干，然后加盐酸驱除硝酸三次。将坩埚取下，加入

表6　共存离子的影响（加Au102.0μg）

加入离子	加入量(μg)	测得金（μg）	
		原氢醌法	氢醌改进
Pt^{4+}	50	103.7	102.3
Pd^{2+}	10	103.3	101.7
	50	93.5	101.1
Fe^{3+}	300	103.7	102.0
Cu^{2+}	300	101.7	101.1
Bi^{3+}	300	103.3	101.4
Co^{2+}	100	103.3	83.4
	200	102.0	74.0
	300	102.0	63.4
Ag^{+}	500	103.2	100.2
Cd^{2+}	500	101.1	102.6
Pb^{2+}	500	102.8	102.6
Zn^{2+}	300	102.5	101.9
Ni^{2+}	300	104.5	102.0

5ml磷酸盐—磷酸缓冲液（pH2—2.5）、0.4ml0.025mol/L CyDTA和1滴联苯胺指示剂，用氢醌标准溶液进行滴定。试样分析结果如表7。

5.精密度和准确性

用MGI-Au-04标样作了16次重复测定，标准偏差为0.717

表7　矿样分析结果（g/t）

试样名称	称样量（g）	加入铑（μg）	测定结果	对照结果
MGI-Au 01	20	0	3.79	3.59
		500	3.69	
MGI-Au-02	20	0	7.12	7.16
		500	7.12	
MGI-Au-03	10	0	14.0	14.0
		500	14.0	
MGI-Au-04	10	0	19.9	19.4
		500	19.3	
石英脉原矿	20	0	11.9	11.3
	40	0	11.8	
砷精矿	20	0	54.3	53.5
砷原矿	30	0	2.23	1.96
焙烧铜矿	20	0	8.31	7.61
硫化铜矿	20	0	21.5	21.8

g/t，变异系数为3.6%。将表7中的测定结果与标样的签定值、经典火试金法、原子吸收光谱法测得的结果进行比较，得出相关系数为0.9996。

选自《分析试验室》第七期（1986）

比色法测定矿石中微量金的试验

陈荣先　　袁美英

（北京铀矿地质研究所）

根据生产的需要，我们对金的两种分离方法（活性炭吸附分离和TBP萃淋树脂萃取色层分离）和两个测定方法（TMK水相比色法和结晶紫萃取比色法）进行了部份的条件试验，用于矿石分析，取10g样品，TMK水相比色法可测定0.1—3.0μg的金、结晶紫比色法可测定0.05—1.00μg的金。

1.主要试剂

（1）活性炭　将通过200目筛的活性炭置于塑料杯中，用1:1:2的盐酸、氢氟酸、水浸泡，先在沸水浴上加热3—4小时，不断搅拌，然后取下，继续浸泡24小时，抽气过滤，用水洗到中性。

（2）TBP萃淋树脂　粒度为40—60目筛。

（3）0.1%硫脲溶液　称0.1g硫脲溶于100ml水中。

（4）0.2%结晶紫溶液　称取0.2g结晶紫，溶解于100ml水中，过滤后使用。

（5）混合试剂　量取50ml浓盐酸，加50ml5%的三氯化铁溶液（2%盐酸），混合后，加入1—2ml 30%过氧化氢及100ml水，摇匀。

（6）5%EDTA溶液　称取5g EDTA二钠盐溶于100ml水中。

（7）醋酸—醋酸铵缓冲液　200ml冰醋酸，200ml水与15

ml氨水混匀（pH＝3.8）。

（8）三氯化铁溶液　称取14.5g$FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶于300ml水中。1ml含10mg铁。

（9）0.02%硫代米蚩酮(TMK)溶液　称取20mg硫代米蚩酮于烧杯中，先用5ml丙酮溶解，然后加入50ml无水酒精，再加5gN一氯代十六烷吡啶，待全部溶解后，转入100ml棕色容量瓶中，用无水酒精稀释到刻度，摇匀，放置暗处。此溶液可稳定三个月。

（10）金标准溶液　称取100mg光谱纯金粉，置于50ml烧杯中，加10ml王水，1ml15%氯化钾溶液，加热使金溶解，于水浴上蒸干后，再加5ml浓盐酸，继续蒸发至干。用8%盐酸溶解后，移到1000ml容量瓶中，并用8%盐酸溶液稀释到刻度，摇匀。此溶液1ml含100μg金。

吸取10ml上述溶液于100ml容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。此溶液1ml含10μg金。

2.仪器　721分光光度计。

3.分离富集

（1）活性炭吸附分离　称取10—20g样品，置于400ml烧杯中，（硫化矿、含砷矿以及含炭质的矿石，事先在600—650℃灼烧30—60分钟），用少量水润湿，加入50ml盐酸，盖上表皿，摇匀。在电热板上加热15分钟，取下稍冷，加入15—20ml硝酸，再继续加热微沸60分钟（溶液体积约30ml左右）。取下稍冷，加水50ml，抽气过滤，用10%盐酸溶液洗涤烧杯及残渣各三次，将滤液移入250ml烧杯中，加水到150—200ml，加0.5g活性炭及少量纸浆，剧烈搅拌1分钟，半小时后再搅拌一次，用快速定性滤纸过滤，以10%盐酸溶液洗涤烧杯，将活性炭全部移到滤纸上，并用小块滤纸擦净杯壁，继续用10%盐酸溶液洗涤滤纸至无三价铁的黄色。再用水洗涤5—6次。将活性炭连同滤纸移入20ml光滑的瓷坩锅中，放入马弗炉内，稍开炉门，升温炭化，

最后在700℃—750℃灰化。取下冷却，加入15%氯化钾溶液6滴及2ml王水，置于沸水浴上溶解，并蒸至刚干，再加入1ml盐酸，加热蒸到刚干（重复二次）。加入4—5ml0.8%盐酸溶液温热浸取，移入25或50ml容量瓶中，用0.8%盐酸洗净坩埚，并用0.8%盐酸溶液稀释至刻度，摇匀。

（2）TBP萃淋树脂反相色层分离　装柱手续：将少量玻璃毛塞入直径为8mm、长度为100mm的交换柱下端，然后将泡在水中的TBP萃淋树脂2.2g倒入柱中，待柱中树脂均匀下沉后，在柱的上端塞入少量玻璃毛。使用前用20ml 1N盐酸平衡树脂。

称取10—20g样品于400ml烧杯中，用前述的方法分解样品，并将溶液体积浓缩到10ml左右，加50ml水，抽气过滤，用10%盐酸洗涤烧杯及残渣各三次，滤液接于吸滤瓶中。将滤液移入250ml烧杯中，加水到150ml左右，摇匀。

将试液倒入已用20ml 1N盐酸平衡过的色层柱中，流速为2—4ml／分左右。待试液流完后，用1N盐酸30ml分次洗涤烧杯和交换柱，再分数次加入近沸的0.1%硫脲20ml解析金。洗脱液用25ml容量瓶承接，然后加1.5ml盐酸，用水稀释到刻度。

4.测定方法

（1）结晶紫萃取比色测定

分取上述分离后的溶液2—10ml于50ml烧杯中（用萃淋树脂分离的溶液，先加3—5ml硝酸蒸干破坏硫脲），沿杯壁加入王水2ml，15%氯化钾6滴，在水浴上蒸到刚干，再加1ml盐酸，再蒸至刚干（重复二次），取下，趁热加入2.5ml 1：3盐酸溶解，加混合试剂2ml，30%过氧化氢3—4滴，充分摇匀，放置20分钟后，用水移入25ml比色管中，并稀释到20ml，摇匀。加入0.5ml0.2%结晶紫溶液，摇匀，立即准确加入6ml苯，萃取1分钟，分层后，立即将有机相移入10ml干燥离心管中，加塞。在离心机上离心一分钟，除去残余水份，然后用1cm比色皿于610毫微米处以苯

作参比测量消光值。

标准曲线绘制：吸取含0；0.5；1.0；1.5；2.0；2.5；3.0；5.0；10.0μg金的标准溶液，分别置于25ml比色管中，加1：3盐酸2.5ml，混合试剂2ml，30%过氧化氢3—4滴，充分摇匀，放置20分钟后，加水20ml，摇匀。以下手续同样品分析。

（2）硫代米蚩酮水相比色测定

分取上述分离后的溶液2—10ml于50ml烧杯中（用萃淋树酯分离的溶液，先加3—5ml硝酸蒸干破坏硫脲），沿杯壁加入王水2ml，15%氯化钾6滴，至水浴上蒸到刚干，再加1ml盐酸，再蒸至将干（重复二次），取下，趁热加入5ml 0.8%盐酸溶液溶解，移入25ml比色管中，再用5ml 0.8%盐酸溶液洗烧杯，洗液转入比色管，依次加入4滴三氯化铁溶液，1ml 5%EDTA溶液，3ml醋酸—醋酸氨缓冲液，每加一种试剂需摇匀。用水稀到25ml，摇匀，加显色剂2ml，摇匀，置暗处放置1—1.5小时后，在721光度计上于波长550毫微米处，用1cm比色皿，以试剂空白作参比，测量其消光值。

标准曲线绘制：吸取0.0；1.0；2.5；7.5；10；15；20.0；25.0μg金标准溶液，分别置于25ml比色管中，用0.8%盐酸稀至10ml，依次加入4滴三氯化铁溶液，1ml5%EDTA溶液（下面手续同样品分析）。

5.结果与讨论

（1）关于活性炭吸附分离　用活性炭吸附分离金，是目前广泛应用的方法，具体步骤有所谓静态吸附和动态吸附，而静态吸附中有一次加入活性炭或分数次加入活性炭的，我们用最简单的，试样溶液中一次加入活性炭的方法，用标准检查其回收率，认为可以满足分析要求。结果如表1。

（2）关于TBP萃淋树脂交换分离　TBP反相色层分离金已有不少文献介绍。我们考虑使用TBP萃淋树酯，效果上不会有太

表1

加入金（μg）	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	15.0	20.0	25.0
吸附后测得金（μg）	0.9	2.7	5.0	7.4	9.6	14.6	18.9	24.0



大差别，使用上要方便一些，我们用5—10%的王水上柱，0.1%硫脲洗脱，用20μg金做了淋洗曲线， 曲线如图。从曲线看20ml热的0.1%硫脲溶液即可将金洗脱。用含金更高的500μg的溶液上柱，同样体积的0.1%硫脲溶液洗脱，回收情况良好。

表2

加入金（μg）	2.5	5.0	10.0	12.5	20.0	25.0	50.0	500.0
交换后用TMK测得金（μg）	2.7	4.8	9.4		20.1			
交换后用ICP—光谱测得金（μg）	2.8	5.0	10.0	12.8		26.0	49.3	500.0

根据我们的经验，萃淋树酯使用的次数不少于15次，对金的交换容量不少于3mg／g。但金含量高时（例如0.5mg以上），应适当增加洗脱液的体积。

用TBP萃淋树酯分离时，Sb、Tl与TBP反相色层一样大部与金在一起，用结晶紫萃取比色Sb、Tl，干扰严重，无法测定，应采取其他措施，加以处理。

Sb、Tl对TMK比色测定也有严重影响，直接加铊到待测溶液中，用TMK显色，其影响如表3。

表3

加入铊（μg）	1	2	3	4	5	10
测得相当于金（μg）	0	0.3	0.4	0.7	1.1	1.7

有人采用先用抗坏血酸将金在反相色层柱上还原成单位后，用水洗去铊，再用溴水氧化并溶解金，然后用硫脲洗脱，我们没有进行验证。

锑对TMK比色的干扰，有文献介绍可加脲素消除。我们作了验证，在含200—800μg锑的待测溶液中（0.8%的盐酸溶液）加四滴20%的脲素，在沸水浴上保持5分钟，冷却后，用TMK显色，未发现锑对消光的影响。

（3）分离后的处理　用上述两种方法分离后，用比色测定时，则需将王水溶液转化成盐酸溶液（活性炭分离），或用硝酸破坏硫脲后再用盐酸转化（萃淋树酯分离）。在盐酸转化过程中一般都加入一定量的氯化钾（或钠），以避免三氯化金的还原和分解，而且要在水浴上蒸发，我们试验证实，若在较高的温度下转化，则结果极不稳定。

（4）关于结晶紫萃取比色　结晶紫与$AuCl_4$的络合物用苯

萃取后具有较高的灵敏度，我们用0.5—10μg金绘制标准曲线（6ml苯萃取）用1cm比色皿比色，线性良好。

在显色萃取前一般加入双氧水3—4滴，以保证金为三价，但由于双氧水会破坏结晶紫，所以要放置一定时间待双氧水分解后，再进行萃取，我们的经验以放置20分钟左右为宜。

萃取后应立即将有机相与水相分开，否则会影响有机相中的络合物的稳定性，若及时分开，则络合物可稳定2小时左右。

（5）关于TMK水相比色测定 由于TMK是憎水性的有机试剂，在水相显色时一般要加入大量酒精（40—50%），我们试验用胶束增溶剂N—氯代十六烷吡啶代替酒精，效果良好。

一般的TMK酒精溶液稳定时间在三天内，多数文献介绍应现用现配。把N—氯代十六烷吡啶配到TMK的显色溶液中（浓度为5%），可使试剂稳定时间较长。

在25ml体积中，加2ml含5%N—氯代十六烷吡啶—0.02% TMK的酒精溶液显色。不再加入酒精。1—30μg金的消光呈线性关系。

TMK与金显色后的溶液在光照下极不稳定，需在暗处放置（我们把比色管放置于自制的避光的架子上），在同样避光的情况下，采用N—氯代十六烷吡啶比在酒精溶液中稳定时间较长。

使用40—50%酒精溶液显色，显色液易使比色皿沾污发红色，不易洗去，用N—氯代十六烷吡啶，显色液不易沾污比色皿。

选自《三所内部资料》（1981）

岩矿地质试样中痕量金的测定

胡忠仁

（湖南冶金地质研究所）

关于痕量金的测定，国内近年来有一些报道，并各有其长，但在方法的稳定性、灵敏度、检测范围、回收率以及大批量生产的实际运用价值等方面都还不尽理想。本文采用一种只用极少量粒状活性炭（0.1g）装入短颈漏斗形成一种柱状动态吸附分离的办法，不但吸附效果好，且铁等杂质离子的吸附相应地减少，使灼烧后其灰分也少，使萃取前溶液清亮，无需过滤，体积不会超过所需的萃取比，同时此法装柱简单易行，富集分离简便可靠，适用于大批量生产中痕量金的测定工作。

1.试剂

pH＝3.8的缓冲溶液：将200ml冰乙酸加入200ml蒸馏水中并与15ml氨水混合；

混合掩蔽剂：将40%的柠檬酸水溶液与30%的六次甲基四胺溶液及10%EDTA溶液等体积混合；

硫代米蚩酮（TMK）：

（1）0.05%TMK乙醇贮备溶液：称取50mgTMK加入无水乙醇100ml溶解摇匀（放入棕色瓶中盖紧再用黑布包裹放置阴凉暗处）；

（2）0.005%TMK乙醇显色液，将上述TMK贮备液用无水乙醇稀释10倍即可（现用现配）；

粒状活性炭：化学纯（24—48目＞90%），须经处理，方法

见后；

金标准溶液：

（1）1ml＝100μg的金标准液；准确称取0.1000g高纯金溶于5ml王水中，加入20%氯化钠5滴在水浴上蒸干，加1ml浓盐酸赶亚硝酸，蒸干后再沿坩埚内壁加数滴浓盐酸，反复二次赶尽NO_2^-，用10%盐酸溶解移入1000ml量瓶中用10%盐酸稀至刻度摇匀备用，此液1ml即为100μg的金；

（2）1ml＝10μg的金标准溶液；将金标准溶液（1）用10%盐酸稀释10倍而成；

（3）1ml＝1μg金的标准溶液：取金标准溶液（2）用蒸馏水稀释10倍即可（由于此液中金的浓度和酸度都小，pH约为1—1.5之间，只能保持1—2天，所以要现用现配）。

2.试样的焙烧溶解及金的提取

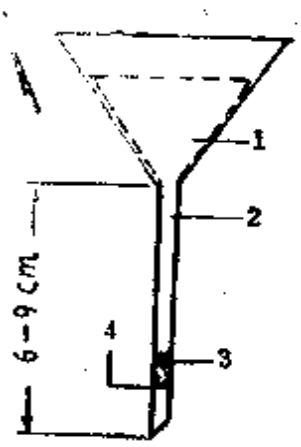
试样需经焙烧，并加氟盐助溶。试验表明，若试样不焙烧或不加氟盐，其结果一般都明显偏低、有的则发生干扰、出现发色不正等异常现象。

本法试样的溶解采用100ml王水（1＋1）并加氟化氢铵冷溶过夜提取金。过夜后需要进行一次充分摇动，使不断溶出之金离子在100ml王水中呈均匀状，否则结果偏低，稍加澄清后取部分清液稀至15—20%的王水浓度后接富集分离，此溶样法去沉淀不占体积、酸不易挥发，分取的清液有代表性，同时省去了一些方法中的抽滤等步骤，确保了金的提取。

3.漏斗活性炭柱动态富集分离的效果

目前看来活性炭对金的吸附仍为最好，且对其他杂质离子吸附较弱，但一般的静、动态吸附法活性炭用量较多，而活性炭的用量越多则越难于灼烧灰化完全，吸附的杂质也大大增加，有的甚至引起待萃取的水相混浊，需进行过滤等。半动态式的吸附需不时摇动，一批几十个样不但感到费劲而且其效果亦不尽理想。

本文采用一种漏斗颈装柱的动态吸附办法（即用通常的短颈漏斗装入仅有0.07g的粒状活性炭）在一定的流速下达到了用量既少而效果又好的目的，其装制要求见右图所示。



短颈漏斗粒状活性炭装柱示意图

1—滤纸；2—内径要求0.5—0.6cm；3—0.1g粒状活性炭形成的约1cm的柱高；4—滤纸球

（1）装柱方法　用常见的短颈漏斗，先用滤纸片做垫底，在漏斗中有水的情况下放入0.1g左右的粒状活性炭，让其自然沉积于滤纸球上形成约1cm柱高，将浮在漏斗中水面的悬浮物冲洗去，用银针控制流速为2—3ml／分（约每秒钟1滴）即成。

（2）活性炭的处理　所用之粒状活性炭为北京光华木材厂生产，化学纯（24—48目＞90%）。未经处理的活性炭装柱后，当王水通过时不断产生气泡，由于气泡的升力阻塞着溶液下流使流速减慢甚至完全停止，所以使用前处理并可将其中的硅、铁等杂质除去。处理方法是用20%的王水加5%的氟盐浸泡2—3天，过滤后用水洗净即可。

（3）各种条件对金吸附富集回收的影响　从试验情况来看，流速2—3ml／分（即每秒钟1滴）为宜。流速太慢吸附时间拉得长，流速太快吸附效果差；王水浓度以10—20%为宜，浓度太大吸附效果也变差，按此浓度稀释易掌握；温度从5—50℃对吸附均未见影响。

另外，据资料介绍：王耀震等认为金是以$[AuCl_4]^-$（$pK=21.3$）被活性炭吸附的，故溶液中应有足够的Cl^-。而另有资料说：在265°C时$AuCl_3$可能升华。因此，本人在试验中除用热盐

酸洗去被吸附的杂质离子保护金的吸附外，还对 $〔AuCl_4〕^-$ 在吸附后的灼烧过程中的影响做了试验，均未见金的明显损失，但用稀盐酸洗后再用蒸馏水洗涤吸附柱两次，金的回收率却有所变低。所以用热盐酸洗涤完后不要再用水去洗了，应立即提取出置马弗炉中灼烧灰化，以免引起金的损失。

（4）粒状活性炭用量下限和金的分级富集回收　按照以上最佳吸附条件进行富集分离，仅用0.07g粒状活性炭装柱，就可完全回收5μg以下的金。

4.金的测定

在pH3.2—3.8的弱酸性水溶液中用异戊醇萃取，用硫代米蚩酮作显色剂测定金。

此外，本法用1%的盐酸作浸取液，并加入混合掩蔽剂、缓冲液以及少量的尿素等，这对 $〔AuCl_4〕^-$ 的浸取，pH的调整，萃取比的控制和消除残留的 NO_2^- 等的影响，以及进一步避免 Ag、Hg^{2+}、Sb^{5+} 等离子的干扰，保持显色后的稳定等都是有利的。在此条件下金与TMK生成的红色络合物4小时内颜色无变化，8小时内变化甚微，若气温在14℃以下，则24小时内都无明显变化。

标准色阶的配制：在10ml比色管中分别加入含有0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、1.40、1.60、1.80、2.00、2.20、2.60、3.00μg金的标准溶液，加入20%氯化钠2滴，然后用1%盐酸均补足至3ml，除不加尿素外，下面的操作同试样（即用1%盐酸浸取以后）的操作步骤。

5.亚硝酸根（NO_2^-）的影响及干扰元素试验

（1）NO_2^- 的存在使结果明显偏低，而硝酸根 NO_3^- 并无影响。因此，在分析操作中需严格掌握这一步，赶尽 NO_2^-，不使 NO_2^- 随同 $〔AuCl_4〕^-$ 进入待测水相中。

（2）干扰元素试验：在显色前根据一般试样常见元素及富

集分离时0.1g活性炭可能吸附杂质的量做了铁、铝、钙、镁、砷、汞、锑、铅、锌、铜、铋、锰、钨、钼、铊及铂、钯等20余个元素的干扰试验。除Hg、Tl、Mo、Bi、Sb外一般无明显干扰。后又将上述有干扰之元素取不等量从溶样起始加入进行干扰试验，结果表明，矿样中Hg5mg、Tl800μg、Mo2mg、Bi2mg Sb5mg以下均不干扰测定，同时试样经过焙烧，易气化的Hg、S、As等元素及有机物等绝大部分已挥发除去。

铊的干扰在许多方法中是一难题，但此法中铊的允许量较大，本人认为是与$TlCl_3$被吸附后灼烧时能挥发有关。Mo、Bi等的允许量对一般的试样来说也是可以的。但如果极个别锑(Sb)含量较高的样品或锑矿中需做痕量金，目前看来，只有用火法富集分离后再按本法进行测定，但如果用铅试金法还需扣除等量试剂（主要是PbO的）空白后再计算其金的含量，采用其他如掩蔽等办法，本人也做过一些试验，干扰均不能完全消除，都得不到满意的结果。另外，试样中W^{6+}、Mo^{6+}、V^{5+}较高时与TMK产生较深的黄色，但无明显干扰，而较多的Hg^{2+}、Sb^{5+}及NO_2^-等的存在会把TMK氧化呈绿色或与TMK络合形成不正常颜色，引起严重干扰。

6.分析步骤

称取具200目试样10—20g于50ml瓷坩埚中（靠内壁放，中间尽量空着）放入马弗炉(炉门留空隙2—3cm）由低温升至700℃并保持1小时（如试样含砷高则需在450℃保持半小时后再继续升温），取出冷却，转入200ml三角瓶中，加氟化氢铵3g，加王水(1+1) 100ml（如NH_4HF_2吸水结块，则可用它的冷水饱和液10ml和王水（1+1）90ml，充分摇动后加盖冷溶过夜，第二天首先将其再充分摇动一次，稍澄清后（约需半小时，利用此时间做好吸附柱），分取清液40或50ml入三角瓶或烧杯中，加蒸馏水100ml，在上有滤纸下有粒状活性炭吸附柱的短颈漏斗上进行过滤。

样品分析结果对照表

样品来源			本法情况			
单位	号	原结果 (g/t)	取样量 (g)	取清液 (%)	结果(1) (g/t)	结果(2) (g/t)
湖南冶金研究所	水86—87	0.70	10	25	0.70	0.72
	水74—75	0.80	10	25	0.88	0.89
湖南省地质局	42661	0.05	20	50	0.05	0.06
	42664	0.15	20	50	0.15	0.16
	42679	0.25	20	50	0.20	0.22
	42682	0.35	20	50	0.33	0.30
	42683	0.45	10	25	0.43	0.45
	42674	0.75	10	25	0.72	0.75
	42684	1.70	10	10	1.90	1.90
	42673	1.80	10	10	2.10	2.00

富集、分离（流速为每秒钟1滴），吸附完毕用5%的热盐酸洗容器及滤纸2次，将滤纸弃去再洗吸附柱5次，放入一小片滤纸作上垫，用玻棒将柱内活性炭捅入25ml瓷坩埚中，置马弗炉中(炉门留空隙）从低温升起灰化后升至800℃并保持30分钟，取出稍冷移至水浴上，先加浓盐酸约1.5ml，随后加浓硝酸0.5ml，待灰分物溶解后加20%NaCl 3滴，蒸干，用数滴浓盐酸从坩埚内壁四周向下赶 NO_3^-，并反复2次赶尽 NO_2^-，蒸干，移下稍冷加入1%盐酸3ml浸取，并稍加摇动使 $[AuCl_4]^-$ 全部浸下，随后加入混合掩蔽剂2ml和20%脲素3—5滴，加pH3.8缓冲液2ml，将其

全部小心倒入10ml比色管中，准确加入异戊醇1ml，加0.005％的硫代米蚩酮0.5ml，盖紧充分摇动半分钟（约80次，待分层后约10分钟在萤光屏上与标准色阶比较测定其金的含量。

$$Au\ g/t = \frac{C}{G \times \frac{X}{100}}$$

C——相当于标准色阶的金量（μg）

G——所取试样的克数；

X——分取清液的毫升数；

100——冷溶时加入王水的总体积毫升数；

附：如急待报结果需赶时间，可将经焙烧的试样加浓王水40—50ml及氯盐3g，控温在120℃以内热溶微沸半小时，并不断摇动，溶好后加水稀至100ml。也可先加王水（1＋1）100ml和氯盐3g加盖热溶后不再稀释。其他均按上述的操作步骤进行。

7.样品分析结果对照见表。

选自《理化检验》化学分册　第四期（1983）

BRIJ35—TMK分光光度法测定微量金

陈金海

（福建地矿局闽东南地质大队实验室）

表面活性剂具有胶束增溶（敏）作用，在水相分光光度法中，能有效地提高反应的灵敏度，在岩矿分析上的应用与日俱增。经试验，我们拟定了在醋酸—醋酸铵介质中，以TMK为显色剂，用非离子型表面活性剂BRIJ35为胶束增溶剂，分光光度法在水相中直接测定金的方法。本法灵敏度较高，摩尔吸光系数为1.3×10^5，干扰元素较少。配合物稳定性好，在确定条件下，至少可稳定6小时，适用于0.00x—100g／t金的测定。

1.仪器和主要试剂

（1）72型比色计

（2）金标准液　储备液为100μgAu／ml的30%王水溶液。使用时在水浴上蒸至恰干，用4%盐酸配制成每毫升分别为5、1、0.5μg金的工作液。

（3）掩蔽缓冲混合溶液（A）15%EDTA，40%柠檬酸三铵，30%六次甲四胺等体积混合。（B），1：1冰醋酸400ml与15ml浓氨水混合。使用时，将（A）（B）两液等体积混合。

（4）月桂醇聚氧乙烯（23）醚（BRIJ35）10%水溶液（该试剂上海市医药公司有售）。

（5）硫代米蚩酮（TMK）0.02%，0.004%，0.0004%的乙醇溶液。0.02gTMK溶于5ml丙酮中，加入0.5g无水乙酸钠、80ml无水乙醇和15ml冰乙酸，保存于棕色瓶中，使用时以无水乙醇稀释至所需浓度。

2.实验结果和讨论

（1）吸收光谱　金－TMK－BRIJ35配合物的最大吸收在550nm，其吸光值较不加BRIJ35者增加约一倍，摩尔吸光系数为1.3×10^5。金的浓度在0—25μg／ml范围内符合比尔定律。

（2）显色条件　试验表明，pH2.5时，吸光值最大，但由于TMK在pH<3时易被氧化成绿色，故选用显色酸度pH3.5。

掩蔽缓冲混合溶液用量4—10ml，吸光值一致，选用加入5ml。

TMK用量视金含量而定：金0—1.5μg，加入0.0004%TMK 1ml，色阶清楚可辨；金0—2.5μg，加入0.004%TMK0.5ml；金2.5—25μg，加入0.02%TMK1.5ml。

对10μg金，加入10%BRIJ35溶液0.15—3ml，吸光值不变，选用1ml。在非强阳光直射下加入TMK搅匀放置10—40分钟后再加BRIJ35，其吸光值一致，如BRIJ35先于TMK加入，其色调略呈土红色而非清晰的紫红色。

（3）显色温度及配合物的稳定性　实验表明，显色时保持温度在25—40℃，吸光值一致，且稳定至少6小时不变，

（4）共存离子干扰　实验表明，溶液中共存离子不经分离，至少可允许2mg铜，1mg银、锡、铅、锌、钙、镁、铝，0.5mg铋，200μg镍、钨、钼，100μg铁、砷（Ⅲ）、锰（Ⅱ）、钴、钛、钒、锑（Ⅲ）不干扰测定。20mg的氟、溴，40mg的NO_3^-、SO_4^{2-}，100mg的Cl^-、PO_4^{3-}也对测定无影响。铬（Ⅵ）、I^-使颜色消退减弱，大量的铁，微克量的铂、钯、铑（Ⅲ）有正干扰，经活性炭分离并在700℃灼烧予以消除。

3.矿样分析

称取20g矿样，按常规经灼烧、王水分解、活性炭吸附后，将活性炭饼移入25ml瓷坩埚中，灰化后在700℃灼烧半小时，取出冷却，加少许氯化钾，加王水0.5ml，在水浴上加热溶解，蒸

发至刚干，加2ml 4%盐酸，加热片刻，过滤于25ml比色管中，用3ml 4%盐酸分三次洗涤。加掩蔽缓冲混合溶液5ml，以下同标准系列操作。

标准系列 视样品中金含量高低，选用下列三条曲线中之一进行测定。

（1）金含量ppb级（化探样品） 取标准金0，0.025，0.10，0.15……1.50μg于25ml比色管中，用4%盐酸补至5ml，加掩蔽缓冲混合溶液5ml，20%尿素溶液1ml，摇匀。在30℃水浴中恒温10分钟（或在25—40℃室温下操作），加1ml 0.0004%TMK，摇匀，加10%BRIJ35溶液1ml，摇匀，加2滴乙醇使泡沫消失，目视比色。

（2）一般普查样 金标准系列为0，0.2，0.4，…… 2.4μg，TMK改用0.004%溶液0.5ml。其余同1。

（3）矿区样 金标准系列为0，2.5，5，7.5……25μg，TMK改用0.02%溶液1.5ml。在波长550nm处，以试剂空白为参比，测量吸光值。

选自《地质实验室》第一期（1986）

催化比色法测定地质试样中痕量金

张肇宏　李自荣　甘尉棠　刘六战

（河北省地矿局岩矿测试中心）（南开大学化学系）

本文采用活性炭富集—催化比色法测定，在国产72型分光光度计上获得测定金的检出限为2毫微克，取10g样品可测定0.3—500ppb的金。测定xppb金的变动系数为9.70%。因而，为测定地质试样中的痕量金提供了一个新的分析方法。本法分析效率20—40件／人、天。

实验部分

（一）主要试剂和仪器

1.仪器

（1）72型分光光度计，3cm液槽。

（2）恒温电热水浴锅，恒温范围37—100℃，上海医疗器械三厂造。

（3）水浴锅，52×40×8cm，孔直径3.5cm。

2.主要试剂

（1）金标准溶液　1ml相当于500μg金。称取光谱纯金0.5000g置于50ml烧杯中，加入新配制王水20ml，氯化钾0.5g，加热溶解，低温蒸发缩小体积，移入1000ml容量瓶中，加盐酸165ml，用饱和氯水稀至刻度，摇匀。分取此液制成1ml相当于20μg金的10%王水溶液。

每毫升相当于0.1μg和0.01μg金的工作液，现用现配。

（2）0.03M硝酸亚汞　（分析纯，北京金星化工厂）。

称取4.21g硝酸亚汞于500ml棕色容量瓶中，加水 200ml 及优级纯硝酸5ml，摇动溶解后水稀释至刻度，摇匀。避光暗处 保存。

（3）0.008M硫酸铈铵　（分析纯，北京化工厂）。

称取硫酸铈铵2.67g于500ml容量瓶中，加水约200ml及1：1硫酸166.7ml，摇动，待冷却后加氯化钠41.2mg，水稀至刻 度，摇匀。此液为6N硫酸溶液，每毫升含氯根50μg。标准50μg金的消光值在0.9左右，否则可调解硫酸铈铵的浓度。

（4）硫酸　12N，优级纯硫酸配制。

（5）硫酸钾　10%水溶液。

（6）粉状活性炭　（化学纯，北京市医药公司分装）。取 1kg于塑料桶中，以3000ml 2%氟化氢铵浸泡数天，以2%盐酸 洗数次，再用水洗数次，抽滤，空气风干备用。

（7）定量纸浆　取定量滤纸以水浸泡揉碎成浆状。

（8）二次蒸馏水　上述试剂配制均用二次蒸馏水。

（二）条件试验

本法是用光度法，从铈（Ⅳ）的黄色溶液褪色的速率来研究铈（Ⅳ）氧化亚汞离子的动力学方法。在实验中我们发现氯根对此反应影响很大，极微量氯根的引入使反应速度剧减。而在一般实验条件下，试剂均含氯根，在操作中无论多么仔细都会由于污染而引入微量氯根，且引入的量又不一致。这就造成了消光值的不稳定。另外，原文献用硝酸赶氯根，而金的硝酸络合物在水溶液中不够稳定。我们采用硫酸定时水浴赶氯根，使金保持最大催化活性，而在反应之前又引入定量氯根使反应保持稳定。

我们试验了该催化体系的各种试剂用量、温度的影响、共存离子的影响以及稳定性等，找出了最适宜的反应条件。

1.硫酸浓度试验

取0.1μg金于25ml瓷坩埚中，加10%硫酸钾4滴，水浴蒸干，加不同量的12N硫酸及王水0.5ml，沸水浴上加热半小时，取下，冲入预先加0.01M硫酸铈铵2ml的25ml比色管中，水稀至10ml，摇匀，37℃水浴中恒温15分钟，加0.03M硝酸亚汞2ml，固定时间法测其消光值。硫酸浓度为0.1N、0.25N、0.5N、1N、2N、3N及4N，以消光值的负数与硫酸浓度作图（图1）。

从图1可以看出，硫酸浓度在0.1—1N时，反应速度随硫酸浓度增加而增加，1—4N时反应速度近于恒定。我们选用1N硫酸浓度。

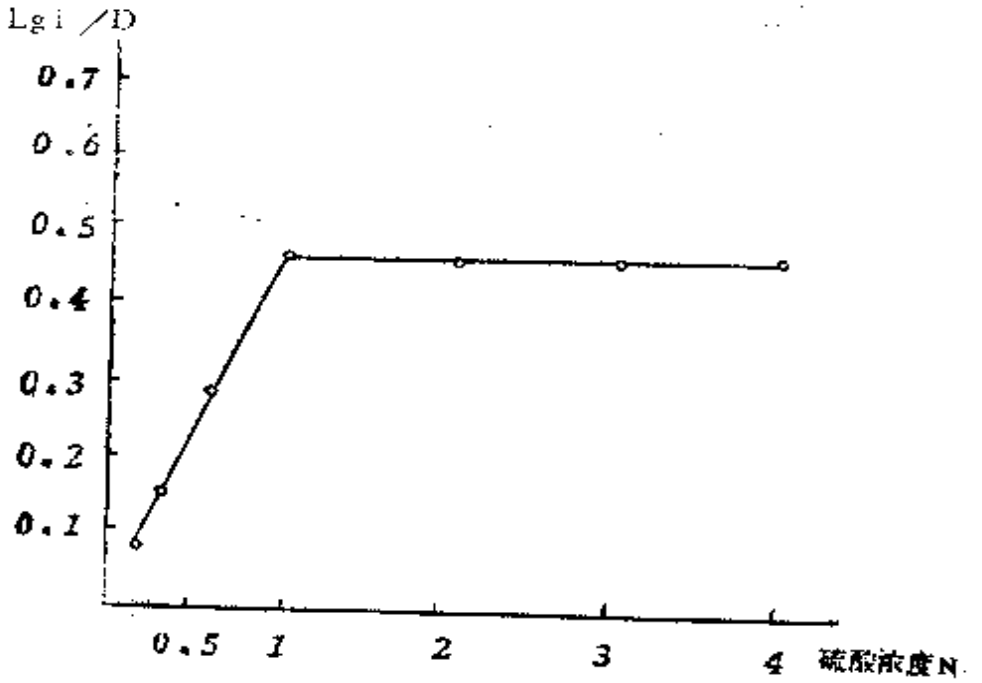


图1 硫酸浓度对催化速度的影响

2.硝酸浓度试验

取金0.05μg，硫酸浓度用1N，按（二）1的手续。硝酸浓度为0.025N、0.050N、0.075N、0.125N、0.250N及0.325N。以消光值的负对数与硝酸浓度作图（图2）。

从图2可看出，硝酸浓度在0.025N—0.325N范围内对反应速度没影响。我们选用硝酸浓度为0.027N。

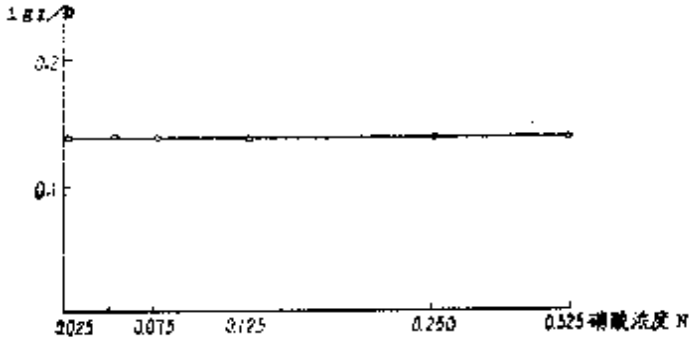


图2　硝酸浓度对催化速度的影响

3.硝酸亚汞浓度试验

取金0.05μg，硫酸浓度1N，硝酸浓度采用0.027N，按(二)1的手续，在比色的12ml体积中，硝酸亚汞的浓度为0.00125N、0.00250N、0.00375N、0.0050N、0.00625N、0.0075N。以消光值的负对数与硝酸亚汞浓度作图（图3)。

从图3可以看出，在0.00125—0.0075N范围内催化速度随硝酸亚汞用量的增加而急剧增加，当硝酸亚汞浓度过高时，将出现硫酸亚汞沉淀而影响比色测定。我们选用硝酸亚汞的浓度为0.0050N。

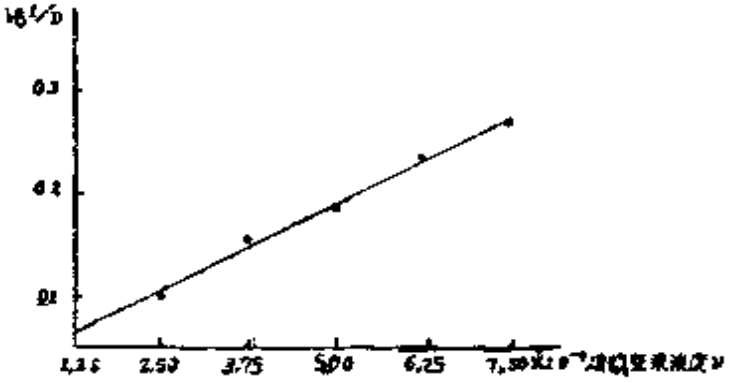


图3　硝酸亚汞浓度对催化速度的影响

4.水浴温度试验

取0.05μg金数个，按（二）1的手续，各在不同的温度下

——20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃恒温15分钟，然后用固定时间去测其消光值。用消光值的负对数与温度作图（图4）。

从图4可以看出，在20℃—50℃范围内催化反应速度随温度而增加，大约每升高1℃增长5%；在温度大于50℃时，明显减退。我们采用的恒温器最低恒温度为37℃，故本试验的温度均采用37℃。

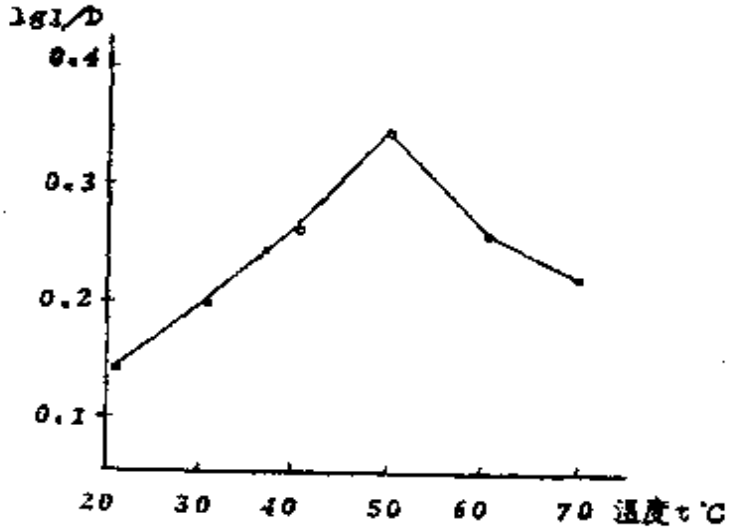


图4　温度对催化速度的影响

5.硫酸介质中金（Ⅱ）稳定性试验

取0.05μg金数个，按（二）1的手续，硫酸浓度为1.2N，将含金（Ⅱ）的硫酸溶液10ml，分别放置0、1、2、3、4、5、8、12及24小时，再于37℃水浴中恒温15分钟，催化比色固定时间法测定，将消光值的负对数与时间作图（图5）。

从图5可以看出，经处理后的金（Ⅱ）硫酸溶液，金（Ⅱ）在24小时内催化活性不变。

6.水浴时间试验

本法的关键在于既要赶除氯根，又要使金保持最大催化活性。我们采用在高温电热板上煮沸的水浴上，以水蒸汽浴赶氯根。

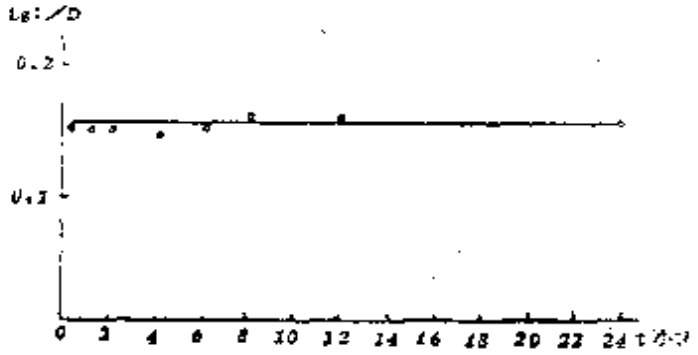


图5　金（Ⅲ）稳定性试验

取0.06μg金数个，各加10%硫酸钾4滴水浴蒸干，加12N硫酸1ml及王水0.5ml，于水浴上蒸不同的时间——10′、15′、20′、25′、30′、35′、40′、45′、50′、55′、60′、75′、90′、105′、120′、135′，取下按（二）1手续，固定时间法测其消光值。以消光值的负对数与时间作图（图6）。

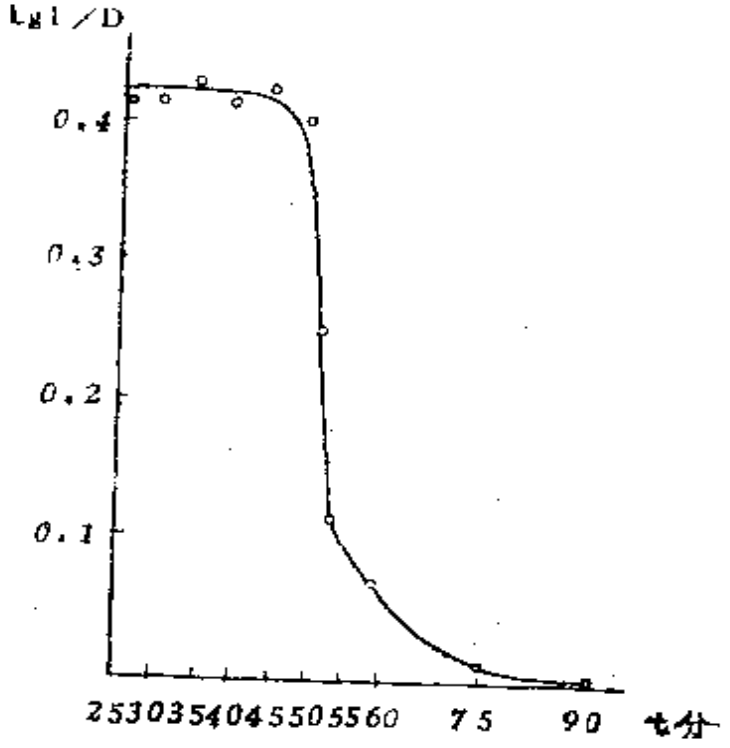


图6　水浴时间试验

水浴10′、15′和20′的氯根未“赶尽”，加硝酸亚汞后出现白色沉淀（氯化亚汞）；90′、105′、120′及135′的消光值与空白同，说明金已失去催化活性（或被还原或成为其他形式）。

从图6可以看出，25′—45′水浴范围内，氯根可“赶尽”，且金又保持稳定的催化活性；45′—90′范围内，金的催化活性急剧减小。我们在试验中均采用水浴时间30分钟。

另外，我们将水浴30分钟后的溶液，用离子选择性电极银电极格氏作图法测定氯根，结果低于检出限3.5μg。

7.氯根干扰试验

为了弄清氯根对催化反应的影响情况，取0.05μg金若干个，按（二）1手续处理，硫酸浓度1.2N，最后加入不同量的氯根（用氯化钠配制）；0、2、4……250μg。各种试剂本身带入的氯根，按试剂标签计算，大约每个样为6μg，按固定时间法测其消光值作图（图7）。

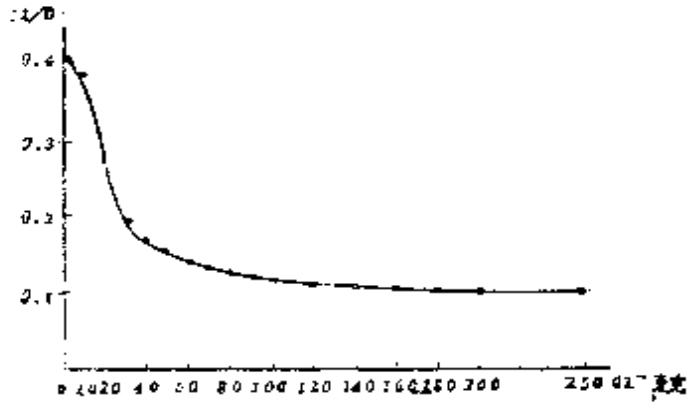


图7 氯根干扰试验

从图7可以看出，氯根的增加使催化反应速度激减，至约100μg之后渐趋平缓，但大于250μg出现白色沉淀。这表明，100μg之前，氯根含量变化对消光值影响很大，而微量氯根的量又难以控制。为了解决这一问题，我们在比色溶液中预先引入100μg氯

根。这样反应灵敏度虽然有所下降，但稳定性提高了。即使微量氯根再引入，对消光值影响也很小。

8.共存离子试验

取金0.05μg若干个，分别加入不同种共存离子，按（二）1条件进行测定，得出各离子的允许量（表1）。

表1　　在比色溶液中共存离子允许量

离　子	允许量（μg）	离　子	允许量（μg）
K^{+1}	20000	Bi^{+3}	100
Na^{+1}	20000	Fe^{+3}	150
Mg^{+2}	2000	Ti^{+4}	100
Ca^{+2}	1000	Sb^{+3}	40
Cu^{+2}	500	Hg^{+2}	2.5
Pb^{+2}	360	Pt^{+4}	1
Zn^{+2}	500	Pd^{+2}	1
Mn^{+2}	300	Rh^{+3}	0.25
Cd^{+2}	500	Ir^{+4}	0.25
Al^{+3}	250	Mo^{+6}	500
Ag^{+1}	250	W^{+6}	50

在共存离子中，Rh^{+3}、Ir^{+4}、Fe^{+3}、Mn^{+2}等起正催化作用。Ti^{+4}、Hg^{+2}起负催化作用。铁是常见元素，一个含Fe6.64%样品，经活性炭富集后，残渣中铁少于38μg。银量高时产生沉淀。

9.最适宜的反映条件和测定范围

综合上述实验选择出本法最适宜测定微量金的条件是：硫酸

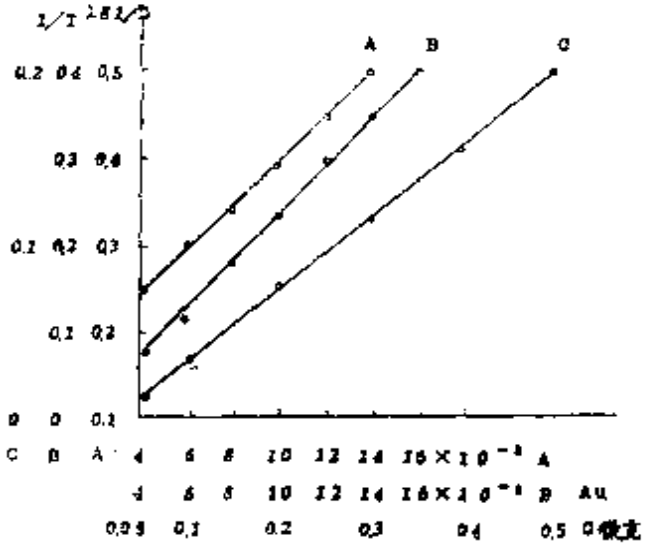


图8 金标准曲线

曲线A：0.04—0.14μg金，Ce^{+4}1.2×10 $^{-3}$M，固定时间10分钟，37°C。
曲线B：0.004—0.016μg，Ce^{+4}1.3×10^{-3}M，固定时间45分钟，37°C。
曲线C：0.05—0.5μg金，Ce^{+4}1.3×10^{-3}M，固定浓度法，27.5°C。

1 M，硝酸亚汞5×10^{-3}M，硫酸铈铵1.3×10^{-3}M（含氯根 100 μg）、温度37℃、硝酸2.7×10^{-2}M，金的含量在0.04—0.14 μg及0.004—0.016μg／12ml范围是线性的（固定时间法）。

金含量在0.05—0.5μg／12ml范围内是线性的（固定浓度法）(图8)。

（三）试样的分解和富集

1.试样的分解

一般的硅酸盐岩、碳酸盐岩及水系沉积物等试样，可直接用1：1王水溶解。对含硫不高的试样，先用少量1：1逆王水分次加入分解试样，待剧烈作用后，再补加1：1王水溶矿。对含碳和高含量硫的试样，应置方瓷舟中升温至600℃焙烧1小时除去，冷后再用王水溶矿。对炭质云母石英岩，焙烧后用氢氟酸—王水溶解。

金厂峪围岩不焙烧直接王水溶矿，酸不溶残渣中残存金为1

—5.6%。

2.微量金的富集

采用活性碳吸附柱动态吸附。每个吸附柱用干基纸浆约1.5g，活性炭0.1g。该法对金富集的效果和速度都是很好的。

3.回收试验

取标准金10、50及100毫微克若干份，按试样分析手续操作，从富集分离到比色测定，其回收情况见表2。

表2　　标　准　回　收　情　况

加入金量（毫微克）	平均回收金量（毫微克）	次　数	标准偏差	变动系数（%）
10	10.17	10	1.22	12.00
50	52.00	20	6.00	11.54
100	100.39	9	5.57	5.55

4.空白试验

微量金的测定要考虑空白。空白的来源有二：其一是所用试剂引入。这种空白值比较低也相当稳定，当启用新试剂（如活性炭）或一批新制纸浆时，要做空白富集试验，若发现空白过高时应及时寻找原因。目前我们使用的试剂，空白约为0.x—1.x毫微克。其二是由于器皿沾污引起的。这就要用王水洗净器皿，由于高量金用过的器皿洗净很麻烦，所以痕量金分析应专用一套器皿。

（四）试样的代表性

试样分析金数据的准确性，主要决定于样品的均匀性和分析误差。如果一个分析方法的精密度和准确度都很好，其测定限也

能满足区域地球化学探矿的要求，那末，样品的均匀性就是一个主要的因素。

自然界中，金矿物有20多种，但多呈金属状态的自然金存在，且形成不均匀的分布，不同岩性的试样金的颗粒大小不同。矿样破碎到－200目，有的试样均匀度好，甚至称1g试样也有代表性；而较多的试样均匀度仍不理想。尤其对痕量金分析，取样中金颗粒的多寡都会使结果有很大的波动。为使分析结果有较好的精度，根据不同矿区和产地适当地增加取样量是必要的。另外，改革加工技术（破碎和过筛等），使试样加工到－325目或更细，也就是使金颗粒进一步变细，使试样有较好的代表性。如果增大取样量和减小粒度都有困难。那就将金含量较高的试样分析几次，用t检验，消除端值（单独报出）后，取平均值报出结果。

1.取样代表性试验

以金厂峪金矿的围岩样品，用10g取样试验其代表性。取过200目筛试样10g共10份，按本法矿石分析手续操作，测得结果见表3。

表3　　10g 取 样 试 验

试样重	分析结果（g/t）	n	$\bar{x}$	s	变动系数%
10g	0.0055　0.0030 0.0026　0.0025 0.012　0.0023 0.0024　0.0023 0.0021　0.0047	10	0.0039	0.003	78.12

从表3可知，该样虽过200目筛，但10g取样的代表性仍不理

想，最高值和最低值相差6倍。按t检验法，0.012g／t一值可剔除（单报）。（置信水平为95%）。

2.金厂峪围岩不同取样量试验

取金厂峪围岩组合样，按10g、20g、30g、40g取样若干份，以本法矿石分析手续操作，结果见表4。

表4　　不同取样量试验

样重（g）	分析结果（g／t）	n	$\bar{X}$	s	变动系数%
10	0.0040　0.0054 0.0026　0.0016 0.0024　0.0018 0.0054	7	0.0032	0.0017	51.92
20	0.0043　0.0026 0.0024　0.0038 0.0028	5	0.0032	0.00083	25.82
30	0.0036　0.0032 0.0038　0.0036 0.0029　0.0023	6	0.0032	0.00056	17.57
40	0.0034　0.0038 0.0032　0.0036 0.0032	5	0.0034	0.00026	7.78

从表4可以看出取样量对精度的影响。由于测定次数有限，此数据只能说明一种趋向，即增大取样可提高分析的精度。

试 样 分 析

（一）分析手续

称取20g样品于400ml烧杯中（取10g样品时用250ml烧杯），水湿润后加1：1王水100ml，于电热板上温热恰沸1小时，取下加水至200ml左右，加0.2%聚环氧乙烷数滴，使可溶性硅酸聚集，抽气过滤，（活性炭吸附柱及布氏漏斗预先准备好），用2%王水洗烧杯和漏斗3—4次，取下布氏漏斗，先后用0.5%氟化氢铵热溶液、2%盐酸溶液和温水洗吸附柱各4—5次，取下活性炭纸饼放入25ml瓷坩埚中，于马弗炉或高温电炉上灰化，在马弗炉中580℃灼烧至无黑色炭粒为止。取出加王水3ml左右加热溶解残渣，并冲入10ml离心试管，稀至刻度，摇匀后放入离心机以1500转/分离心分离2—5分钟。取5ml清液于25ml带釉瓷坩埚中，加入10%硫酸钾4滴，水浴蒸干。下同标准曲线绘制的手续。水浴时和标准用同一水浴锅。

标准曲线的绘制，根据分取相当10g试样的富集溶液及测定0.00xg／t金的结果，标准金取0.005—0.14mg范围内较为合适（即把图8中1、2两条曲线合成一线），用固定时间法进行测定。此标准曲线在0.03μg处稍向上弯。

取标准金0、0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14μg于25ml瓷坩埚中，加10%硫酸钾4滴，水浴蒸干。取下加1.2N硫酸1ml，王水0.5ml，置沸水浴上汽蒸30分钟，取下，冲入25ml比色管中（管内预先加入含50μg／ml氯根的0.008M硫酸铈铵2ml），稀至10ml，摇匀，37℃恒温水浴15分钟后开始测定。用固定时间法，以标准金最高一点之消光值达0.3时确定反应的时间（一般用10分钟即加入硝酸亚汞2ml时计时，摇匀放入恒温水槽，9分钟时取出，倒入3cm液槽，第10分钟恰读出消

光值）。波长420毫微米。

以金标准的消光值的负对数与微克数作曲线图，试样消光值也换成负对数从图中查出微克数换算成g／t。

（二）样品分析结果（表5）

表5　　不同方法数据对照（Aug／t）

样　号	河北化学光谱	河南化学光谱	中子活化	本　法
金围001		0.0044		0.0047
002		0.011		0.011
003		0.0030		0.0031
004	0.0026	0.0030		0.0032
005	0.0036	0.0030		0.0035
006	0.0028	0.0020		0.0022
007	0.0013	0.0011		0.0011
008	0.0006	0.0005		0.0007
009	0.0010	0.0006		0.0009
010	0.0024	0.0039		0.0032
石英岩	0.0042	0.0042	0.0041	0.0041
花岗岩			0.0005	0.0004
碳酸盐岩			0.0005	0.0005

讨　论

1.铈（Ⅳ）对亚汞离子的氧化反应，在室温下没有催化剂时实际上几乎不进行。催化剂金（Ⅲ）起了电子传递的作用。此反应步骤可写成下式：

$$Au(Ⅲ)+Hg_2(Ⅰ)\longrightarrow Au(Ⅰ)+2Hg(Ⅱ)$$

$$Au(Ⅰ)+2Ce(Ⅳ)\longrightarrow Au(Ⅲ)+2Ce(Ⅲ)$$

（下转62页）

甲基异丁酮萃取—硫代米蚩酮分光光度法测定矿石中的微量金

余宪恩　李素芬

（地质部沈阳地质矿产研究所）

硫代米蚩酮比色法测定金是一个灵敏方法，我们试验发现，于硝酸介质中用甲基异丁酮萃取金，硫代米蚩酮显色具有更高的灵敏度，测定下限可达0.02μg金，为测定矿石中微量金提供了一个简便、快速的方法。

一、试　剂

1.硫代米蚩酮乙醇溶液，0.005%或0.0033%，贮于棕色瓶中，置于暗处。

2.缓冲溶液　pH4－3　称取136g磷酸二氢钾，溶于1000ml水中，用1:1磷酸调至pH4—3，用时按1:1稀释，并配成含0.2% EDTA溶液。

3.金标准溶液　高纯金用王水溶解，蒸至小体积，配成每毫升含100μg金的10%盐酸贮备液。再稀释成每毫升含0.2和2.0μg金的10%硝酸工作液。

二、实验条件的选择

1.萃取介质的影响　金的萃取操纵一般在盐酸介质中进行，我们试验发现：用甲基异丁酮—硫代米蚩酮萃取显色时，吸光度随盐酸介质中硝酸量的增加而增加。在纯硝酸介质中吸光度更

高，在14—18%硝酸介质中吸光度变化不大。所以选择16%硝酸溶液为萃取介质，在此介质中若含有1—3ml 1:1盐酸也不影响测定结果，但硝酸必须煮沸。试验结果见表1。

表1　　硝酸浓度的影响（5μg金）

25ml	20%盐酸介质中1：1硝酸加入量（ml）				
水相中	0	0.5	1	2	3
吸光度	0.430	0.545	0.640	0.690	0.740

续表

25ml	硝酸加入量（ml）						
水相中	1	2	3	3.5	4	4.5	5
吸光度	0.550	0.610	0.770	0.800	0.820	0.820	0.780

表2　　硫代米蚩酮浓度的影响

0.005%TMK加入量（ml）	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
乙醇补至3ml后TMK浓度 %	0.0008	0.0017	0.0025	0.0033	0.0042	0.0050
吸光度	0.150	0.440	0.740	0.840	0.840	0.840

2.萃取剂用量的影响　4ml甲基异丁酮就是以定量萃取5μg金。

3.硫代米蚩酮的用量及络合物的稳定性　试验表明当硫代米蚩酮浓度达0.0033%后吸光度达最大值，并保持不变（表2）。在室温10℃左右。0.0033%硫代米蚩酮乙醇溶液可稳定一个月，但一定要置于暗处。金和硫代米蚩酮生成的络合物能立即萃取显色完全，色泽可稳定一小时，但必须完全避光。

4.缓冲溶液的影响　磷酸二氢钾—磷酸缓冲溶液具有相当高的缓冲能力，pH值在5—2之间对吸光度影响不大，而且比用乙酸钠—乙酸缓冲溶液时吸光度更高。

5.金—硫代米蚩酮络合物的吸收光谱 金与硫代米蚩酮生成橙红色络合物，在540—550毫微米间呈最大吸收峰，克分子吸光系数为1.5×10^5。

6.其它离子的影响 本法可允许存在100mg钴、镍、铁、锌、铅、铜、钙、镁、钠、钾、铋、镉、钒、镧、铝，10mg锆、锡、碲、砷，1mg铬、铍、锑，0.5mg银、硒、铊、铌、钽、铟、镓、铀、钍，0.1mg锗，0.01mg铂、钯。汞干扰严重，应灼烧除去。我们模拟制成铁矿、铜矿、铅锌矿等溶液，经萃取比色，回收情况较好。

三、矿石中微量金的测定方法

称取10g矿样于瓷皿中，于550—600℃灼烧1小时。移入200ml烧杯中，加入30ml王水，加热溶解1小时。低温蒸发至10 ml以下，加20ml硝酸，蒸至10ml以下。再加10ml硝酸，重复蒸至10ml以下。准确加入10ml硝酸和20—30ml水，加热溶解盐类，连残渣一起移入200ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，放置过夜。吸取10ml上层清液于100ml烧杯中，准确加入3.5ml硝酸和1滴过氧化氢，加热煮沸1—2分钟。冷却后移入分液漏斗，稀释至25ml，准确加入5ml甲基异丁酮，振摇150次。分层后放置片刻，放去水相。加入10ml缓冲溶液和3ml0.0033%硫代米蚩酮乙醇溶液，立即振摇100次，分层后放去水相，在暗处放置15分钟后，于547毫微米波长，蔡氏分光光度计1cm比色池比色。

标准曲线：取0—0.5或0—5μg金标准溶液于100ml烧杯，准确加入4ml煮沸过的硝酸和7—8ml水，加1滴40%硝酸铁溶液和1滴过氧化氢，煮沸1—2分钟后，同样操作。

应用本法测得金矿管理样结果符合要求。

选自《全国岩矿分析经验交流会论文集》（1980）

萃取色层分离、硫代米蚩酮萃取分光光度法测定岩石中痕量金

余宪恩　李素芬

（沈阳地质矿产研究所）

随着地球化学找矿的进展，要求测定硅酸盐岩石中痕量的金。目前在分光光度测定金的方法中唯硫代米蚩酮法最为灵敏。在实践中发现，于硝酸介质中用甲基异丁酮（MIBK）萃取，硫代米蚩酮（TMK）显色具有更高的灵敏度，测定下限可达0.02μg金。磷酸三丁酯（TBP）－盐酸体系、聚四氟乙烯作载体的萃取色层法是分离、富集微量金既有效、又简便的方法。亚硫酸钠溶液极易将金从色层柱上淋洗下来，经硝酸煮沸后即可萃取比色。本法将此两操作紧密衔接在一起，能测至硅酸盐矿石中 0.002g/t 以上的金。

（一）主要试剂和装置

1.TMK乙醇溶液　0.0033%，储于棕色瓶中。

2.磷酸二氢钾-磷酸缓冲溶液　取136gKH_2PO_4溶于1000ml水中，用1:1磷酸调至pH4—3。用时按1:1稀释，并含0.2%的EDTA。

3.金标准溶液　每毫升含0.2和2.0μg金的10%硝酸溶液。

4.色层柱的制备　称5g聚四氟乙稀载体，加10ml15%TBP乙醚溶液，不断搅拌，让乙醚自然蒸发至呈雪花状，用稀盐酸浸泡。取短颈漏斗，按图1制备色层柱，用棉花承托载体和保持水

柱。流速约1—2ml/分。加数毫升上柱液，流完后即可使用。用后的载体经硝酸煮沸，或至中性后用丙酮洗几次，再凉干备用。

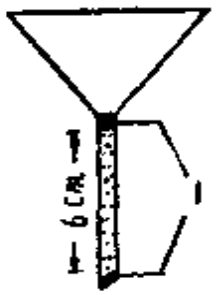


图1 色层柱
1—棉花

（二）MIBK萃取、TMK显色的条件试验

1.萃取介质的选择 MIBK是金颇为有效的萃取剂，通常在盐酸介质中萃取金。但我们在硝酸介质中测得的吸光度要比盐酸介质高得多。由表1可见，选16%硝酸介质为宜。

2.显色剂的用量和稳定性 当TMK的浓度达0.0033% 后吸光度达最大值，并保持不变。

3.萃取剂用量的影响 实验表明，4mlMIBK就可以定量萃取5μg金。

表1 硝酸浓度对吸光度的影响

25ml水相中HNO_3加入量（ml）	5μg金的吸光度
1	0.550
2	0.610
3	0.770
3.5	0.800
4	0.820
4.5	0.820
5	0.780
20%HCl介质	0.430

4.缓冲溶液pH值对显色反应的影响 磷酸二氢钾-磷酸缓冲溶液具有较强的缓冲能力，pH值在5—2之间对吸光度影响不大。

5.TMK-Au络合物的吸收光谱及灵敏度 萃取时振摇100

次，络合物就可定量萃取，并立即显色完全，呈现橙红色，在540—550毫微米间有最大吸收峰。在暗处，1小时内色泽变化不大。取5μg金，用5mlMIBK萃取、3mlTMK乙醇溶液显色，1cm比色皿测定吸光度后计算克分子吸收系数约1.5—1.6×10^5。

（三）萃取色层分离的条件试验

1.上柱液和洗涤液的选择 当15%以上的盐酸或在20%盐酸中含10%以下硝酸的混合液通过色层柱时，TBP均能定量吸附5μg金。选15%盐酸－5%硝酸的稀王水溶液为上柱液。采用6.5%硝酸、0.5%盐酸和0.85%盐酸溶液作洗涤液为宜。

2.淋洗液的选择 实验证明，10ml0.1—1%的亚硫酸钠溶液均能定量淋洗金。它较硝酸和MIBK为优越。亚硫酸钠淋洗液经加硝酸煮沸1分钟后，不再干扰萃取比色。

3.其它共存离子的影响

（1）下列元素量经色层后不影响测定（以克计）：Zn、Cu（10），Pb、Ni、Co、Ca、Mg(5)，Al、K(2.5)，Na、Mn、As、Cd、Bi、Fe(2)，Ti、Mo、Hg、La、Be、Zr、Ba、Sr(1)，Li、Sn（0.5），V(0.4)，Ce、Ta(0.1)，Nb、Ga In、Ge、(0.05)，Cr、Se、W(0.01)等。

(2)Ag、Tl、Sb(2mg)，Pt(0.2mg)、Pd(0.1mg)的允许量已超过一般岩石中的含量，可不考虑其影响。说明色层法能使金与大量元素相分离。

（四）标准回收试验

实验结果表明，聚四氟乙烯载体负载TBP后富集微量金极为有效。对0.001—0.05μg金/ml的上柱液和10g试样中加入0.05—0.5μg的金均可定量回收。

（五）岩石中超痕量金的测定手续

称30g岩样于250ml锥形瓶中，加入50ml现配的60%王水溶液，搅匀，盖上含玻珠的小漏斗，经常摇动下加热微沸1小时，

趁热加3ml0.1%动物胶和100ml水，加塞激烈摇动，放置澄清。抽50ml清液于色层柱漏斗中，洗完后，用上柱液洗3次漏斗。用10ml6.5%硝酸－0.5%盐酸溶液和10ml0.85%盐酸溶液各洗1次。洗完后加10ml0.4%亚硫酸钠溶液，淋洗液用预先加有4ml浓硝酸(煮沸过)的100ml烧杯承接，洗完后再用水洗1次漏斗。

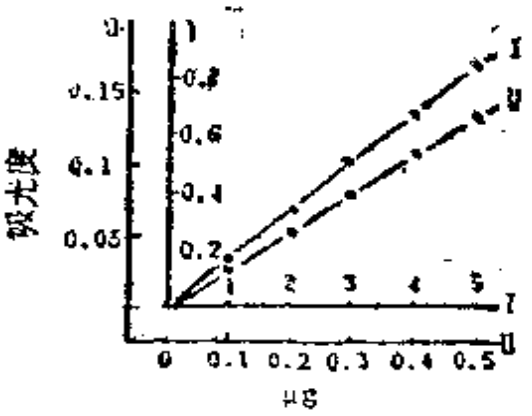


图2 标准曲线

含淋洗液的烧杯置电炉上加热煮沸2分钟，冷后移入60ml分液漏斗，用水稀至25ml。准确加入5ml(对0.1—0.5μgAu标准曲线用3.5ml)MIBK，150次，分层后放置片刻，放尽水相，加10ml缓冲溶液和3ml0.0033%TMK乙醇溶液，摇100次，放去水相。在暗处放置20分钟后于蔡氏分光光度计上547毫微米波长处、1cm比色皿测定吸光度。

标准曲线的绘制：取0、1、2、3、4、5μg(或0、0.1、0.2……0.5μg)金于预先加有50ml上柱液的色层柱漏斗上，下同样品分析手续(标准曲线见图2)。

结　论

本文详细研究了硝酸介质中MIBK萃取、TMK显色的各种条件，其灵敏度高于其它萃取体系。与文献的见解截然相反。选择了聚四氟乙烯作载体、TBP－HCl体系分离、富集微量金的最佳条件。并将这两种操作有机地联系在一起，拟定了硅酸盐岩石中痕量金的简单、易行的测定方法。

选自《分析化学》第四期（1981）

磷酸三丁酯萃淋树脂萃取色层光度法测定矿石中微量金

刘六战　甘尉棠　王补森　李春荣　宋福云

（南开大学化学系）

以聚三氟氯乙烯粉等为载体、磷酸三丁酯(TBP)为固定相的反相萃取色层法分离矿石中的少量金已有报道。但色层柱制备麻烦，使用寿命短。

由于萃淋树脂具有萃取剂流失量小、性能稳定、使用方便等特点，近来已应用于分析化学中。为此，我们合成了TBP-萃淋树脂，并研究了它对金的吸附行为，用孔雀绿萃取光度法对矿石中微量金进行了测定。实验证明，这种树脂作为柱填料具有寿命长、方法简单和结果可靠等优点。

实验部分

1.试剂和仪器装置

(1)TBP-萃淋树脂：用苯乙烯和二乙烯苯为共聚单体，TBP含量50%，交联度20%，球形，粒度100—200目。

(2) 金标准溶液：储备液：500μgAu/ml。制备方法见另文献。工作液：于250ml容量瓶中加入1.25g无水亚硫酸钠和1ml储备液，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液浓度为2μgAu/ml。

(3) 甲苯-甲基异丁基酮混合溶液：1:1(V/V)。

（4）孔雀绿溶液：0.2%，溶剂为0.25N盐酸。

（5）混合酸溶液：0.5N，12.5ml 浓盐酸加12.5ml浓氢溴酸，用水稀释到500ml。

（6）亚硫酸钠溶液：0.5%，用无水亚硫酸钠配制。

（7）磷酸氢二钠溶液：0.2%。

实验装置：如图1所示；也可不用蠕动泵。

色层柱为φ8×100mm玻璃柱，填充剂床高 90mm，用湿法填装。

2.实验方法 先用1N HCl将柱平衡，再将含金1N HCl 溶液打入柱内进行吸附。然后用1N HCl洗至无杂质离子（Fe^{3+}洗净为止）。接着用0.2%Na_2HPO_4洗至中性。然后用0.5%Na_2SO_3溶液洗脱金。用量筒承接洗脱液。用水洗柱至中性，用1N HCl平衡，备用。

3.金的测定 取洗脱液1ml，放入25ml干的比色管中，

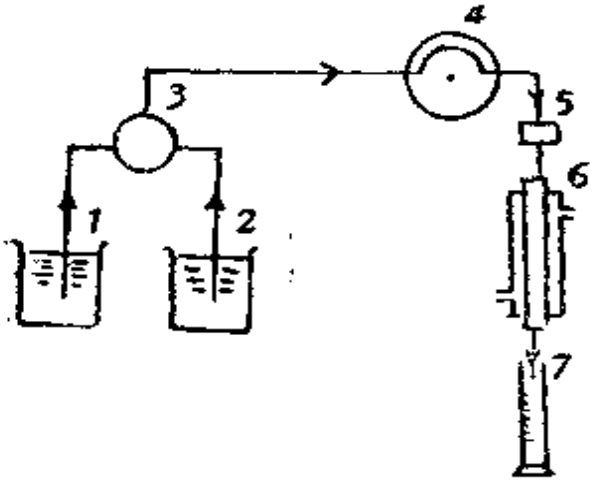


图1 色层分离装置图

1—淋洗液；2—样品贮槽；3—三通阀；4—蠕动泵；5—进样器；6 恒温色层柱；7—承接量筒

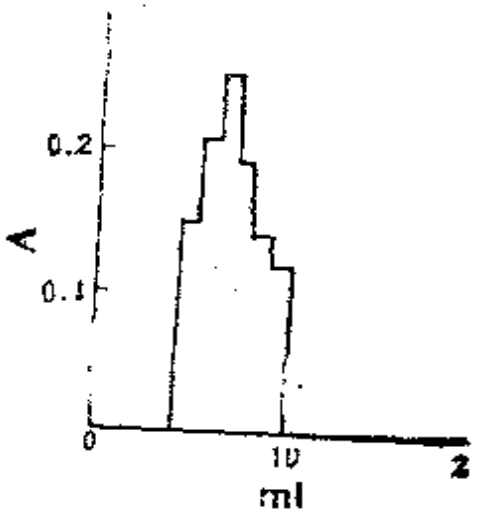


图2 淋洗曲线

加入 0.5% Na_2SO_3 溶液 4ml，混合酸5ml，摇匀，加入混合有机溶剂 5ml，孔雀绿溶液 0.5ml。塞紧塞子，振动1分钟。静置分层后，加入0.3ml甲醇于上层有机相中，稍稍摇动除去水雾。用干的滴管将有机相转移到1cm干的比色皿中。在72型分光光度计上于波长630nm处测吸光度。

结果和讨论

1.树脂对金的吸附量 测定方法见另文献。吸附量为 13mg Au/g干树脂。

2.淋洗曲线的测定 将含有50μg金的1N HCl溶液上柱，用1N HCl和0.2%Na_2HPO_4冲洗柱子，这时金留在树脂上，再用0.5%Na_2SO_3溶液将金洗脱下来，淋洗曲线如图2所示。

3.吸附速度影响 实验表明，流速高达3.2ml/min（本装置最大流速）时，对回收率无影响。见表1。

表1 **吸附速度的影响**

（金加入量：100μg，淋洗速度：1ml／min）

吸附速度（ml／min）	回收率（%）
1.0	99.2
1.5	101.0
2.0	101.0
2.5	100.0

4.洗脱速度的影响 实验表明，洗脱速度小于 2ml/min 为宜（表2），以下实验均采用1.5ml/min。

5.回吸率实验 如表3所示。

6.与伴生元素的分离 控制吸附速度为3.2ml/min。洗脱

表2　　洗脱速度的影响

（金加入量：100μg，吸附速度：3.2ml／min）

洗脱速度（ml／min）	回收率（%）
0.8	99.3
1.5	100.1
2.0	94.5
2.5	92
3.0	92

表3　　金　的　回　收　率

金加入量（μg）	金回收量（μg）	回收率（%）
5	4.4	88
5	4.4	88
25	24.8	99.3
25	23.8	95
100	99.2	99.2
100	100	100

速度为1.5ml/min。上柱液中各元素的重量为Au（100μg），Pt、Pd（各1μg），Ca、Mg、Fe、Al、Cu、Ni(各20mg)，Zn、Pb（各10mg），及Co（2mg）。金可以和伴生元素定量分离。金的回收率达99.4%（四次结果平均值）。

7.色层柱使用寿命　作者曾使用两支色层柱，一支循环使用11次，另一支循环使用13次。效果均未见降低。

操作步骤 称取5—20g矿样，溶矿步骤见另文献。滤液体积保持在150—200ml。将滤液上柱，洗脱液用25ml容量瓶承接。摇匀取1ml比色。金的工作曲线如图3所示。测定结果列于表4。矿样均为含金石英脉。

表4　　矿样分析结果（g／t）

样品编号 \ 方法	火试金法	活性炭吸附法	吸附树脂法	本法	
800374	3.12	3.42	3.20	3.47	3.39
800375	5.12	5.55	5.44	5.80	5.30
800376	20.90	21.50	20.50	20.8	22.0
800377	4.03	4.01	4.15	4.18	4.28
800378	7.29	8.55	7.90	7.73	7.35
800401	21.38	22.54	22.05	22.40	22.03

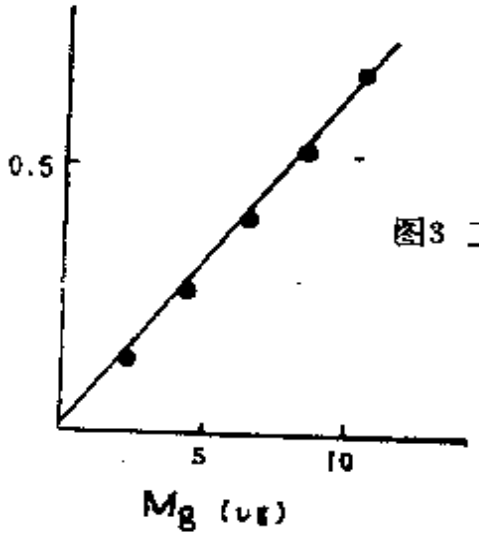


图3 工作曲线

选自《分析化学》第五期（1984）

金—玫瑰红—溴化十六烷基三甲铵三元络合物分光光度法测定微量金

吕金桐

（福建地矿局闽东南地质大队实验室）

玫瑰红分光光度法测定金，选择性较好，但灵敏度低，欲测微量金仍有困难。本文探讨了提高灵敏度的可能性。实验表明，在酸性介质中，可形成金—玫瑰红—CTMAB络合物。在过量表面活性剂存在下，该有色物可溶于水。pH＞5.0时，试剂颜色下降，对比度提高。络合物在波长492nm处有最大吸收，表现摩尔吸光系数为8.10×10^4。对20多种离子允许量较大，尤其是银、钯等不干扰。引入EDTA—硫脲做掩蔽剂，提高了选择性。试样经王水溶解，泡沫塑料吸附分离后，可测定低至0.005g/t的金。所拟定的方法有操作简便，灵敏度较高，选择性好等优点。

1.仪器与试剂

721分光光度计

金标准溶液　配制成每毫升含100μg金的20%王水溶液，用时稀释成每毫升含4.0μg金。

玫瑰红　0.05%的酒精—丙酮（1:1）溶液。

CTMAB　2%水溶液，室温低时需加热溶解。

pH5.5缓冲溶液　380g结晶醋酸钠溶于水，移入1000ml容量瓶，加29ml冰醋酸，水稀释至刻度，摇匀。

掩蔽剂　硫脲2%—EDTA0.01M的混合液。

2.实验方法

分别移取含0—4.0μg金的标准溶液于10ml容量瓶中，加缓冲溶液2.5ml，掩蔽剂0.5ml，CTMAB1.5ml，玫瑰红溶液0.30ml，摇匀。用水稀释至刻度，摇匀。20分钟后在波长492nm处，以试剂空白作参比，用1cm液槽测量吸收值。

3.结果和讨论

（1）络合物的吸收光谱　从图1可看出，在同等酸度条件下，Au-R-CTMAB络合物最大吸收峰在492nm处，而在动物胶体系，络合物最大吸收峰在485nm，前者比后者红移约7nm，且灵敏度也提高了，看来，CTMAB参加了络合反应，并起增溶作用。

（2）酸度选择　在酸性介质中，络合物可以形成，pH≥5.0时，吸附值最大并趋于稳定，本文采用pH5.5。

（3）试剂用量的影响　玫瑰红加入量0.30ml以上时，络合物吸收值最大，并稳定。试剂颜色较深，本文采用0.30ml为工作条件。

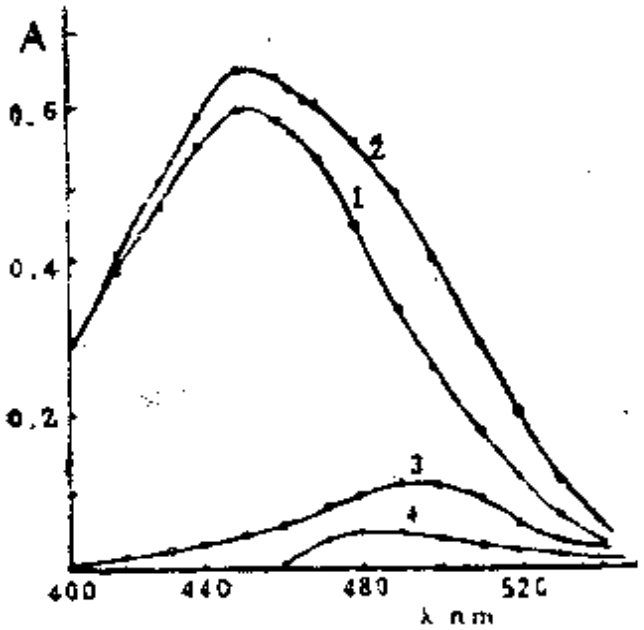


图1 吸收光谱

Au = 2.0 × 10^{-6}M；R = 2.0 × 10^{-5}M

1—R - CTMAB对H_2O；

2—Au—R—CTMAB对H_2O；

3—Au—R—CTMAB对R—CTMAB；

4—Au—R—动物胶对R—动物胶

(4) CTMAB用量　络合物不溶于水，当CTMAB加入量大于0.5ml沉淀即可溶解。加入量大于1ml以上，吸收值趋于稳定，实验采用1.5ml。

(5) 对吸附值的影响　EDTA对吸收值没有影响，硫脲对吸收值略有影响，但加入一定量后吸光度基本不变，故选用EDTA0.01M—硫脲2%混合液0.5ml。

(6) 络合物的稳定性　络合物在发色20分钟后吸光度稳定，4小时内基本不变。

(7) 标准曲线的绘制　移取含金0，0.2，0.5，1.0，1.5，2.0……10.0μg的标准溶液分别于10ml容量瓶中，以后同实验方法。在0至10μg范围内符合比尔定律。

(8)络合物组成的测定　采用饱和法对络合物组成进行测定，结果获得Au:CTMAB:R = 1:2.95:3.90，所以其组成可能是Au:R:CTMAB = 1:4:3的三元络合物。

(9)共存离子的影响　在测量体系中加入不同离子，测量对吸光度的影响。在误差≤6%可认为不干扰，所得结果如下：(单位μg) Ag^{+}400，Ag^{2+}200，Pb^{2+}120，Fe^{2+}120，Pd^{2+}100，Cu^{2+}40，Fe^{3+}40，Ni^{2+}40，Bi^{3+}40，Cd^{2+}40，Mn^{2+}40，Co^{2+}40，V^{5+}20，Ti^{4+}20，Sb^{5+}20，Sn^{4+}15，$C_2O_4^{2-}$3000，Tar^{2-}400，PO_4^{3-}3000，Br^{-}2000，多数离子允许量较大，在王水介质中经聚氨酯泡沫塑料吸附分离后，已很纯净（大量铁经泡沫塑料吸附分离后，溶液中的铁＜30μg）共存离子在测量体系中的允许量可符合要求。

4.试样的测定

称取10—20g试样于50ml瓷舟中，置于高温炉内由低温升至550℃并保持90分钟，取出冷却，移入300ml锥形瓶中，以少量水润湿，加入浓盐酸30ml，煮沸5—10分钟，加硝酸10ml，继续煮沸并保持40分钟。低温蒸发至约15ml，取下，加水100ml，

投入0.2g泡沫塑料，盖紧，置于振荡器上振摇半小时，取出泡沫塑料，用自来水冲洗矿渣至净，蒸馏水洗净后放于30ml瓷坩埚中，送入高温炉从低温升至800℃灰化。取出冷却，加3—5ml王水加热溶解，低温蒸发至0.1ml。取下，移入10或20ml容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀，放置澄清。

移取0.10—5.0ml于10ml容量瓶中，以下手续同实验方法。

试样操作的同时，带3份金标准，用以计算回收率。

试样所得的量用带标准的回收率校正，即得结果。用本法测定试样的结果对照，举例如下表：

试样号	Au (g/t)	
	本法	原结果
MGI—Au—01	3.64，3.72	3.59
闽北金管	0.032，0.032	0.034
833955	0.015，0.012	0.014
833963	0.060，0.057	0.059

选自《地质实验室》第一期（1986）

（上接46页）

2.由于金（Ⅰ）易还原成单体沾于器皿内壁上而引起偶然误差。所以使用的器皿应该用煮沸的王水洗涤。

3.本法经与化学光谱法、中子活化法等对照，认为能较好地满足当前地质工作对测定痕量金的需要。

参考文献略

痕量金野外快速测试方法

施桂林等

一、方法提要与原理

本方法是利用Au（Ⅲ）在一定的酸度条件下，能被聚氨基甲酸酯泡沫塑料所富集，与其他元素分离。灼烧泡沫塑料以除汞。在浸取金（Ⅲ）后的溶液中，用EDTA二钠掩蔽砷、锑、铋等干扰元素。再以小泡沫塑料富集，并以它为载体，使金(Ⅲ)与硫代米蚩酮（TMK）生成络合物，借以进行比色。

其反应：

$$Au^{+3} + 2TMK^{0} \longrightarrow Au^{+1} + 2TMK^{+1}$$

紫色

$$Au^{+1} + TMK^{0} \longrightarrow [AuTMK]^{+1}$$

红色

本方法采用聚碳酸酯溶矿瓶王水分解，封闭溶矿，泡塑富集，无臭味灰化，硫代米蚩酮直接在泡塑上显色。可获得满意的效果。10g取样可测定含金范围0.004—10g／t（4ppb—10000ppb）。本方法不需要专门实验室和排风设备，适用于在野外就地采样和测试。

二、主要试剂与设备

1.金标准溶液

储备液 100μg／ml，称取金0.1000g于100ml烧杯中，加

王水10ml，微热溶解，转入1000ml容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

工作液 0.40μg／ml，吸取上述金标准溶液1.00ml于20ml瓷坩埚中，加10%KCl4滴，在水浴上蒸至近干，取下用5%HCl提取，转入250ml容量瓶中，用5%HCl稀至刻度，摇匀。

2.王水（1：1）将3份体积的浓盐酸加1份体积的浓硝酸混匀后加入4份体积的水，摇匀，夏天气温高，应现用现配。

3.尿素溶液（20%）称尿素20g于100ml烧杯中，加水溶解，转入100ml容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

4.缓冲溶液（pH＝3—4） 称Na_2HPO_4 20g溶于近100ml水中，溶解后滴加H_3PO_4调节pH为3—4。转入100ml容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

5.EDTA二钠（10%） 称EDTA二钠10g于100ml烧杯中加水微热溶解，转入100ml容量瓶中，加水稀至刻度，摇匀。

6.硫代米蚩酮（TMK）显色剂

储备液 TMK 0.02%。称TMK 20mg溶于无水乙醇中，溶解后加无水乙醇至100ml，摇匀，置于避光处保存，或包一层黑纸。

工作液 TMK 0.002%。吸取上述溶液1.0ml加无水乙醇9ml，摇匀。4ppb以下可采用低温度TMK 0.0010%

7.HCl 5% 取浓HCl 50ml加水稀至近1000ml，加H_2O_2 1ml，转入1000ml容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

8.HCl 40% 取浓HCl 40ml加水至100ml，摇匀。

9.聚氨基甲酸酯泡沫塑料（以下简称泡塑）事先剪切成1×1×1cm（0.1g）小方块及φ7×4mm（0.005g）小圆块二种，经水洗后再在水中煮沸10分钟，备用。

10.酒精 无臭灰化时使用。

11.野外痕量金速测箱 多功能水浴锅，密封式聚碳酸酯溶

矿瓶，瓷坩埚，塑料烧杯，定量加液器，不锈钢镊子，打孔器，小台秤，比色盘，塑料瓶及TMK等专门试剂等。

12.函数计算器 用于数理统计和简单成图。

13.手动—电动两用微型球磨机

三、操作流程

称样品10g于聚碳酯溶矿瓶中，加1∶1王水25ml，加盖，拧紧，摇匀。放入沸水浴锅中加热1小时。取下冷却至室温，启盖。加水至70—80ml。加0.1g泡塑一块，加盖拧紧，振荡20—30分钟。启盖，取出泡塑，在水中冲洗拧干。用定性滤纸(φ11cm)半张包好，放入20ml瓷坩埚中，加酒精3至4ml，然后置于高温电炉（或煤油炉）上进行无臭灰化。先用明火点燃，直至灰份显白色，炭质除尽为止。

在灰化过的瓷坩埚中加入40%HCl1ml，$H_2O_2$3滴，置瓷坩埚于沸水浴锅上浸取10分钟。加5%HCl3ml；然后加10%EDTA二钠溶液8滴，摇匀，加0.005g小泡塑（φ7×4mm）一块，振荡15—20分钟。取出泡塑，冲洗干净，挤干；将泡塑浸一下尿素溶液，挤干；再浸泡一下缓冲溶液，挤干。然后置小泡塑于比色板上，均匀地滴加0.002%TMK显色剂50μl。5分钟后与标准系列同时比色。

记下样品的含量读数，进行第二次滴加0.002%TMK显色剂50μl，（标准系列也同样滴加）5分钟后第二次记下读数。当2.0μg金标准系列与1.2μg仍不易辨认时，可再滴加第三次显色剂。5分钟后记下读数。

请在灰化完毕后仔细观察灰份。若觉察到灰份略带微红色时，意味着该样品含金量达0.4g／t；若灰份呈红色，样品含金量达1g／t；若呈紫红，样品含金量达3g／t左右；若紫得发

黑，样品含金量高达10g／t，甚至更高。以上情况应将样品溶液进行分取部份量进行比色。具体操作如下：

当觉察到灰份含金量高时，在已灰化过样品的瓷坩埚中加1—2ml40%HCl，3滴H_2O_2，置坩埚于水浴上浸取10分钟。取下，冷却，将该溶液转移到10ml比色管（或100ml容量瓶）中，用5%HCl冲洗到刻度摇匀，分取少量溶液，补加5%HCl1—3ml，（当分取量达3ml时，可不再补加5%HCl）加10%EDTA二钠溶液8滴，摇匀，加0.005g小泡塑（$\phi 7\times 4mm$）一块，与低含量样品同时振荡，……然后进行比色。

金标准系列的配制：

分取金标准溶液（工作液0.40μg／ml）于瓷坩埚中，按下表补加5%HCl加10%EDTA二钠溶液8滴，加0.005g小泡塑（$\phi 7\times 4mm$）一块，……以下操作与样品相同

分析结果计算：

$$Au\ (ppb) = \frac{读数\ (ng)}{样品重\ (g)}$$

$$Au\ (ppb) = \frac{读数\ (ng)}{样品重\ (g)} \times \frac{总量\ (ml)}{分取量\ (ml)}$$

表1

序　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
金标准系列（μg）	0.000	0.040	0.100	0.200	0.300	0.500	0.800	1.20	2.00
分取标准金溶液（ml）	0.00	0.10	0.25	0.50	0.75	1.25	2.00	3.00	5.00
补加5%HCl（ml）	3	3	3	2.5	2.5	2	1	0	0

四、化探样品测定金的精密度要求

目前痕量金野外测定方法还没有一套质量监控规定，故本法暂参照室内化探样品测定的要求执行。

由于金在样品中常常以颗粒状自然金形式产出，而自然金在样品加工过程中不易粉碎，致使金在样品中分布很不均匀，化验取样的代表性很差，这一问题目前尚无较合适的解决办法。故它的精密度和准确度可暂按《金矿化探汇报会纪要》物化[1983]182号文中有关规定执行。

表2　　化探样品测定金的精密度要求

含量范围（ppb）	对误差RE要求（$RE=\frac{\lvert A-B\rvert}{1/2(A+B)}\times 100\%$）
0.3－10	RE≤100%
10－500	RE≤66.6%
>500	RE≤50%

注： 精密度检查方法，是要求每批分析的基本结果中挑出不低于占本批全部样品数10%的样品进行重复分析。挑出作重复分析的样品中应包括全部高含量和部分中、低含量的样品。按上述要求统计，符合要求的应占全部检查样品的90%以上（分析取样量为20g时），或80%以上（分析取样量为10g时）。

五、分析结果对照

1.金标准样测试的精密度和准确度 对不同含量金标样重复测定，进行数理统计，从表3，4中表明本方法可以满足化探普详

查和异常矿点检查的要求。

表3　　金标样测试数据精密度

金标样编号	推荐值 (ppb)	分析结果 (ppb)	平均值 $\overline{X}$	标准差 S	相对标准差 RSD%
GSR AuⅠ	5.2	7 4 5 4 3 7 6 5 6 5 4	5.1	1.3	25.5
GSR AuⅡ	9.4	15 10 8 11 10 12 10 9 10 9 5	10.2	2.8	27.0
GAu-7	87	90 90 85 80 90 85 90 90 85 85 85	86.8	3.4	3.90

2.部分生产结果对照和合格率统计 用本法分析202件样品，用室内比色法检查分析202件，合格数188件，超差数14件，以上样品按金含量在10—500ppb计算平均相对误差RE%

$$\left(RE = \frac{|A-B|}{1/2(A+B)} \times 100\% \right) \leqslant 66.6$$

统计合格率为93.07%；部分结果对照如表5。

讨　论

1.对于简单矿种可采用冷提取的方法分析。操作方法如下：称取5—10g样品于聚碳酸酯溶矿瓶中，加3∶2盐酸10—15ml，过氧化氢0.5—1.0ml。（或加1∶1王水10ml）旋紧盖子，振荡40—60分钟取下，放到水浴上加热10分钟，以破坏氧化剂。加尿素2g左右，继续加热5分钟，取下冷却，加10%EDTA二钠5ml，加水至体积70ml左右。加φ7×4mm泡塑一块，旋紧盖子，振荡30

表4　　金标样测试数据准确度

金标样编号	推荐值 ppb	测定值 ppb		ΔlogC		$\overline{\Delta logC}$
GSRAuⅠ	5.2	7	6	−0.129	−0.062	+0.023
		4	5	+0.114	+0.017	
		5	6	+0.017	−0.062	
		4	5	+0.114	+0.017	
		3	4	+0.239	+..114	
		7		−0.129		
GSRAuⅡ	9.4	15	10	−0.203	−0.027	−0.019
		10	9	−0.027	+0.019	
		8	10	+0.070	−0.027	
		11	9	−0.173	+0.019	
		10	5	−0.027	+0.274	
		12		−0.106		
GAu-7	87	90	90	−0.015	−0.015	+0.009
		90	90	−0.015	−0.015	
		85	85	+0.010	+0.010	
		80	85	+0.036	+0.010	
		90	85	−0.015	+0.010	
		95		+0.010		

分钟。取出泡塑水洗挤干。在2%EDTA二钠和25%尿素热的混合液中浸取一次，取出挤干，以下操作程序同前。

2.样品中硫、碳含量较高时应预先在煤油炉或喷灯上灼烧60分钟。

3.含碳酸盐样品在加酸溶矿时，应缓慢加入，待反应完后再适量补加3—5ml.

表5　　部分生产结果对照

样品编号	本法 ppb	室内法 ppb	ΔlogC	样品编号	本法 ppb	室内法 ppb	ΔlogC
86－101	240	190	+0.10	86－180	16	17	−0.03
102	140	160	−0.13	181	20	15	+0.12
103	120	130	−0.03	182	24	33	−0.14
104	110	150	−0.13	184	28	30	−0.03
105	120	100	+0.08	186	16	12	+0.12
106	330	400	−0.08	187	13	10	+0.11
107	100	141	−0.16	188	9	20	−0.35
108	150	120	+0.10	189	18	16	+0.05
109	150	220	−0.17	100	13	9	+0.16
110	60	70	−0.07	86－162	25	30	−0.08
86－117	18	16	+0.05	163	25	16	+0.19
178	18	23	−0.11	164	34	27	+0.10
179	18	19	−0.02	165	30	35	−0.07

4.二次富集的泡沫塑料，在水中应冲洗干净，否则会影响比色。

5.标准系列可以制备一套模拟标准色阶，以便长期使用，适合于野外地质人员现场应用。

6.由于产地不同，形状不同的泡塑吸附率有差异，新购泡塑在使用前最好先进行吸附率试验。

7.泡沫塑料的无臭灰化是本文的重点内容之一。采用以滤纸包裹泡塑加酒精加热明火灰化不会产生臭味，操作时应注意以下的条件：

(1)先让电炉预热后再置要灰化的瓷坩埚于电炉上；

(2)放上瓷坩埚后用明火点燃泡沫塑料；

(3)明火燃烧时，必须具有足够的空气；

(4)当明火燃完，必须保温达500°C以上；

(5)明火燃烧时，要特别注意安全。

(6)当电炉温度低，明火燃完后有个别瓷坩埚出现青烟时，再点燃一片定性滤纸盖在坩埚上燃烧，以除臭味。

8.小泡沫塑料块规格与显色范围的选择见表6。

9.显色剂(TMK)浓度的选定。TMK浓度在0.002%较为合适，能满足实验的需要。以多大的浓度为最适宜，各人的视力不同，选择也有差异，可根据各人的需要选定。但必须注意金标准系列的色阶一定要达到发色完全，各档次有明显的色差。

表6

泡沫塑料规格	显色范围
φ3×3mm	1ppb—10ppb
φ7×4mm	4ppb—200ppb
φ8×6mm	10ppb—500ppb

泡沫塑料吸附硫脲解脱原子吸收法测定金

罗德燊　周　玲　杜建军　刘新玲　李　明

（广西冶金地质研究室）　（中南矿冶学院学员）

湿法分离富集金的方法很多，其中以硫共沉淀、离子交换、活性炭吸附、反相色层萃取、有机萃取等方法较为普遍。这些方法在过滤操作、环境污染及分析时间长等不同程度上存在一定的缺陷。

最近有人采用泡沫塑料吸附富集金，但吸附后的金需高温灰化解脱，灰化时放出极难闻的气体，对操作人员的健康有一定的影响。我们在这一工作的基础上，将溶于王水后的金不经分离矿渣直接以泡沫塑料吸附，再以水将泡沫塑料洗净，用硫脲溶液解脱，直接将金的硫脲溶液用原子吸收测定。本法操作简单、快速，每人每天可分析一批试样(20—40个)，成本低，本法可测定矿物中0.5g/t以上的金。

实　验　部　分

1.仪器及其工作条件

国产WFD—Y2型原子吸收分光光度计。

金空心阴极灯（北京真空仪表厂）。

波长：2428Å

狭缝：0.1mm

灯电流：6mA

空气流量：300L／小时。

乙炔流量：60L／小时。

燃烧器高度：5.5cm。

2.主要试剂

泡沫塑料(厚度0.5cm)。

硫脲：3%水溶液（现配现用）。

金标准液：准确称取0.5000g金片（99.99%）溶于10ml 王水中，至全部溶解清亮后移入1000ml容量瓶中，加 100ml 王水，用水稀释至刻度，摇匀。此液每毫升含金500μg。

3.吸附条件的选择

利用泡沫塑料吸附金（$AuCl_4^-$）。我们对被吸附溶液的 王水浓度、体积和振荡吸附时间进行了选择试验。试验表明，王水浓度4%—15%对吸附无影响，当王水浓度小于2%时略有偏低，大于25%时塑料泡沫开始发黑；溶液体积在50—200ml无影响；振荡时间30分钟可吸附完全。

4.泡沫塑料对金的吸附能力试验

按上述选定的吸附条件，用0.4g泡沫塑料对20—1000μg 金进行吸附，吸附率均在98%以上，大于1000μg未曾做试验。

5.泡沫塑料吸附金的解脱

（1）解脱剂的选择　为了消除灰化泡沫塑料时所放出的臭气对操作人员健康的影响。据文献介绍，将$AuCl_4^-$还原至Au^+时可将阴离子树脂及反相色层萃取柱中吸附的金较容易地解脱下来，我们认为泡沫塑料对金的吸附也是以阴离子形式进行吸附的。因此，采用不同类型的还原剂在水浴保温1小时的情况下，进行解脱试验，解脱效果如表1。

从表1可看出，用硫脲及亚硫酸钠溶液解脱较完全，但用亚硫酸钠解脱时，须预先用磷酸二氢钠溶液洗去泡沫塑料中的残酸，手续较麻烦，所以我们选用硫脲为解脱剂。试验发现，解脱

表1　　解脱剂的选择试验

解脱剂	0.5%Na_2SO_3	2%$Na_2C_2O_4$	3%硫脲	90%丙酮-0.5%HCl（不能加热）
解脱率(%)	93.0	2.3	99.0	4.1

出来的金的硫脲溶液一天内稳定（再长时间未曾作试验）。

（2）硫脲浓度的选择　经试验，硫脲溶液浓度在1—5%范围内均能将金解脱完全，硫脲的水溶液或小于0.1N的盐酸溶液较好，当盐酸大于0.5N时容易析出单体硫使结果偏低。我们选择了2—3%的硫脲水溶液为解脱剂。

（3）温度和时间对解脱的影响　温度对硫脲解脱金的影响较大，在常温下半天内不能使金解脱完全，如果在沸水浴中保温20分钟可使金全部解脱。保温时间在20--90分钟对结果无影响，小于10分钟略有偏低。

6.共存元素干扰情况

根据矿物中可能共存的元素做了干扰试验，试验证明 Fe 5g、Ca 5g、Cu 1g、Co 10mg、Ni 10mg、Pb 500mg、Zn 500mg、Al1g、Pt 0.2mg、Pd 3mg、Te 10mg、Se 10mg、2% H_2SO_4、2%H_3PO_4对本法测定无影响。

7.标准回吸试验

为了省去溶样后过滤分离矿渣的操作，我们作了在矿渣共存的情况下，直接吸附对测定的影响试验。试验方法：称取30g（含金量小于0.05g/t）矿样，经灼烧后加入标准金，按上述所选定的实验条件进行测定，结果见表2。

从表中可看出，矿物残渣对本法测定金无影响，回收率达98%。

表2　　矿渣对测定的影响试验

样　品	空　矿	500μgAu	空矿＋500μgAu
吸光度	0.002	0.51	0.50

8.标准曲线的比较

为了减少每分析一批样品带一套标准曲线的麻烦，我们比较了用王水介质和用本法制备的标准曲线进行了比较。实验数据见表3。

表3　　标准曲线比较

加入金（μg）	吸　光　度	
	王水介质（10%）	硫脲介质
20	0.023	0.025
50	0.055	0.055
100	0.110	0.115
300	0.340	0.340
400	0.442	0.448
600	0.652	0.656

9.分析手续

称取矿样10—40g于瓷焙烧皿中，放入马弗炉中由低温升至600℃灼烧一小时左右（中途取出搅拌一次），如果含硫高的试样可适当延长焙烧时间，以除尽硫、碳及有机质等还原性物质，取出冷却后，将试样移入250ml磨口三角瓶中，加入1∶1新配制王水40—60ml，加热煮沸20分钟左右① 取下稍冷，用水稀到100—150ml，放入0.4—0.5g泡沫塑料，塞上瓶塞，放在振荡器上

振荡30分钟左右，取出泡沫塑料，用自来水把泡沫塑料冲洗干净，挤干②后放入已准确盛有25ml 3%硫脲溶液的比色管中，（不要把泡沫塑料压得太紧），然后把比色管塞好，放入沸水浴中保温20分钟取下，摇匀冷至室温用原子吸收仪测定③。

标准曲线绘制：可采用标准金的王水溶液或按分析手续配制标准系列与试样溶液同时测定。

10.试样分析结果对照见表4。

表4　试样分析结果对照

样品编号	本法结果 g/t	原结果 g/t	备注
管理样1	54.5	54.0	
管理样2	7.0	6.6	
管理样6253	0.77	0.55	
管理样（内蒙金）	40.0	40.8	广西地质局中心试验室管理样
管理样（桂实24—2）	1.83	1.80	
江西—1	0.43	0.40*	硫化铜铁矿
江西—2	3.80	4.0*	硫化铜矿
江西—3	3.10	2.25*	硫化铁矿
68530	708.0	702.0*	

*原结果是采用离子交换法测得的。

①如果是石英脉矿可不经灼烧，直接用盐酸－硝酸加热溶解。但对硫化矿种一定要灼烧，不然结果偏低。

②挤干后的泡沫塑料（0.4g）吸附的水份很少（约0.05—0.1g）这对被测溶液的体积无影响。

③如果是采用王水介质的标准系列，测完标准后用硫脲溶液喷洗一下雾化器，仪器稳定性较好。

选自《分析化学》第一期（1980）

反相萃取色谱法富集金

张文祯　王士城

（江西冶金地质勘探公司地研室）

用磷酸三丁酯为萃取剂的反相萃取色谱法富集金（Ⅰ），多用浓硝酸、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫脲为洗提剂。可惜不能直接在洗出液中用化学法测定金。

本文提出以磷酸氢二钠为洗提剂，金仍保持在三价态，适于用二硫代吡啉甲烷光度法，氢醌容量法，直接测定洗出液中的金。使分析简化，缩短了流程。

实　验　部　分

金标准溶液：分别配制成每毫升含金100μg和10μg的5% 王水溶液。

色谱柱：口径1cm，柱长8cm。

树脂的制备：称取3g聚三氟氯乙烯粉（80—120目），分3次加6ml4∶6磷酸三丁酯—乙醚溶液。每加1次都要在水浴上赶除乙醚。用水注入柱内。流速2—4ml/分。使用前用1M盐酸20ml平衡。

树脂再生：用乙醇漂洗3—5次，烘干。按上述方法处理。

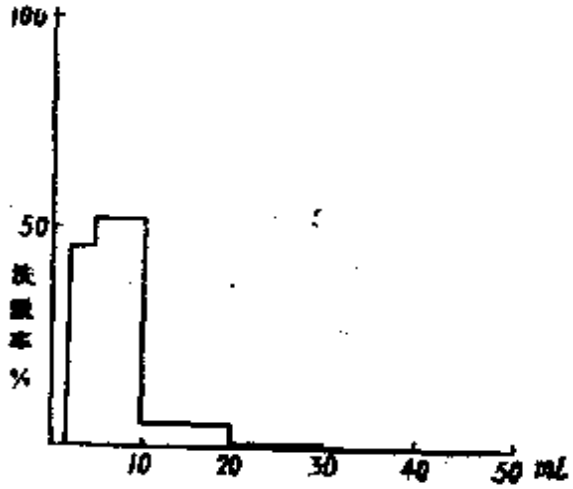
条　件　实　验

1.磷酸氢二钠溶液浓度对洗提金（Ⅰ）的影响　将数份含金量相同的试液通过色谱柱，用1 M盐酸洗柱后，用不同浓度的煮沸

表1　　各种金属离子的分离情况

加入金属离子 (mg)				金量 200 μg		
Cu	5000	($CuCl_2$)	Pt	0.2	MnO_2	100	
Ag	20		Os	0.05	Sb	100	可焙烧去除部分
Fe	2500	($FeCl_3$)	Ru	0.05	WO_3	40	
Tl	1		Rh	0.05	MoO_3	40	
Ga	1		Ir	0.05	Pb	100	
Ge	1		Ni	20	Zn	10	
In	1		Cd	20	Ca	2000	
Se	10		Co	2	Mg	2000	
Te	10		U	11.5	Al	2000	
Re	10		Ce	20	As_2O_3	25	
Bi	2		ThO_2	20	V_2O_5	100	对氢醌法干扰
Sn	10		La_2O_3	20			
Pd	0.2		Y_2O_3	20			

磷酸氢二钠溶液50ml洗提，1—7%的溶液都能很快地把金全部洗出，故我们选用2%溶液。



2.洗提速度对洗提金（Ⅱ）的影响　吸附同量金的数支色谱柱经1M盐酸洗提后，以2%的煮沸洗提液50ml淋洗，流速从0.5—4ml/分都能将金（Ⅱ）从柱上洗下。30ml洗提液可洗出99%的金（Ⅱ）量。

3.柱温对洗提金（Ⅱ）的影响　通过实验，柱温在70°—95℃之间洗提时，金（Ⅱ）可定量回收。其控温办法是分次加入煮沸的洗提液，或是在色谱柱外部加套90℃左右的水温。

4.洗提液pH值的选择　用磷酸、氢氧化钠调整2%磷酸氢二

表2　　样品分析结果（g／t）

序号	样品号	磷酸氢二钠淋洗			火试金	其他湿法	
		水相比色		氢醌容量			
1	查 1	4.60	5.15	4.50	5.10	4.70	4.75
2	查 2	0.60	0.65			0.45	0.47
3	查 3	0.65	0.75			0.40	
4	1020			4.25	4.70	5.00	
5	1027	7.75		6.75	7.00	7.25	
6	1063	2.68			2.20	2.90	
7	1072	1.58			1.70	1.70	
8	管 424	23.00	33.15	22.00	23.00	23.00	
9	2298	12.75	12.05	11.04		12	
10	2633	12.75		11.70		13.75	
11	石英—黄铜矿	6.75		6.20	6.32		
	黄铜精矿	18.50		20	19.30		
	锰菱铁矿—黄铜矿	6.10		6.75			
	石英—黄铜—镜铁矿	0.95	0.95		0.68		

钠于不同的pH值，进行了洗出金（Ⅱ）的试验。实验表明，磷酸氢二钠的pH范围以8—10为最好。

5.金和其它金属离子的分离　研究了用磷酸氢二钠作为金（Ⅱ）的洗提剂时，金（Ⅱ）和其它元素的分离情况。结果表明所试验的元素，经柱分离后，均不干扰二硫代吡啉甲烷光度法和氢醌容量法的测定。结果见表1。毫克量的钯、铱、锑在洗脱液中仅有痕迹量。

提洗液用二硫代吡啉甲烷光度法和氢醌容量法测定。分析结果与其它方法对照结果见表2。

选自《全国岩矿分析经验交流会论文集》（1980）

CL－TBP萃淋树脂萃取层析分离—原子吸收光谱法测定钼矿石中的金

初洪超　陈鸿辉

（广东省地矿局第九实验室）

用CL—TBP—聚三氟氯乙烯作固定相萃取层析分离、原子吸收光谱测定金的方法，在用于测定钼矿中的金时，大量钼对金的测定有严重干扰。为此，本工作试验了在10%HNO_3—6%HCl介质中，用CL—TBP萃淋树脂萃取层析，以稀硫脲溶液为洗脱剂洗脱金的分离方法，有效地排除了钼的干扰。洗脱溶液可直接用原子吸收法测定金，从而较好地解决了钼矿及其选矿产品中微量金的测定问题。

1. 仪器、工作条件及主要试剂

仪器及光源：GGX—1型原子吸收光谱仪和金空心阴极灯。

工作条件：波长：2428Å，灯电流1mA，狭缝0.15mm，燃烧器高度2.5mm，空气流量5L／分，乙炔流量（水柱高度）5mm。

金标准溶液：称取光谱纯金粉0.5000g，溶于50ml王水中，以水准确稀释至500ml，此溶液为1mg Au·ml^{-1}。分液以10%HCl稀释成50μg Au·ml^{-1}的工作液。

硫脲溶液0.05%：1g硫脲溶于2000ml0.5%HCl溶液中。

CL—TBP萃淋树脂：60—80目（北京第五研究所产）。

层析柱的制备：柱底部垫有少量玻璃纤维，称6gTBP萃淋树脂，按常规的湿法装柱，柱顶部塞少量玻璃纤维，然后用4倍

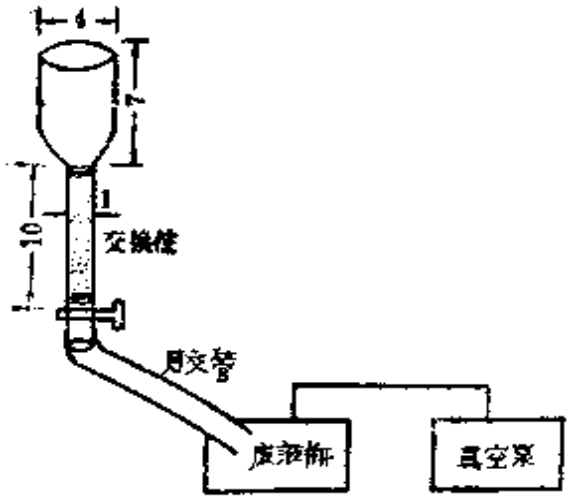


图1　萃取装置示意图（数字单位：cm）

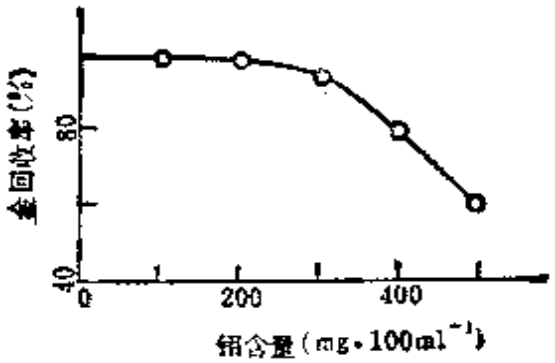


图2　钼对金回收率的影响

于柱体积的5 %Na_2CO_3溶液洗涤，以除去可能存在的磷酸一丁酯和磷酸二丁酯，再用蒸馏水洗至近中性，即可使用。

2．试验方法

吸取一定量的金于100ml 8 %王水中，以10ml·min^{-1}的流速通过树脂层，以20ml 0.5%HCl淋洗，然后以20ml 0.05%硫脲溶液洗脱金，用25ml比色管承接，摇匀，用原子吸收法测定。

3．结果与讨论

（1）钼对金的干扰　取50μg金加入不同量的钼，试验结果见图2．

图2表明，当钼含量大于300mg时，金的回收率严重偏低。其原因可能是由于部分钼被CL—TBP萃取，影响了金的萃取和硫脲对金的洗脱。

（2）钼干扰的消除　因为六价钼在TBP—硝酸体系中的分配系数比TBP—盐酸体系的分配系数小，因此拟提高吸附液硝酸浓度来降低钼的萃取率以消除钼的干扰。

1）在一定含量盐酸和不同含量硝酸存在下，钼对金的干

扰：

于8％王水溶液中加入2g钼，50μg金和不同量的硝酸，按试验方法进行，结果见图3（1）。图3（1）表明，流动相中硝酸浓度大于8％时，即能消除2g钼的影响。

2）在一定浓度硝酸和不同浓度盐酸的介质中钼对金的干扰：

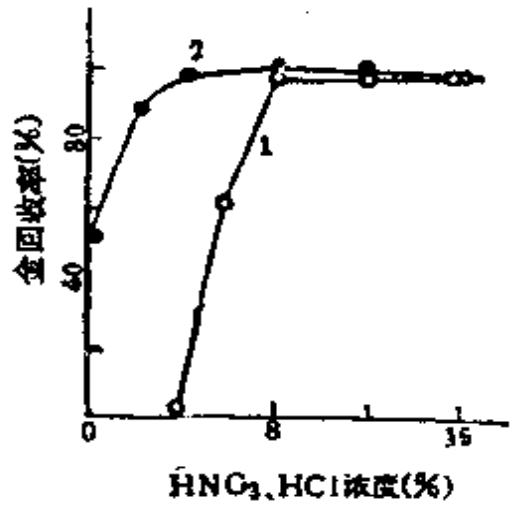


图3　不同浓度硝酸、盐酸介质中钼对金回收率的影响

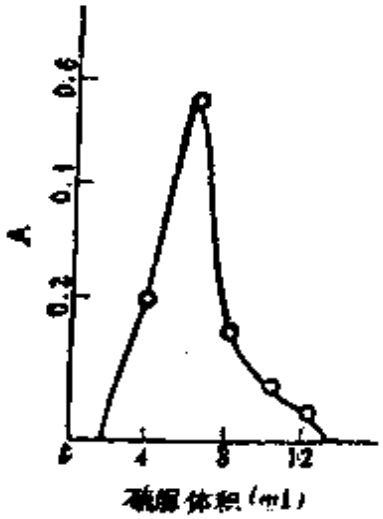


图4　洗脱曲线（流动相：100μgAu·100ml⁻¹）

固定硝酸8％，为加入不同量盐酸，按步骤进行，结果见图3（2）。图3（2）表明，吸附液硝酸浓度为8％，盐酸浓度大于4％时，即能消除2g钼的影响。

基于上述试验结果，选择10％硝酸和6％盐酸的混合溶液为流动相的酸度。

（3）萃取层析流速　取50μg金于10％硝酸—6％盐酸介质中上柱，按试验方法操作，调节不同的流速，结果表明，萃取层析流速高达50ml·min⁻¹，金的回收仍完全，故可利用如图1的装置，减压抽滤的办法进行快速层析，这样可以大大提高分析速度。

（4）洗脱曲线　结果见图4。图4表明，12ml硫脲溶液，即能将100μg金洗脱完全。试验选取20ml硫脲溶液为洗脱液。

（5）其它共存离子的分离试验　试验表明，对于50μg金，经TBP萃淋树脂分离后，下列元素分别在括号中所标出的量（mg）时不干扰。K、Na、Cu(2000)、Ca、Al、Zn、SO_4、Mo(5000)；Pb(饱和液)；PO_4(1000)；Mg(3000)；Mn、Ni、Ba、Ti(500)；Bi、Si(100)；Sn(200)；Hg、Zr、Sb、F、Co(50)；Ag(25)；U(30)；Th(10)；Pb(1)；Pt(0.5)。

（6）CL—TBP萃淋树脂使用次数试验　在本试验条件下，层析柱分离金连续使用30次，未发现金的回收偏低。

4．矿样分析程序

称取矿样10—30g于瓷舟中，移入马弗炉从低温升至600℃灼烧1小时，取出冷却，将试样转入400ml烧杯中，以水润湿，加入王水(1＋1)100ml，盖表皿加热，沸腾1小时以上〔必要时可补加王水(1＋1)〕，待溶液浓缩至约30ml时，加水稀释至约200ml，用布氏漏斗进行减压过滤，烧杯和残渣用5%盐酸洗涤，收集滤液，根据体积补加硝酸至硝酸浓度约10%。试液上柱减压抽滤，控制流速小于50ml·min^{-1}。萃取层析后，先用10%硝酸淋洗固定相柱数次，再用0.5%盐酸淋洗数次。除去减压抽滤装置，向柱内准确加入20ml硫脲溶液，收集流出液，摇匀与标准系列同时测定。

标准曲线的绘制。分别吸取0、10、20、40、60、80、100μg金，加入50ml 10%硝酸—6%盐酸混合溶液，按矿样分析程序进行测定，并绘制标准曲线。

5．矿样分析结果对照

对钼矿样品，用不同方法进行分析，结果见表。

对含金1.50g／t的A110号样品进行11次平行分析，其标准偏差为0.089，变动系数为±6.5%。

对 照 结 果 表

样 品 号	本法（g／t）	MIBK萃取AAS法（g／t）	X－荧光法（g／t）
A010Π	0.45	0.50	
A212	0.30	0.33	
A216	0.35	0.33	
Z_{13}-K_1	30.0		29.0
Z_9-K_1	29.4		29.5
E_6	2.70	2.80	2.33

6. 含金量小于0.2g／t 的样品测定过程

含金量小于 0.2g／t 的样品，于洗脱液中加入1滴 5% NaCl 溶液，2—3ml王水，于水浴中蒸干，再准确加入5ml 5% HCl浸取后测定。

选自《理化检验》化学分册 第二期（1985）

萃取—原子吸收法测定矿石中的金

戴建中　周春波

（江西省地质局中心实验室）

萃取原子吸收法测定金可提高灵敏度，避免仪器受酸腐蚀，本文采用试样焙烧除硫、有机物等，用盐酸并再以王水分解，在10%盐酸溶液中用甲基异丁基酮（简称MIBK）萃取，MIBK层用0.8%盐酸洗一次，有机相直接喷雾进行原子吸收测定。高浓度的铁、铜、锌、镍等元素不干扰金的测定，可用于矿石中0.1g／t以上的金测定。本法简单、快速、能获得满意结果，同时成本低。

一、仪器与试剂

日立508型原子吸收光谱仪。金元素空心阴极灯。空气—乙炔火焰。水冷式三缝燃烧头。

金标准溶液：称取0.0500g纯金箔溶于王水中，加入3ml 20%氯化钾溶液，在水浴上蒸干，加数毫升盐酸赶尽硝酸，移入500ml容量瓶中，用10%盐酸加热溶解，并稀至刻度，摇匀，此溶液每毫升含100μg金。

取上述标准溶液10ml移入100ml容量瓶中，用10%盐酸稀至刻度，摇匀，此液每毫升含10μg金。

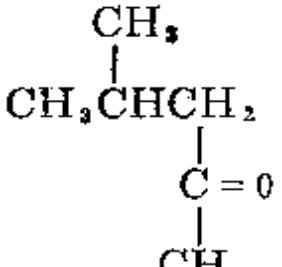
二、仪器的工作条件

波长：2428Å、狭缝：入射：2；出射：2；灯电流：4mA

燃烧器高：2；空气压力和流量：1.8kg/cm²，14L／分；乙炔流量：0.8kg／cm² 1.5L／分响应：2；测定时用MIBK调节指针零点。

三、萃 取 条 件

萃取机理： MIBK属中性含氧萃取剂，其结构式：



其中氧原子具有未成健的孤对电子，亲质子，近年来多数作者认为此类萃取剂在氯络酸中的萃取是按锌盐机理萃取：

$$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2 + HCl = [CH_3COCH_2CH(CH_3)_2H]^+Cl^-$$

$$[CH_3COCH_2CH(CH_3)_2H]^+Cl^- + HAuCl_4 = [CH_3COCH_2CH(CH_3)_2H]AuCl_4 + HCl$$

即有机相中的金是以$[CH_3COCH_2CH(CH_3)_2H]^+$和$AuCl_4^-$这两种离子团组成络合物形式被萃取的。

实验方法： 于125ml分液漏斗中，加金标准用10%盐酸控制体积50ml，加10ml MIBK振1分钟，弃水相，再加入15ml 0.8%盐酸振15秒，弃水相，有机层移入10ml干燥比色管中，进行原子吸收测定。

（1）萃取酸度（表1），说明盐酸浓度从5—20%的结果一致，选用10%盐酸。

（2）有机相与水相体积比（表2），得知MIBK略溶于水，因此要求水相与有机体积比控制一致，本文选用水相体积

表1　　萃　取　酸　度

盐酸浓度（%）	5	10	15	20
吸收值（格）	62	62	62	62

表2　　有机相与水相体积比

MIBK（ml）	10	10	10	10
10%盐酸（ml）	25	50	75	100
吸收值（格）	47.5	50.5	53	60

50ml。

（3）萃取时间（表3），说明金很容易被MIBK萃取，选用1分钟。

表3　　萃　取　时　间

萃取时间（分）	0.5	1	1.5	2
吸收值（格）	51	51	51	51

（4）不同酸溶液中金被MIBK萃取情况（表4）说明盐酸、王水溶液结果一致，硝酸略高，选用盐酸溶液。

（5）金在MIBK中的稳定性（表5），说明金在MIBK中30小时内是稳定的，更长时间未试验。

表4　　不同酸度溶液中金被MIBK萃取情况

浓　度 10%	盐　酸	王　水	硝　酸
吸收值（格）	51	51	53

表5　　金在MIBK中的稳定时间

放置时间(小时)	1	3	5	7	24	30
吸收值（格）	50	51	50.5	50	49.5	50

四、干扰元素试验

经试验（未做最大允许量）如下干扰元素量对测定无影响。由上表可知大量的铁、锰、铜、锌、铝、钾等对测定无影响。

当大量的铁，MIBK层用0.8%盐酸洗后不易分层，用干滤纸过滤到10ml比色管。

三个管理样的杂质含量见表7。

五、测定方法

称取20g试样于瓷舟中，放入马弗炉中升温到650℃焙烧，冷却样品，转入300ml烧杯加入100ml 1 + 1盐酸，放在电热板上加热分解样品，煮沸，稍冷后加入20ml浓硝酸，蒸发溶液至近干（切勿蒸干，大约有5ml溶液）。加入15ml浓盐酸，用水移入200ml容量瓶，水稀至刻度，摇匀、澄清。

表6　　元素干扰试验结果（加金40μg）

干扰元素	加入形式	加入量（mg）	测金（μg）
Fe	$FeCl_3$	5000	40.4
Mn	$MnCl_4$	4000	39.6
Cu	$CuCl_2$	4000	39.6
Pb	$Pb(NO_3)_2$	2500	39.6
Zn	$ZnCl_2$	5000	39.6
Ca	$CaCl_2$	3000	39.6
Mg	$MgCl_2$	2500	40
Al	$AlCl_3$	4000	40
K	KCl	2500	39.6
Na	NaCl	2500	39.6
Bi	$BiCl_3$	50	40
Ag	$AgNO_2$	10	40
Ni	$NiCl_3$	100	40

吸取清液50ml，于125ml分液漏斗中，加MIBK10ml，剧烈振动1分钟，分层后，弃去水相，加入15ml 0.8%盐酸，振15秒，分层后弃水相，将有机相放入10ml带塞干燥比色管内，进行原子吸收测定。

标准曲线绘制：于一系列125ml分液漏斗中，分别加入含0、1、3、5、10、20、30、40、50μg金标准液，用10%盐酸控制体积50ml，以下同试液处理，同试样一起原子吸收测定。

表7　　三个管理样的杂质含量

元　素　%	鄂铜低	鄂铜中	鄂铜高
Cu	0.36	1.62	5.19
Zn	/	0.08	0.2
TFe	19.56	38.4	42.17
S	0.43	2.14	6.94
SiO_2	19.56	10.02	7.36
CaO	22.5	11.92	9.41
MgO	3.39	4.54	2.15
Al_2O_3	4.66	1.25	1.25
TiO_2	0.17	0.07	0.05
MnO	0.27	0.5	0.62
Co	0.004	0.013	0.026
Ca	0.0015	0.0017	0.0017
In	0.00011	0.0002	0.00053
Ni	0.001	0.002	0.003
P_2O_5	0.116	0.047	0.064
CO_2	18.52	13.54	9.29
K_2O	0.87	0.13	0.11
Na_2O	0.75	0.01	1.04
Ag	2.55	8.5	23

表8　　结　果　对　照

矿样号	分析结果 g/t		
	本　法	比色或容量法	外　验
鄂铜高	3.8	3.9	3.4
鄂铜中	1.3	1.2	1.2
鄂铜低	0.33	0.35	0.35
金管1号	0.8	0.8	0.85
金管2号	6.05	6	5.6
187	3.07	3.29	2.94
192	13.78	13.36	12.77
699	6.39	6.37	6.4
701	4.0	3.64	3.99
703	5.61	5.64	4.71
10548	2.9	2.2	2.5
10549	0.74	0.75	0.8
10550	0.66	0.9	0.8
10551	0.48	0.6	0.54
10552	1.47	1.35	1.2
10553	2.47	2.4	2.3
10554	1.47	1.6	1.8
10555	1.94	1.65	1.9
10556	1.16	1.2	1.2

六、管理样品及生产样品结果对照

结果对照见表8。

七、讨　论

（1）矿样焙烧时必须由低温升温，如果样品存在毒砂应在480℃焙烧2小时后升温到650℃焙烧，否则形成低沸点的Au/As合金造成金的损失，焙烧时一定要将硫化物破坏完全，否则结果易偏低。

（2）金的颗粒有的被硫化铁矿包裹着，当焙烧后被氧化铁包裹，溶矿时先用1＋1盐酸、后用王水溶矿，才能获得满意结果。

（3）据报道：40%铁、30%铜、44%镍和0.3% 钴不产生干扰。

（4）据报道：钨酸对金有吸附作用，样品溶解后必须过滤到容量瓶，否则结果偏低。

选自《江西地质实验》第二期（1983）

原子吸收火焰法测定岩石矿物中痕量金

魏连璧　魏晓荣

（吉林省冶金地质勘探公司研究所）

岩石与矿物中ppb级金的测定，应用无火焰石墨炉法是有效的。在缺少无火焰设备的情况下，我们开展了原子吸收火焰法测定痕量金的研究。

首先改进了电源、火焰、雾化系统，使仪器的测量精度提高，检出限约提高了一个数量级，因而可以在量程扩展10倍的情况下仍能取得较高精度的数据。其次，在金的富集方法上我们采用全量萃取法，选择醋酸丁酯作萃取剂，对萃取条件和干扰的消除进行了试验。从而提出了简便、快速测定痕量金的原子吸收火焰法。经内外验证和半年多的大批生产考验，取得了满意的结果。本法测定范围为0.002—1.0g／t，变差系数为5.4%。

实验部分

1．仪器工作条件及试剂配制

仪器　岛津AA—650原子吸收分光光度计。

工作条件见表1。

磷酸氢二铵　以1.2N盐酸配制为10%溶液。

饱和醋酸丁酯　取20份10%混酸、1份醋酸丁酯、0.4份溴化钾溶液，置于100ml分液漏斗中，振荡1分钟，分层后，弃去水相备用。

金标准溶液　配制成1ml＝1μg金的10%盐酸溶液。

表1　　仪器工作条件

波长	灯电流	通　带	燃烧器高度	空气流量	乙炔流量
2428Å	7mA	3Å	3mm	7.5l³/分	0.3l³/分

2.萃取条件试验

试验方法：取金标准5μg于100ml分液漏斗中，加50%9：1混合酸(盐酸：硝酸)20ml，50%KBr 2ml，用水稀至100ml。准确加入醋酸丁酯2ml，萃取1分钟，静置分层后进行测定。

按试验方法对酸度、溴化钾用量、水相体积、萃取时间，不同比例混酸、有机溶剂加入量等对金的萃取影响进行了试验。

试验证明

（1）酸度变化对金的萃取影响不大，小于8%和大于20%酸度吸光度略有降低。

（2）加入KBr金的吸光度有较大增高。加50%的KBr 1—6ml，效果基本一样，我们选用2ml；

（3）水相体积的变化对金的萃取无影响；

（4）金的溴化物30秒即可萃取完全；

（5）有机相5ml，20μg金即可完全萃取；

（6）不同比例的混酸对金的萃取无影响，而混酸的不同配法则对金的萃取有很大影响。先用浓酸混合后用水稀释吸光高度，浓酸先分别用水稀释后再混合吸光度低。

3.干扰元素试验

按试验方法与仪器选定条件对下列元素进行了干扰试验，结果表明：Al、K1500mg，Ca、Na1000mg，Mg800mg，Mn、Ti、Sr、Ba200mg，Cr100mg，Cu、Ni、Co、Pb、Zn 50

mg，Bi、V、Sb、Cd、Mo、W、Zr、Sn20mg，Ag、Pt-Pdlmg，Ca0.5mg，H_2SO_4、H_3PO_4 各2ml均未发现明显干扰，Fe1500mg有正干扰。

4．铁的干扰和消除

分别加Fe1500mg和不同量混酸于100ml分液漏斗中，按试验方法配制溶液，进行测定。结果见表2，由表可看出，用3：1的混酸，15%酸度Fe已产生吸收，随酸度增加吸收加大。但用9：1混酸时，15%酸度也不产生吸收（表3）。可见采用9：1混酸对消除Fe的干扰较为有利。当用10ml10%磷酸氢二铵洗涤

表2　　3:1混酸不同酸度时Fe的吸收

酸　度　%	Fe加入量（mg）	吸光度A
10	1500	0.000
15	1500	0.005
20	1500	0.020
25	1500	0.028
30	1500	0.091

表3　　9:1混酸不同酸度时Fe的吸收

酸　度　%	Fe加入量（mg）	吸光度A
10	1500	0.000
15	1500	0.000
20	1500	0.003
25	1500	0.020
30	1500	0.080

一次以后，用9：1的混酸，酸度高达30%，Fe也不干扰（表4）。

表4　　磷酸氢二铵消除Fe的情况

9:1混酸 %	Fe加入量 mg	吸光度A
10	2000	0.000
15	2000	0.000
20	2000	0.000
25	2000	0.000
30	2000	0.000

5．乳化问题

在进行全量萃取法过程中，出现乳化与有机相溶解增多的现象，我们分析了产生乳化的原因，是与样品的岩性及样品的残渣、沉淀的多少和萃取方法有关，根据上述情况，我们采取了两个对策。

（1）摇荡萃取　所谓摇荡萃取就是以旋转溶液为主，用力小。这样，可以大大减轻乳化与溶解量，而金的溴化物能完全萃取。试验证明，摇荡萃取可得到与激烈振荡的同样效果，但克服了乳化现象。

（2）用离心机澄清　采取离心机澄清3分钟，取得了满意的结果。

用平衡过的有机相作参比溶液。

6．分析方法与结果对照

（1）分析方法　称取10—15g样品于瓷舟中由低温升至650—700℃，灼烧2小时。取出冷却后，样品移入磨口三角烧瓶中，加入1:1王水70—100ml，低温煮沸30分钟再降低温度蒸至近干。冷后加50%9:1混酸20ml，加热溶解盐类，冷至室温。加50% KBr 2ml，准确加入5ml醋酸丁酯，加盖摇荡萃取1分半钟。

静置分层后，将有机相倒入100ml分液漏斗中（少量沉淀进入无妨）。静止片刻，将水相和沉淀物放出，有机相用10%磷酸氢二铵10ml洗涤一次，放入试管，用离心机澄清。用平衡过的醋酸丁酯作参比进行测定。

标准系列配制：分别取0.5、1.0、2.0……μg金于100ml分液漏斗中，加50%9:1混酸20ml、50%KBr2ml，用水稀至100ml。准确加入醋酸丁酯2ml，萃取1分钟，分层后放入10ml比色管中。

（2）结果对照　按上述方法用样品进行了回收试验，回收率很好。以铜镍矿和岩石等17个矿样，将本法结果同试金比色法和脉冲极谱法结果进行了对照，结果令人满意。

7．讨论

（1）应用火焰法进行痕量金的测定时，须设法使仪器的一些主要部位必须能长期保持高度稳定状态，来自多方面的噪音应减至最小。

（2）将残渣、沉淀及溶液在同一容器内，用有机溶剂萃取富集的方法，我们叫它全量萃取法。此法的特点是简便而又快速地富集样品中的全量金，基本上不产生残余金。

（3）关于摇荡萃取，即用旋转溶液的办法，将残渣与沉淀悬浮起来。在旋转（摇）的过程中，同时使残渣与沉淀上下荡动。只“摇”，有机相分散度小，只“荡”，使残渣与沉淀不能全部浮起而影响对金的萃取。

（4）燃烧头与雾室需保持清洁，测量前先用稀硝酸、酒精、醋酸丁酯依次各洗三分钟。

（5）乙炔钢瓶的压力最好不低于5 kg／cm²。

（6）蒸干后放置过夜时须保持较强酸度。

（7）萃取用混酸要浓酸之间先混，不可相反处置。

（8）玻璃器皿用后都要用稀王水清洗。

选自《全国岩矿分析经验交流会论文集》（1980）

醋酸丁酯萃取原子吸收法测定金的改进

罗德桑　刘再平　邹江俊　何月娥

（广西冶金地质研究所）

利用有机试剂萃取原子吸收分光光度法测定金，国内普遍采用甲基异丁基酮和醋酸丁酯作萃取剂，但萃取时间长，劳动强度大。在甲基异丁基酮萃取时，酸度的变化及水相体积的大小都会引起吸光度的变化，且铁（Ⅲ）离子有影响，需加以排除，但都不甚满意。我们根据资料试验了在王水介质中加入适量的溴化钾，使$AuCl_4^-$转化为$AuBr_4^-$，然后进行萃取，萃取速度快，容易掌握，效果较好。

本法可测定矿物中0.5g／t以上的金。

一、试验部分

1．仪器和主要试剂

仪器：采用国产WFD—Y2型原子吸收分光光度计。工作条件（表）：

波　长	狭　缝	乙炔流量	灯电流	空气流量	燃烧器高度
2428Å	0.1mm	30—35l/小时	4mA	400l/小时	5mm

试剂：

（1）金标准液　1ml=10μg金，20%的王水溶液（此液

不宜放置过久，用前配制）。

（2）醋酸丁酯（化学纯）。

2. 萃取条件的试验

（1）王水浓度的选择　取金标准20μg于25ml比色管中，分别加入不同量王水，以水稀至10ml左右，加入50%KBr溶液10—12滴，准确加入醋酸丁酯5ml，激烈振荡半分钟，静止分层后，按所选定的仪器工作条件测定。实验表明，王水浓度在15—30%最佳，我们选用20%的王水介质进行萃取。

（2）KBr用量及振荡时间的试验　按上述萃取条件，不加KBr吸光度为0.14，加入一定量的KBr吸光度大有提高（约0.21），且加入50%KBr4滴到1ml，效果相差无几，我们选用10—12滴。KBr用量过多，吸收值有所下降，这可能是由于KBr被硝酸氧化成单质Br_2，被萃入有机相，使有机相的比重增大，影响喷雾效果所致。试验并且证明先加KBr或先加有机萃取剂所及加入KBr之后是否放置对萃取效果无影响。

加入KBr后，金很容易被醋酸丁酯所萃取，一般振荡10次即可萃取完全，我们选用激烈振荡20—30次。

（3）水相与有机相体积比的影响　按上述选定的萃取条件，改变水相和有机相的体积比，按5:5、10:5、20:5、30:5、40:5、50:5进行试验，试验证明，在上述比例范围内，对测定结果毫无影响。

3. 干扰试验　根据含金矿物中可能存在的共生元素对22种元素进行了干扰试验。实验证明1mgAg，1.4mgPt，1.5mgGe、Cd，10mgBi、Cu、Zn，15mgCr、Mo，50mgHg、W，100mgAl、Sb，150mgSr，200mgPb、Zn，250mgMn、Ba，200μgPd，500mgCa，100mgFe，不干扰本法对金的测定。

4. 标准回收试验　称取经测定未含金的矿粉20g于瓷烧皿

中，放入马弗炉，稍打开炉门，由低温升至700℃，灼烧1小时。取出冷却，分别加入不同量的金标准，加1:1王水50ml（标准溶液体积应予扣除），以不同分析手续，测定结果如表1。

表1　　标准回收试验

编　号	加入金量（μg）	测得金量（μg）	回收率（%）
1	0.5	0.5	100
2	20	19.74	99
3	20	20	100
4	0	0	
5	0	0	

二、分析方法与结果对照

1. 操作步骤　称取10—20g矿样于熔烧皿中，放入马弗炉稍打开炉门，由低温升至700℃，灼烧1小时。中途翻动一次，待除去S、As及有机物质后，取出冷却，准确加入50ml 1:1新配制王水，放于振荡器上摇拌2小时，或静止过夜。加水50ml，摇匀、澄清、干滤。视含量高低吸取滤液5—20ml于比色管中，加50%溴化钾溶液10—12滴，准确加入醋酸丁酯5ml，振荡20—30次。静止分层后，以醋酸丁酯喷雾，调节仪器零点，然后将试样有机相喷雾进行测定。

标准系列：取标准金0、10、20、30、40、50、60μg于25ml比色管中，用20%王水稀至10ml左右，加50%溴化钾溶液10—12滴，加醋酸丁酯5ml，振荡20—30次，静止分层后测定。

2. 结果对照　取九个管理样按上述方法进行分析，将本法所得结果同原结果进行对照，结果很吻合。

选自《全国岩矿分析经验交流会论文集》（1980）

石墨炉原子吸收法测定矿石中痕量金

胡吉顺　刘玉祥

（辽宁地质矿产局实验室）

本试验确立的聚三氟氯乙烯—磷酸三丁酯（1∶0.6）为固定相，反相萃取色层分离富集、石墨炉原子吸收法测定矿石中痕量金的分析方法，在选定的条件下，基本上无背景吸收和共存元素的影响。实测绝对灵敏度为8.9×10^{-12}g／t，1％吸收；检出限为1.1×10^{-4}g／t、定量测定下限为2.2×10^{-4}g／t；含金量为0.38g／t的试样，15次测定的相对标准偏差为6.6％。

实验部分

1. 仪器

P—E 5000型原子吸收分光光度计。

HGA—500型石墨炉及其程序控制器。

AS—40型自动进样器及其程序控制器。

PRS—10型打印机。

金标准溶液：储备液1ml含1mg金；工作液1ml含0.1μg金。

聚三氟氯乙烯（KeL—F）：200目。

磷酸三丁酯（TBP）：化学纯

KeL—F—TBP固定相：将KeL—F与TBP按1∶0.6充分混匀，密封保存。用前浸泡在5％盐酸中。

亚硫酸铵洗脱液：0.2％水溶液。

聚氧化乙烯溶液：0.1%（10%盐酸溶液）。

抽吸过滤、分离富集装置

本试验采用试样抽吸过滤和分离富集同时进行的办法。其装置如图1。

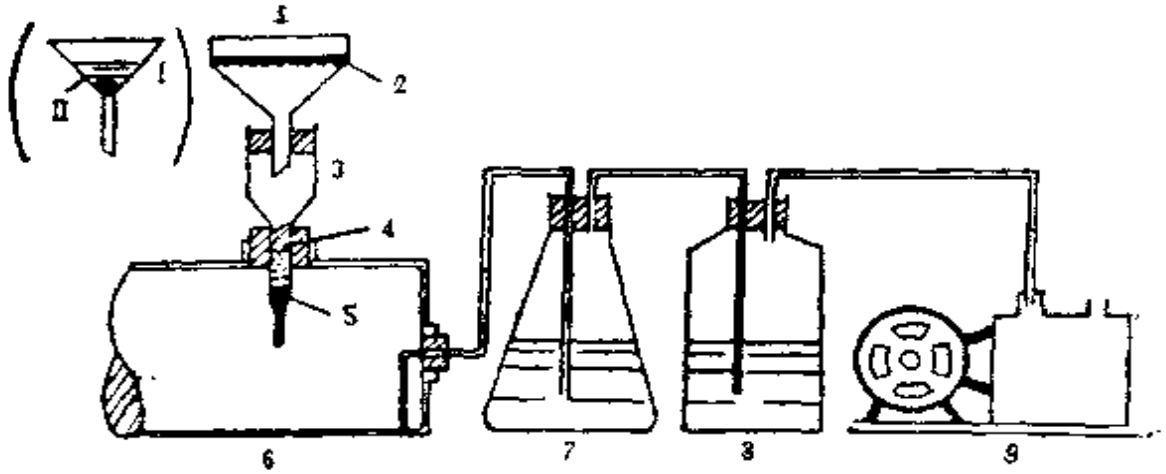


图1　抽吸过滤、分离富集装置示意图

1—布氏漏斗（或Ⅰ、普通玻璃漏斗）；2—滤纸（Ⅱ、脱脂棉、纸浆）；3—色层柱；4—KeL—F—TBP；5—脱脂棉；6—抽吸装置；7—废液瓶；8—缓冲瓶（内装NaOH水溶液并加有酚钛指示剂）；9—抽气泵

在色层柱颈底部垫上少许脱脂棉，将5%盐酸浸泡过的KeL—F—TBP固定相约0.5g，装入柱颈中，用细玻璃棒搅起并使之自然沉降即可。用前，先用1:1逆王水处理柱体，以氧化其中的还原性物质，再用20%王水平衡柱体，备用。

2．仪器工作条件（见表1、2、3）

实验结果与讨论

1．石墨炉原子吸收法测定条件的选择

表1　　P—E—5000型原子吸收分光光度计

吸收线波长（nm）	242.8
狭缝	低（L）
光谱带宽（nm）	0.2
灯电流（mA）	7
测量方式	浓度 AA—BG
测量信号	峰 高
校正标准	S_1—0.0050；S_2—0.0150
积分时间（sec）	2

表2　　HGA—500型石墨炉程序控制器

步骤	温度（°C）	斜坡升温时间（秒）	保持时间（秒）	基线（秒）	读出	内气流（ml/分）
1	120	10	20			
2	600	10	20	20		
3	2000	0（光控）	2		启动	0
4	2500	1	5			

表3　　AS—40型自动进样程序控制器

方　法	样品体积（μ）	交替体积（μl）	标准数
1	20	0	2

（1）干燥条件的选择　本试验选用20μl进样量，试液介质为0.2% $(NH_4)_2SO_3$水溶液，温度为120℃、斜坡升温时间10秒、保持时间20秒的干燥条件。

（2）灰化条件的选择　在选定的干燥条件下，以原子化温

度为2500℃、斜坡升温时间1秒、保持时间5秒，作灰化温度曲线。

试验结果表明，灰化温度在600℃以下，金的吸光度为恒值，本法选择温度为600℃、斜坡升温时间10秒、保持时间为20秒的灰化条件。

（3）原子化条件的选择　在选定的干燥和灰化条件下，作1秒斜坡升温和最大功率升温的原子化曲线。

试验结果表明，利用最大功率升温原子化，在1700—2900℃之间，吸光度基本趋于恒值，而且灵敏度比相同条件下斜坡升温原子化高得多。本法选用温度为2000℃、最大功率（光控）升温、保持时间2秒的原子化条件。

（4）内气流的影响试验　在原子化阶段，试验了0—100ml／分的内气流，对金原子化的影响。试验结果表明，停气比不停气的灵敏度要高得多。本法选用停气，即内气流为0ml／分。

（5）除残条件的选择　先测一含金量较高的试样，接着测定纯水的吸光度，再与单独测定纯水的吸光度相比较，观察在不同条件下的除残效果，见表4。

本法选用温度为2500℃、斜坡升温时间1秒、保持时间5秒的除残条件。

2．分离富集条件的选择

（1）试液酸度的选择　试验表明，金在1—50%的王水酸度下，均可定量被富集。本法选用20%王水酸度。

（2）试液体积的选择　试验表明，试液体积为10—200ml，金均可被定量富集。为进一步试验更低含量的金，在不同试液体积中被富集的情况，作了试液体积分别为20和100ml、均含0、0.02、0.10、0.15和0.20μg金的两条标准曲线，并加以比较。从图形看两条标准曲线基本上是重合的。本法选用的试液体积为100ml。

表4　　不同温度下的除残效果

温度*（°C）	第一次测金吸光度	第二次测水吸光度
2000	1.760	0.132
2300	1.756	0.095
2500	1.744	0.025**

* 斜坡升温时1秒、保持时间5秒。

** 相同条件下，单独测定纯水的吸光度为0.025。

（3）淋洗曲线　分别取0.01和0.10μg标准金的试液，经色层柱富集后，用近沸的0.2%亚硫酸铵水溶液洗脱，每次1 ml，共洗脱五次，分别测其吸光度。

试验结果表明，对痕量金用0.2% $(NH_4)_2SO_3$ 水溶液3 ml，即可全部洗脱下来。

（4）亚硫酸铵背景吸收的试验　在选定的条件下，对0.2% $(NH_4)_2SO_3$ 水溶液及一组标准系列，进行背景吸收测量，试验结果说明了0.2% $(NH_4)_2SO_3$ 在本试验条件下，基本上无背景吸收。

（5）共存元素的影响试验　试验表明，Ir、Os、Pd、Pt、Rh、Ru（各50μg）、Tl^{3+}（500μg）均不干扰金的测定。

3. 标准回收

采用标准加入法（含0—0.2μg 金溶液），测得其回收率为94—100%。

4. 试样测定

（1）标准液的制备　分取金工作液0.5和1.5ml各两份，于预先盛有50ml 1:1王水的烧杯中，于电热板上加热至微沸并保持20分钟，取下冷至室温后，用水稀至100ml，按装置1进行分离富集，然后，依次用10%硝酸、10%盐酸和0.1%盐酸各洗柱体二次，继续抽吸至柱体内无残留液，停止抽吸，取下色层

柱，用滤纸擦净柱颈，共吸净柱内的残留液，放回原处，向柱内准确加入3 ml近沸的0.2%亚硫酸铵溶液，抽吸洗脱金，洗脱液用干燥的5 ml小烧杯承接，摇匀后，按测定的条件测定。

（2）试样测定手续　称取试样10g于30ml瓷坩埚中、在高温炉中于700℃灼烧1—2小时，取出冷至室温，移入150ml烧杯中，加入1:1王水50ml，用玻璃棒搅匀，加盖表皿，于电热板上加热至微沸共保持1小时，取下稍冷，在搅拌下加入0.1聚氧化乙烯溶液2—3ml，用水稀至100ml，充分搅拌均匀，静置澄清。在装置1上进行抽滤富集，用20%王水洗净烧杯和矿渣，移去漏斗，以下同标准液的制备。其测得结果即为g／t数。

按上述的操作手续及选定的测定条件，测得的试样结果，见表5。

表5　　金　的　分　析　结　果

试样编号	本法结果（g／t）	原结果（g／t）
湖南金样*	0.36	0.380*
1	0.720	**0.76,***0.75
2	0.404	0.49,　0.48
3	0.013	0.019,　0.019
4	0.018	0.011,　0.013

* 此为本室管理样的定值0.38g／t。

** 此行为比色法结果。

*** 此行为中子活化法结果。

选自《岩石矿物及测试》第二期（1984）

PTSO萃取色谱法分离无火焰原子吸收光谱法测定矿石中痕量金

李玲颖　孙元明

（南开大学化学系）

韩志杰　高明珠　李洪琏

（天津废旧物资研究所）

张　硕　梁荣林

（天津大学分析中心）

摘要　本文利用新型高选择性萃取剂二对甲苯基亚砜（PTSO）为固定相，100—140目硅为载体，反相萃取柱色层法分离矿石中痕量金，再用无火焰石墨炉原子吸收分光光度法进行测定。对有淋洗液（盐酸－硫脲）存在下，石墨炉原子吸收测定痕量金的最佳条件进行了探讨。试验证明，PTSO反相萃取柱色层法至少可富集300ng金（限于测定方法）。用稀释法及标准加入法测定了矿石中痕量金，结果满意。用此法最低测定了0.0097g／tAu。

冶金、地质单位多在研究超低含量金的测定工作。泡沫塑料或XAD—7吸附树脂富集金存在含量越低回收也越低的问题。活性炭吸附又较费时。PTSO作为一种新型的萃取剂已首次被应用到金的反相萃取柱色谱中，它选择性高，方法简便，但能否测定痕量金尚未证实，本文用PTSO作固定相的反相萃取色谱法分离，无火焰石墨炉原子吸收法测定矿石痕量金。研究了石墨炉原子吸收在淋洗液存在下对痕量金的测定条件，绘制了低含量金的淋

洗曲线；分别用加入法和稀释法对试样中痕量金进行了回收，结果满意。

试验部分

1.仪器及工作条件

180－80型偏光塞曼原子吸收分光光度计（日本日立公司）；

金单元素空心阴极灯（日本日立公司）；

灯电流：10mA；测定波长：242.8nm；

光谱带宽：1.3nm；载气：氩气；

载气流量：200ml·min^{-1}；进样量（自动进样）20ml。

2.试剂

金标准溶液：1mg ml^{-1}，称纯金丝0.1000g，加王水10ml，水浴加热溶解，蒸至近干，加入少量盐酸将硝酸赶尽，然后用盐酸（2M）转移并稀释到100ml量瓶中。

低浓度金的标液用上述溶液稀释，现配现用，容器用热王水洗涤。

金淋洗液：盐酸（2M）－硫脲溶液（0.1M）。

3.条件试验

（1）测定条件的选择

1）石墨炉程序控制选择

干燥：在此阶段除去水份，以80—120℃，时间30秒为宜。

灰化：由于介质中含有硫脲，直接高温灰化时，硫脲爆发性灰化导致金的溅失，石墨管有大量烟气冲出，影响测定精度。经试验，灰化过程可分为二步：小温差斜坡升温和高温平台的灰化升温，结果表明，选择120—250℃20秒，及800℃20秒的两步升温灰化程序最佳（表1）。高于900℃时金的回收偏低。此灰化方式避免了金的损失，改善了测定的重现性，尽可能得到高的信号

表1　　灰化温度及方式对吸光度的影响

序号	1*	2	3	4	5	6	7	8
灰化条件	400°C 20′	120—400°C 40′	120—250°C 40′					
			400° 20′	500° 20′	700° 20′	800° 20′	900° 20′	1000° 20′
吸光度	0.227	0.228	0.228	0.227	0.232	0.242	0.204	0.150
背景吸收	0.012	0.010	0.006	0.008	0.007	0.006	0.006	0.004

*有烟冲出

和低的背景吸收。

原子化：灰化温度确定后，金的吸收峰随原子化温度升高而增大。考虑到石墨管的寿命及测定值范围，采用2750—2780℃，7秒即可。

消除温度：2800℃，时间3秒

2）介质影响：按照文献金的淋洗液采用盐酸（2M）—硫脲（0.1M）。在原子吸收测定时，硫脲对灵敏度有影响。但当硫脲浓度在0.05—0.20M之间变化时，对测定结果无影响，故文中选用0.10M硫脲浓度。

3）酸度对原子吸收灵敏度的影响：酸度对灵敏度略有影响。2.0M盐酸条件下线性范围较宽，金浓度可达10—40ppb线性最好。在0.1、0.5、1.0M酸度条件与2M盐酸近似，但线性范围略窄，结合淋洗条件采用2.0盐酸介质。

（2）分离条件　文献已对淋洗酸度、干扰元素以及色谱柱的制备均有论述。本试验仅对痕量金分离时固定相的负载量和痕量金的淋洗曲线作了试验。

1）固定相负载量

图1是不同负载量的固定相对淋洗曲线的影响，其中

20%固定相的峰形最好，大于20%则峰的拖尾现象严重，小于20%回收太低。故采用20%固定相。

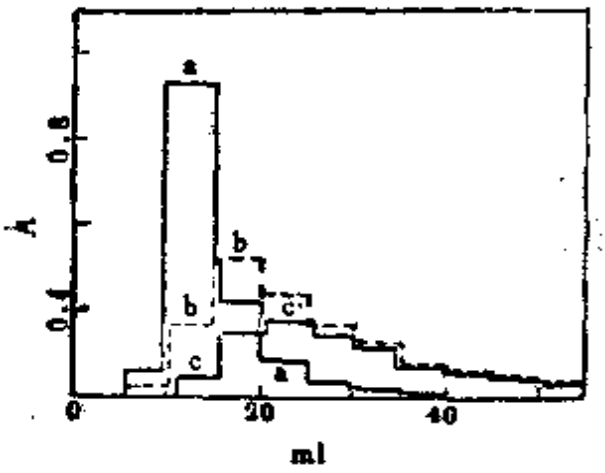


图1　固定相负载量对淋洗峰的影响
曲线：a—20%固定相；b—30%固定相；c—40%固定相

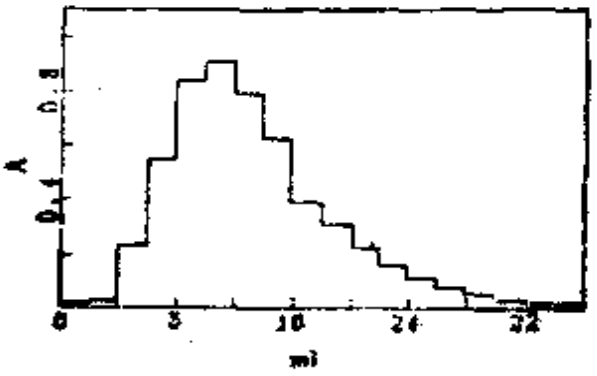


图2　1μg金的淋洗曲线

2）淋洗曲线

为了确定回收痕量金需要收集的洗脱液体积，作了上柱量为1μg金的淋洗曲线，见图2。当收集25ml时，回收率达到95%以上，对低含量金的测定能满足要求。

4.试验方法和测定金的回收率

（1）标准工作曲线：　配制5、10……100ppb金的盐酸（2M）—硫脲（0.1M）溶液，以试制作空白测吸光度，线性范围最低达10ppb。

（2）方法及回收：　将床高15cm、直径1cm，载体（硅球）粒度100—140目，固定相（PTSO）20%的色层柱用盐酸（2M）平衡后，液面放至与柱床面平齐。取一定量金标液加到柱上，以0.5ml／分流速吸附后用盐酸（2M）50ml淋洗，再换盐酸（2M）-硫脲（0.1M）洗脱金，用25ml量瓶定容收集洗脱液，直接用原子吸收测定吸光度。金的回收见表2。

表2　　标准金的回收

上柱量(ng)	2000	1500	1000	600*	300*
测量对浓度(ppb)	80	60	40	20	10
平均回收率(%)	97.2	95.7	101	94.6	97.4

* 收集洗脱液体积30ml

5.矿样分析

因为缺少含量合适的金矿样品，故采用空矿（含金$10^{-4}g\cdot t^{-1}$）加入法或高含量瓶释法进行分析。

称取矿样20g，在650℃灼烧两小时，冷却后加王水（1＋1）150ml，加热煮沸后，保持微沸一小时，加水100ml，抽滤，洗涤残渣若干次。将滤液浓缩至50ml左右，以0.5ml／分流速过柱，然后用盐酸(2N)洗柱至无黄色。换盐酸(2M)－硫脲(0.1M)以流速1ml／分淋洗柱，用25ml量瓶定容收集洗脱液，摇匀后测吸光度。见表3。如将金的洗脱液再用MIBK萃取富集后用原子吸收法测定，可将测定范围再提高10—15倍，满足了地质部门$10^{-3}g/t$测定需要。

表3　　合成矿样分析结果（g／t）

金含量	1.00	0.24	0.12	0.090	0.050	0.010
测量值	0.942	0.249	0.121	0.093	0.047	0.0097
方　法	←——稀释法——→			←——加入法——→		

选自《理化检验》化学分册　第二期（1986）

加弧台涂镧石墨炉原子吸收光谱法测定黄铁矿单矿物中微量金

严德忠

（四川冶金地质科学研究所）

石墨炉原子吸收光谱法测定岩石和矿物中金的文献较多。而用于单矿物中微量金的分析似未见报道。金在矿物中的赋存状态研究要求分离单矿物，并测定其中金的含量。为此本文研究了萃取分离和无焰石墨炉原子吸收光谱法测定金的条件，并应用于黄铁矿单矿物中微量金的分析。本文采用涂镧石墨管加弧台技术。选择对金萃取分配系数高、选择性好的烷基硫醚富集金，用硫脲反萃取。方法测定下限为0.05g／t（取样0.1g），其精度令人满意。

实验部分

1.仪器与试剂

日立170—50A型原子吸收分光光度计；GA－2型石墨炉；056型笔录仪；西德微量进样器(10μl、20μl)；金空心阴极灯(上海电光器件厂)；全热解石墨片（沈阳金属研究所）。

金标准溶液：用纯度高于99.99%的金粉溶于王水配制，储备溶液酸度为10%盐酸，含金0.5mg／ml。用10%盐酸稀释配制工作标液，含金为40ppb。保存于聚乙烯塑料瓶中，至少可稳定两周。

萃取溶液：30ml二正辛基硫醚（DOS，天津试剂三厂），与环己烷500ml混合。

反萃取溶液：1g分析纯硫脲溶于100ml二次蒸馏水中。

2.涂层方法

用零号水砂纸将全热解石墨片磨成长10mm、厚1mm、宽3mm的弧形平台（半径—10mm）简称弧台。将上述弧台及标准石墨管放入装有4%硝酸镧溶液的塑料小杯中，浸泡24小时以上，然后将杯移入真空干燥器内（干燥剂为浓硫酸），减压20—30分钟。待石墨管内释出气泡停止后，取出弧台和石墨管，置表面皿上常温风干。再放入105℃烘箱内干燥1小时。最后，把石墨管装入原子化池，弧台推入石墨管内。在通氩气（1L／min）保护下按下述程序碳化处理：干燥22A（～110℃），60秒；灰化95A（～900℃），60秒；原子化270A（～2700℃），10秒，此处理重复两次。为了增加表面的碳化镧复盖度及厚度，碳化涂镧过程应重复进行一次。

3.试验方法

取一定量金标准溶液于60ml分液漏斗中，加3N的盐酸至40ml左右，再加2mlDOS—环己烷，振荡2分钟，静置30分钟，弃去水相*。用1%盐酸洗有机相两次，每次10ml，振荡30秒。然后准确加入2—5ml 1%硫脲溶液，振荡2分钟。将硫脲溶液放入10ml比色管中（前1ml弃去），离心30秒，取20μl此溶液，按表1所列仪器条件测定金的吸光度。

表1　　仪器工作条件

波长242.8nm	灯电流　10mA	响　　应　1
标扩　1	光圈　O	笔录仪电压　5mA
氩气　1.5升/分	加热方式　阶梯	进样体积　20μl
干燥　22A，30秒	灰化　25A，35秒	原子化　210A，5秒

* 若用有机相直接进样测定，将有机相放入10ml比色管内离心，进样10μl

结果和讨论

1.灰化和原子化曲线 图1和图2分别为灰化和原子化曲线图。灰化电流过低，硫脲分解不完全，致使原子化阶段出现假吸收，但灰化电流大于50A，金明显损失，曲线急剧下落；40—45A范围，曲线平缓，此范围所对应温度为400—450℃。由图2可见，当试液注入石墨管内弧台上升温时，弧台仅受管壁辐射加热，弧台温度显然迟后管壁温度。所以有弧台时原子化曲线前期，金的吸收信号比无弧台时低。而当电流增加到一定值后，试液从弧台上原子化的效率大大增加，这时石墨管内空间温度与弧台表面温度相近，金从弧台蒸发进入检测空间区，受温度梯度影响小，弧台起了改善等温性的作用，使金的吸收信号明显增加，这是弧台导致灵敏度增加的原因。石墨管及弧台经涂层以后，碳化锡填充了部分石墨孔隙，减少了渗透性，原子蒸气通过炽热管

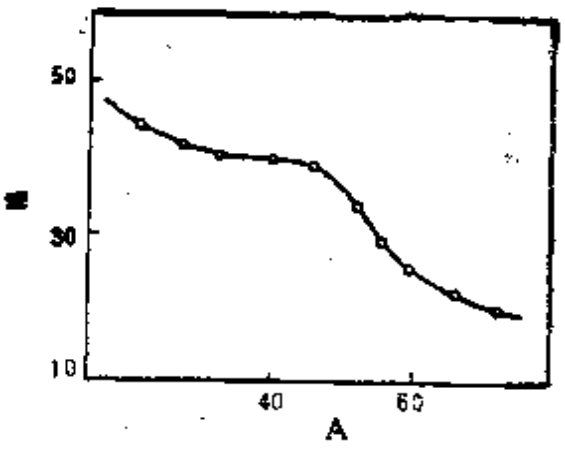


图1 灰化曲线

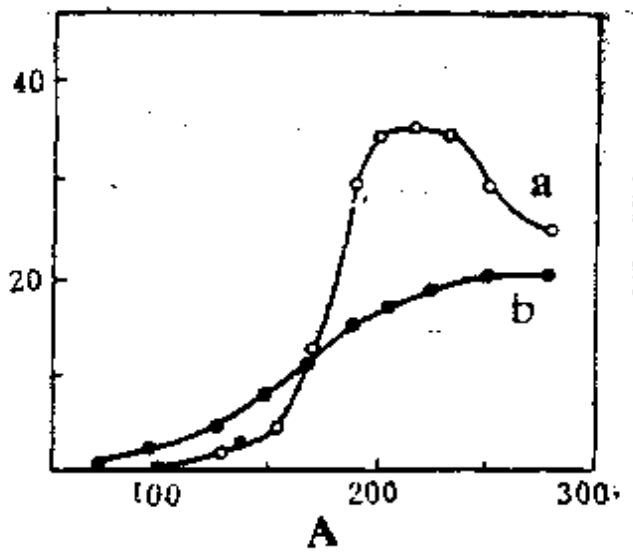


图2 原子化曲线

a—有弧台；b—无弧台

壁向外渗透扩散的程度受到了抑制，也是使灵敏度增加的一个因素。

2.精密度、石墨管寿命 由表2的测定数据可见，涂层技术和弧台技术对精密度的改善是明显的，原因之一是渗透性和记忆效应减小，而弧台比平台更有利于减少试液的流散和减小挡光的可能性，挡光较少，就有可能使用较小的负高压，较小的灯电流，这些对改善仪器的稳定性都是有利的。

表2 精密度比较

管型	标准管	标准管 +平台	涂钢管 +弧台
相对标准偏差* (%)	7.27	4.35	1.46

*n = 11

实验证明，涂镧管使用次数可达250次，而日本标准石墨管的使用寿命也只有100—150次。这是因为碳化镧涂层增加了石墨管的抗氧化性。石墨管使用寿命的增加改善了测定的重复性。

3.萃取 长链烷基硫醚从盐酸介质中萃取金，不仅分配系数高，选择性也好。文献研究了二正辛基硫醚从盐酸、氢溴酸、碘化钾、硫酸中萃取金、铂、钯的机理指出，金以AuX_3，DOS单分子溶剂化合物形式被有机溶剂（环已烷）萃取。本文试验了二正辛基硫醚的环已烷溶液，从盐酸、氢溴酸、王水介质中萃取金的条件。图3为盐酸、氢溴酸、王水的浓度对金吸光度的影响，其中以盐酸介质3—6N时吸光度较为稳定，因此，选择盐酸介质为宜。

试验还表明，从3N盐酸、氢溴酸中萃取金，振荡一分钟即可平衡，说明DOS与金成络合物的萃取动力学速度很快。水相（3NHCl）与有机相（环已烷）的体积比从25至1内变化，对萃取均无影响。

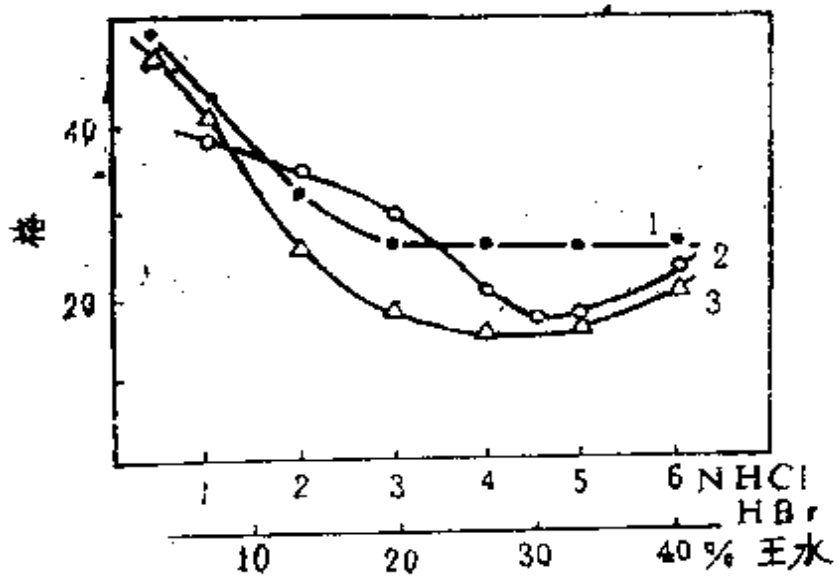


图3 酸度影响

1—HCl；2—王水；3—HBr

4.反萃取 有机相直接进样，由于溶液容易扩散和渗透，影响测定再现性。硫脲可将Au^{3+}还原为Au^{+}，并与之生成$Au[CS(NH_2)_2]Cl$稳定的络合物，用一定浓度的硫脲溶液将金从环已烷—DOS有机相中反萃取出来，以硫脲溶液进样，可提高测量精密度。

硫脲浓度1—3%范围内结果稳定，硫脲浓度增加，势必增加灰化时间，导致精密度下降，本文选用1%硫脲溶液为反萃取剂。从2ml环已烷—DOS溶液中反萃取金，硫脲（1%）用量3—5ml对吸光度影响不大，一次反萃取率为98%以上。

表3列出了环已烷—DOS进样和硫脲进样测定金的相对标准偏差。

5.干扰 本文针对黄铁矿试样有选择的做了几种元素对萃取金的影响试验。结果表明2gFe；1gAl、Ni、Zn、Cu；0.5gTi、P不干扰金的萃取；3gCa、Mg稍有负干扰；1gPb稍有正干扰。由于无焰分析金灵敏度很高，取样量很少，因而可以预计

表5　　两种介质进样的精密度比较

进样介质	环已烷—DOS	硫脲（1%）
相对标准偏差（%）	8.1	3.4

表4　　试样分析结果

样　　号	本法测得值 g/t	火焰原子吸收法测得值 g/t
铜镍矿	0.12×2,0.15×2,0.13 0.16,0.17×4,0.125	0.16*
黄铁矿单矿物Y44	0.24,0.22,0.21	—
黄铁矿单矿物Y45	0.15,0.11,0.10	—
黄铁矿单矿物Y49	0.09,0.09,0.06	—
黄铁矿单矿物30402	3.7	3.43
黄铁矿单矿物30403	0.76,0.68	0.76
黄铁矿单矿物30405	7.65,7.26	7.75
黄铁矿单矿物30406	3.15 3.08	2.85

*标准值

本方法不仅适用于黄铁矿单矿物，也可用于其它多种单矿物如黄铜矿、针镍矿、闪锌矿、方铅矿以及一般岩石等。

6.工作曲线　取金标准溶液0、40、80、120、160ng按试验方法测定吸光度。硫脲反萃取液进样，金的线性范围为0—60ppb。

7.试样分析　称0.1000g黄铁矿单矿物于100ml烧杯中，加5

ml的盐酸，微热几分钟后，再加2ml硝酸，继续加热分解，并蒸发至近干。加10ml3N盐酸，微沸情况下滴加甲醛至无NO_2棕色气体逸出为止。继续加热5分钟。冷后转入60ml分液漏斗中，用3N的盐酸稀释至40ml左右，以下按实验方法操作。表4列出铜镍矿标样及部份黄铁矿单矿物分析结果，与标准值或火焰原子吸收光谱法测定值相符，误差在允许范围内。

通过测定铜镍矿标准样品(n=11)计算标准偏差为0.02g/t。

选自《冶金分析》第六期（1985）

α—庚基吡啶萃取无火焰原子吸收测定地质样品中微量金

甘尉棠　张毓凡

（南开大学化学系）

张肇宏　贾天增

（河北省地质矿产局岩矿测试中心）

摘要　本文采用自己合成的α—庚基吡啶萃取富集微量金，试验了萃取酸度、时间、水相体积、萃取剂浓度、硫脲洗脱及伴生离子影响等条件，拟定了萃取富集石墨炉原子吸收测定微量金的方法。本法适用于地质样品中及选矿尾矿中0.001—0.xppm品位金的测定，当标准金量为0.012ppm时，测定12次，变动系数为3.03%；当样品中金量为 0.013ppm 时，测定4 次，变动系数11.9%。本法检出限0.2ng／ml，绝对灵敏度11.8pg1%吸收。

Ml·qbal和M·Ejaz研究了α—己基吡啶(HPy) —苯萃取金的各种条件及在硫氰酸盐介质中多种元素的萃取性能。我们以HPy为萃取剂，二甲苯为有机溶剂，从复杂组分的试液中分离和富集微量金，然后用火焰原子吸收测定。

α—庚基吡啶（HpPy）盐酸盐可离解成一价的$HpPyH^+$阴离子，可以和金的络阴离子反应，生成离子对络合物被二甲苯萃取。试验表明，可萃络合物的组成为$(HpPy)_2HAu(SCN)_4$。HpPy对金有很好的选择性，能在较宽的盐酸酸度下，在硫氰酸盐介质中定量萃取金。在水相和有机相（1:1）条件下，萃取率达99.8%。用盐酸—硫脲将金反萃取到水相后，用石墨炉原子吸收测定。

实验部分

1.仪器 日立180—80型微光塞曼原子吸收分光光度计。日立180—80型石墨炉原子化器，自动进样系统和数据处理系统。

2.主要试剂

（1）α—庚基吡啶（南开大学化学系合成）。

（2）0.1 M HpPy—二甲苯溶液：1.78gHpPy溶于100ml二甲苯中。

（3）盐酸：1N，0.05N

（4）金标准溶液：1ml相当于20μg 金溶液（10%王水），工作时配成每毫升相当于0.100μg金溶液（现用现配）。

（5）1M硫氰酸钾水溶液。

（6）0.1M盐酸—0.1M硫脲：0.76g硫脲溶于水中，加盐酸0.83ml，水稀释至100ml。

（7）聚环氧乙烷：0.2%水溶液。

（8）尿素。

3.实验步骤

在60ml分液漏斗中加入金标准溶液，用1N盐酸稀释至25ml，加尿素0.5g，摇匀使之溶解，加1M硫氰酸钾0.5ml，摇匀；加0.1M HpPy—二甲苯5ml，萃取4分钟，分层后弃去水相，用0.05N盐酸摇洗有机相2—3次，水相弃去，加0.1M盐酸—0.1M硫脲溶液5ml，反萃取4分钟，分层后将水相放入10ml干燥离心试管中，石墨炉原子吸收测定。

结果与讨论

1.仪器工作条件 试验采用流量为200ml/分的氩气为保

护气体。试验表明，原子化时停气比不停气灵敏度高5倍，故本试验采用停气方式。

对金在盐酸—硫脲介质中的干燥、灰化、原子化温度和时间进行了试验，见图1。

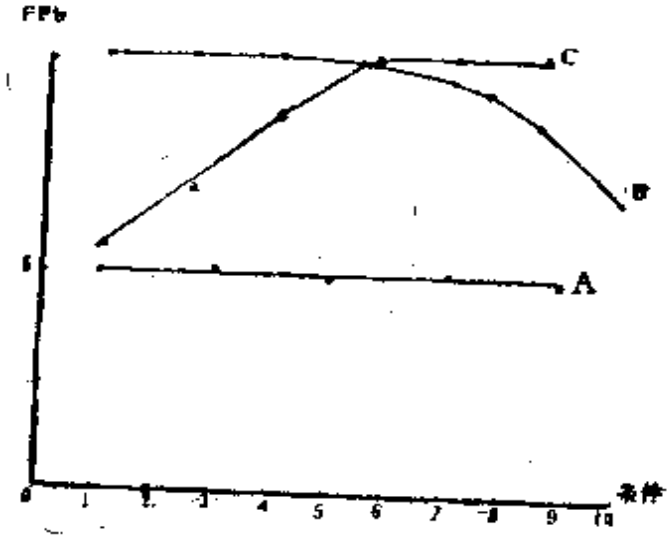


图1 干燥、灰化、原子化温度的影响

A—干燥温度（80—120°C）30秒

B—灰化温度（400—700°C）25秒

C—原子化温度（2300—2800°C）5秒

由图1可知，灰化温度大于600℃时，金明显损失，本试验选择500℃灰化25秒。

表1 工 作 条 件

光源：金空心阴极灯	干燥温度：80—120°C(30秒)
波长：242.8nm	灰化温度：120—500°C (5秒)
灯电流：7.5mA	500—500°C(25秒)
狭缝：1.3nm	原子化温度：2600°C (5秒)
氩气200ml／分，原子化停气	进样体积：20μl
石墨管：管型	清除温度：2800°C(3秒)

2.萃取条件选择 取标准金10μg按实验步骤手续，分别改变盐酸浓度，硫氰酸钾浓度，HpPy浓度萃取时间，水相体积等条件，选出合适的萃取条件为：盐酸浓度小于2N；硫氰酸钾浓度为0.02M；HpPy浓度为0.1M；萃取时间4分钟；水相体积25ml。体积增大，萃取率稍有下降，所以标准金和试样在萃取时体积应保持一致（图2）。

3.萃取率 按实验步骤手续在20℃时，5ml有机相一次萃取率E按下面公式计算：

$$E = \frac{\text{被萃取到有机相中金}}{\text{金在两相中的总和}} \times 100\%$$

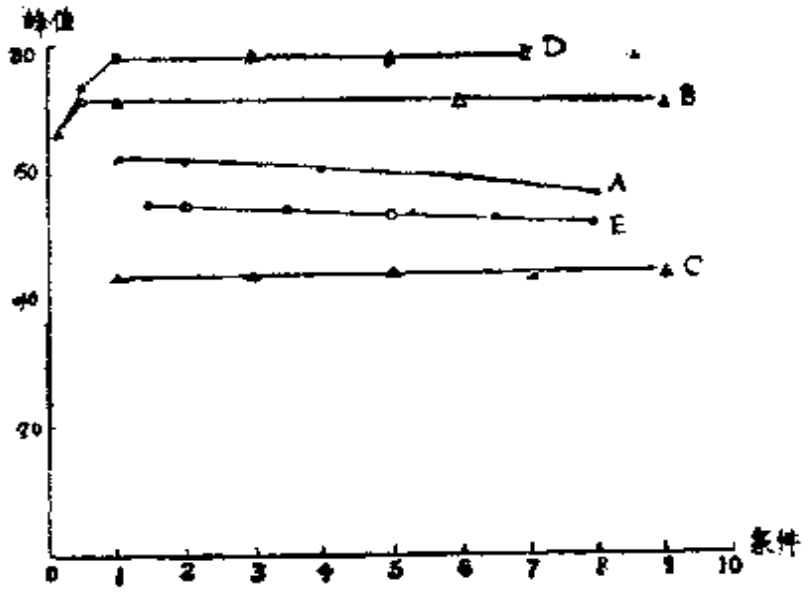


图2 萃取条件的选择

A--盐酸浓度（0.5—4.0N）；B—硫氰酸钾浓度（0.001M—0.06M）；C—萃取时间(1—5分钟)；D—HpPy浓度（0.05—0.4M）；E—水相体积（5—50ml）

4.反萃取条件选择 金与硫脲可形成稳定络离子 $Au[SC(NH_2)_2]^{+}$ 硫脲还原Au(Ⅲ)为Au(Ⅰ)。我们用硫脲溶液将金从有机相反萃取到水相，石墨炉原子吸收测定时硫脲可在灰化阶

表2　　萃　　取　　率

加入金量 (μg)	有机相 (ml)	水　相 (ml)	水相中残留金 (μg)*	有机相中金量 (μg)	萃取率 (E)
10	5	5	0.025	9.975	99.8
10	5	10	0.030	9.970	99.7
10	5	20	0.050	9.950	99.5
10	5	30	0.062	9.938	99.4
10	5	40	0.080	9.920	99.2
10	5	50	0.12	9.880	98.8

* 催化比色（铋—亚汞）测定

段除去，测量背景值较低。

试验表明，采用中性硫脲0.1M溶液5ml一次反萃取可以回收83.7%的金，加大硫脲浓度回收略有增加，采用0.1M盐酸—0.1M硫脲溶液5ml一次反萃取可回收93.8%的金，盐酸浓度从0.1N增加到0.5N对回收影响不大，反萃取时间采用4分钟。

5.伴生元素的影响　Fe、Co、Ni、Cu、Pb、Ca、Mg、Al、K、Na、Ag等均干扰无火焰原子吸收法测定金。经α—庚基吡啶萃取分离，毫克量的下列元素不干扰测定，K(100)、Zn(5)、Co(5)、Ni(5)、Cr(6)、Ag(0.5)、Cd(2)、As(1)、V(10)、W(1)、Mn(5)、Tl(5)、Mo(0.1)。将萃取样品后的有机相进行光谱半定量分析，只检出微量锌、钼、锶，其它元素均未检出。

6.硝酸的影响及消除　样品分解采用王水，这样水相中将残存少量未分解的硝酸，硝酸使萃取率下降，加入适量尿素可以消除。按实验步骤加入10μg金及不同量的硝酸和尿素，用5ml HpPy—二甲苯溶液萃取，火焰原子吸收测定。

表3　　尿　素　的　作　用

硝酸（ml）	1	2	3	3	0	0
尿素（g）	0.5	0.5	0.5	0	0	0.5
峰值（格）	62	62	58	33	62	62.5

样品分析

1.分析手续　称取20g样品于6×12cm的方瓷盘中，放入马弗炉中低温升至600℃灼烧1小时，取出，转入250ml烧杯中，加入（1＋1）王水80ml，加热溶解后低温蒸至约20ml取下，加0.2%聚环氧乙烷数滴，抽气过滤，用少量2%盐酸洗残渣5—6次，滤液转入100ml容量瓶中。

分取清液25ml于60ml分液漏斗中，下同试验步骤手续。

金标准工作曲线：取金0、0.01、0.05、0.1μg，用1N盐酸稀至25ml。由仪器浓度直读打印出ppm结果。

2.样品分析结果对照（表4）。

3.方法的精密度、准确度及检出限

表4

样品 / ppm / 方法	招远尾矿$_1$	招远尾矿$_2$	岫岩尾矿	湘西尾矿	GAu—1	GAu—2	GAu—3	GAu—4
本　法	0.46	0.22	0.35	0.62	0.014	0.0009	0.0062	0.037
中子活化					0.013	0.0006	0.0051	0.035
催化比色	0.35*	0.21*	0.36	0.62	0.015	0.001	0.0062	0.035

* 容量法结果

(1) 精密度

1) 标准金0.012ppm测定12次，$\overline{x}$ =31.16（峰值） S=0.945 RSD=3.03%。

2) GAu—1样品测定4次，Au ppm为0.0130、0.0124、0.131、0.0160，$\overline{x}$ =0.0136 S=0.00161 RSD=11.9%

(2) 准确度

GAu—1参考值 μ_0=0.013ppm 按t检验公式：

$$t = \frac{|\overline{x} - \mu_0|}{S} \cdot \sqrt{n} = 0.75$$

置信水平95%，查t值表：$t_{(n,a)} = t_{(3,0.05)} = 3.18$，因为$t < t_{(n,a)}$，所以本法无系统偏差。

(3) 检出限

取0.001ppm金硫脲溶液，无火焰测定14次，标尺扩展5倍，$\overline{A}$=0.756，S=0.06368

$$\text{检出限} = \frac{C \cdot 2S}{\overline{A}} = 0.2\text{ng/ml}$$

选自《黄金》第二期（1986）

二正辛基亚砜－乙酸丁酯萃取原子吸收光谱法测定金

郭漾光　虞承伟　孙亚东

（山西省地质局实验室）

随着地球化学找矿的需要，对于岩石矿物中金的测定，要求的检测极限愈来愈低。溶剂萃取－原子吸收光谱法具有较高的选择性和灵敏度，是较好的测试手段。

近年来，对亚砜的萃取性能的研究引起了人们的极大兴趣，文献报道了亚砜的性能及萃取金属元素的行径。

本文拟定了在5%的王水介质中，用0.10M亚砜－乙酸丁脂萃取金，以空气－乙炔火焰原子吸收测定。测定范围：0.0x—xg/t，分析结果能满足地质要求。

实验部分

1.试剂和仪器

0.10M二正辛基亚砜（DOSO）－乙酸丁酯：称2.745 g 亚砜〔$(C_8H_{17})_2SO$〕溶于100ml乙酸丁酯中。

金标准溶液：称纯金0.1000g于100ml烧杯中，加王水（1＋1）20ml，15%KCl2ml，在水浴上蒸至恰干，加 HCl（1＋1）5ml，水浴上再蒸至恰干。用1N HCl洗入1000ml量瓶中，释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 100μg金。吸取此溶液，用1N HCl配制每毫升含5μg的工作液。

日立508型原子吸收分光光度计。

金空心阴极灯。

2.实验方法

吸取5μg金于100ml量瓶中，加入5ml王水，释至95ml，准确加入5ml亚砜－乙酸丁酯，萃取1分钟，静置分层，以有机相喷雾测定。

仪器工作条件选定如下：

波长：2428Å　灯电流：10mA　狭缝：入射“1”　出射“2”　空气流量：16升／分　乙炔流量：1.5升／分　测低含量时可用标尺扩展“1”档≈2倍

结果和讨论

1.稀释剂的选择　文献介绍的亚砜的稀释剂，经火焰喷雾，我们发现三氯甲烷产生恶臭味，环已烷背景吸收很大，苯、二甲苯毒性较大，因此我们另选稀释剂，经试验，用乙酸丁酯效果较好。

2.亚砜浓度对萃取金的影响　吸取5μg金于100ml量瓶中，加入5ml盐酸，稀至95ml，准确加入不同浓度的萃取剂5ml，萃取1分钟，静置分层后测定。结果见表1，0.10M亚砜已能定量萃取金。

表1　　亚砜浓度对萃取金的影响

亚砜浓度(M)	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20
读数（格）	8.8	13.5	13.7	13.2	13.8

* 当亚砜浓度大于0.20M时，溶解不完全。

3.萃取体系及酸度对萃取金的影响 按“实验方法”，在5%盐酸及5%王水体系中进行萃取，实验证明，体系对5μg金的萃取没有影响。考虑溶样时是王水，因此采用王水体系。王水浓度在2—18%，对5μg金的萃取没有影响，方法中选用5%的浓度，萃取时间在半分钟以上就可萃取完全。而有机相与水相的体积比达1：20，对金的萃取也没有影响。

表2　　金的回收率

基　体*	Au的加入量（μg）		
	0.50	1.00	5.00
(2—10g)	金的回收量（μg）		
蒸馏水		0.99	
铜镍矿		0.90	5.05
铬铁矿	0.50	0.95	5.25

* 基体矿样的基本组分

4.金的回收率 表2表明，金的回收率在90—105%。

(1) 铜镍矿　Cu0.47，Ni0.84，$Cr_2O_3$0.46，S3.3，SiO_2 31.94，$Al_2O_3$2.21，CaO1.99，MgO28.10，FeO28.10%；Au0.16，Os0.026，Ru0.025，Pt0.35，Pd0.15，Rh0.011，Ir0.027g／t。

(2) 铬铁矿　Ni0.18，$Cr_2O_3$33.15，S0.30，$SiO_2$15.10，$Al_2O_3$5.04，CaO0.23，MgO20.81，$Fe_2O_3$21.56，Mn 0.28%；Os0.065，Ru0.112，Pt0.07，Pd0.03，Rh0.06，Ir0.050g／t。

5.共存元素的影响 按“实验方法”加入各种不同的共存离子，结果见表3，共存离子在表列含量范围内影响不大。

6.精密度 按矿样分析手续，平行分析10次测定结果平均值：59.88g／t；极端值：61.75—59.75g/t；标准偏差S = ±2.23；变动系数 = 3.8%。

表3 共存元素的影响（加入Au 5μg）

共存离子	加入量（mg）	测得金（μg）	共存离子	加入量（mg）	测得金（μg）
Rh	1	4.85	Ru	1	5.45
Ir	1	4.95	Fe	300	5.05
Pt	1	5.30	Tl	5	4.75
Pd	1	5.25	Sb	10	4.85
Os	1	5.05	W	5	4.85

分析步骤

称取40g样品于瓷蒸发皿中，在高温炉中700℃灼烧2小时，将样品中的有机物、碳、硫及硫化物等充分氧化。灼烧后的样品，放入300ml锥形瓶中，加王水（1+1）100ml，加热微沸1小时后静置过夜，加0.1%动物胶冲稀至200ml，摇匀，过滤。分取一定量的滤液（视金的含量而定）于100ml量瓶中，用水稀至95ml左右（控制酸度在5%左右），加亚砜－乙酸丁酯5ml，萃取1分钟，静置分层，进行原子吸收测定。

标准曲线的绘制：

分别吸取不同量的金标准溶液，按“实验方法”规定，绘制标准曲线。

结果计算

$$Au(g/t) = \frac{\text{测得的ppm数} \times \text{有机相体积}}{\text{试样重(g)} \times \frac{\text{分取量}}{\text{稀释量}}}$$

表4　　样品分析结果

样品号	本法 (g/t)	活性炭吸附容量法(g/t)	样品号	本法 (g/t)	活性炭吸附容量法(g/t
2156	84.00	82.67	2163	265.83	252.09
9	16.35	15.89	5	47.30	44.59
60	0.13	0.14	管70	0.18	0.15—0.35
1	71.75	69.21	新管80	7.55	7.0*
2	2.78	2.85	72—Pt—02	0.12	0.15**

* 铅试金容量法　　** 铅试金比色法

选自《理化检验》化学分册　第四期（1984）

化学光谱法测定地质试样中痕量金

陈绍仁

（河南省地质局实验室）

金在地壳中的平均值约为$4\cdot10^{-7}$%。目前测定痕量金，尚无简便的方法，笔者曾用交换树脂富集金、铂和钯，光谱测定，20g取样金的检测限为$2\cdot10^{-7}$%。但是效率较低，不能适应客观的要求。本文参照招远金矿的方法以活性炭吸附，光谱法测定痕量金可满足化探扫面与金矿地质工作的需要。

实　验

1.试剂

（1）金标准溶液　取纯金0.1g溶于王水，以20%王水稀释到1000ml，使每毫升含Au100μg

（2）粉状活性炭　三级纯，棒磨至200目，以2%NH_4HF_2浸泡，2%HCl洗后抽滤水洗烘干备用。

（3）活性炭吸附柱的制作　量取1%纸浆400ml，加入活性炭2.5g搅匀，供10个测定用。玻璃柱底部放一多孔塑料滤板(6)，其上铺一小片滤纸（5），量取纸浆20ml倒入柱中抽气压平（4），再量取混有活性炭的纸浆40ml倒入柱中（3），抽气压平（2）即可。此柱上接布氏漏斗（1），下接抽滤瓶，以真空泵抽气减压（7），见图1。

2.分析手续 称取200目样品10—20g于400ml烧杯中，以水润湿，加王水40—60ml。低温（70℃）溶解约1小时后再升温，摇动数次。待浓缩至原体积的一半时，以水冲洗表皿与杯壁至80ml，摇匀。通过布氏漏斗、活性炭纸浆柱抽气过滤，金富集在活性炭中。用热的4%稀王水洗涤酸不溶物。取下布氏漏斗，用热的2%NH_4HF_2，与热的5%HCl溶液交替洗柱。取出活性炭纸浆饼，放入10ml瓷坩埚，在马弗炉中650°—700℃灰化，灰份约0.5mg。加入缓冲剂10mg搅匀，全部装入一根电极，备光谱测定。

3.光谱测定

（1） 标准配制 以纯碳粉为基体5mg碳粉中含Au0.01、0.02、0.04、0.1、0.3、1、3、10、30μg。取此标准50mg与缓冲剂100mg混匀，可使用10次。

（2）缓冲剂与分析线对

纯炭粉含Pt0.015%。

AuI 2675.95—PtI 2659.45Å 0.01—1μg

AuI 2748.26—PtI 2659.45Å 0.3—30μg

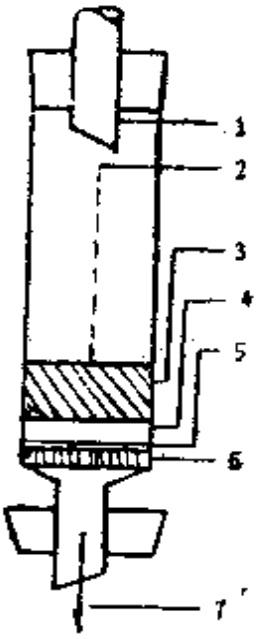


图1 活性炭吸附柱

（3）摄谱仪 PGS—2型，光栅刻线651／mm，中间波长3000Å，中间光栏2mm，狭缝10μm。

（4）激发条件 上电极锥形，下电极孔径2.5mm，深3mm，厚0.5mm，杯形细颈。交流电弧2安3秒，11安烧完，约80秒钟。

实验结果与讨论

1.试样的分解

分析误差决定于金的赋存状态，金的颗粒细则误差小，其次，试样的分解要完全。

硫化物试样，先用逆王水少量多次加入分解，待剧烈作用停止，再补加HCl加热溶样。

含铁高的氧化矿与焙烧后的黄铁矿，应先加盐酸待铁分解后，再加硝酸溶矿。如发现炭质漂浮物，残渣应焙烧再次酸溶一次，一般含炭试样于650℃充分焙烧，再以王水溶矿对特殊的含炭试样，因炭与石英互相包裹，应焙烧、王水分解、氟氢酸处理结合使用，才能将样品分解完全，提取率达97%。否则结果将严重偏低。

2.静态吸附与动态吸附的比较

用氢醌容量法测定两者所得灰分中的金回收率相同，均为99%以上。但后者速度较快。

3.操作要点

（1）降低活性炭灰份及清除铌的干扰　用NH_4HF_2与HCl处理活性炭，把灰样由3—5mg降到0.5mg左右，对减少背景提高灵敏度很有效。但对铌的吸附性能却明显地增加了，致使AuI 2675.95Å受到Nb2675.94Å的干扰。为此须用热的2%NH_4HF_2（50—60ml）洗柱；既能有效地消除铌的干扰，又可进一步降低灰样重量，而对金则无损失。

（2）“空白”试验　“空白”值与活性炭、试剂的质量、器皿的清洁等密切相关。每批活性炭或盐酸、硝酸都应作一次“空白富集”试验。即按照分析手续作9或19个“空白”灰份，移入一个烧杯中用王水溶解，过柱富集灰化测定，除以10或

20，求得一份“空白”的含金值，以便考虑是否必须扣除“空白”。

（3）光谱分析的背景与灵敏度　在其它条件选定后，光谱背景主要受灰样重量的影响，把灰份控制在0.5mg左右，使与标准试样的灰份相近背景相似，以保证稳定的分析灵敏度与精密度。

4.试样分析及误差统计

制备三组试样，一组以花园口河沙Au－4为基体，稀释含金5g／t的矿样得Au－1：490mg／t；Au－2：35mg／t；Au－3：3.7mg／t。

二组以登封粗沙稀释得Au－5：约170mg／t；Au－6：39mg／t；Au－7：7.5mg／t。

三组以花园口河沙为基体冲稀含铜硫化矿Au－8（含Au70mg／t）得Au－9：7.9mg／t；Au－10：4.4mg／t。试验这三组均匀度，一组较差，二组次之，三组较好。试样所引进的分析误差，结果列于表1。

试验表明，试样含较大金粒的，分析结果波动较大，如Au－2高结果为230ppb，低结果为18ppb，但20次测定结果平均仍接近真值。这显然是自然金粒在试样中的分布状态造成的。

金在酸不溶物中的残留量与试样性质密切相关，除有机质炭质吸附外，粘土质试样的酸不溶物对金可能产生夹杂不易洗净，用4%热王水充分洗涤，结果有所改善。

结　语

本文提出测定痕量金的方法。用王水分解样品，活性炭纸浆柱动态吸附金。10g取样富集约两万倍。降低了光谱分析的背景，消除了铌对金的干扰。以炭粉为缓冲剂，Pt为内标，检测限为1ppb；测定范围Au1—1500mg／t；相对标准偏差24.1%；分

表1　　三组不同试样不同时间测定单次扫谱的方差统计

	"空白"	试样分析 Au mg/l (ppb)									
	Au-r)	Au-1	Au-2	Au-3	Au-4	Au-5	Au-6	Au-7	Au-8	Au-9	Au-10
n	15	20	19	17	18	19	19	20	18	19	20
x	0.006	490	35	3.7	1.18	170	30	7.5	75.7	7.9	4.4
d		117	16.34	1.57	0.55	34.1	8.84	2.89	17.5	1.85	0.79
RSD		23.8%	47.1%	43.0%	46.6%	19.7%	29.9%	38.8%	23.1%	23.4%	17.9%
n		20	20	19	20	19	20	20	20	20	20
x .		490	45	4.1	1.1	170	29	7.5	75	8.6	4.4
稀释比例			1:9	1:9			1:4	1:3		1:9	1:1

表2　　本法（Ⅰ）与硫代米蚩酮比色法（Ⅱ）结果对照

化验号码	Au g/t		化验号码	Au g/t		化验号码	Au g/t	
	Ⅰ	Ⅱ		Ⅰ	Ⅱ		Ⅰ	Ⅱ
4645	0.003	0.002	5028	0.0012	0.001	5078	0.0018	0.001
4685	0.005	0.002	5042	0.0012	0.003	5088	0.0008	0.000
4692	0.005	0.003	5055	0.0015	0.004	5098	0.0015	0.001
4697	0.003	0.002	5068	0.0023	0.004	5328	0.002	0.002

析速度，三人一天能完成60个测定。满足当前化探扫面与金矿地质工作对测定痕量金的需要。

选自《全口岩矿分析经验交流会论文集》（1980）

TBP萃淋树脂反相色层分离 ICP—AES法测定岩石中的微量金

张　晨　陈荣先　蒋铁珊

（北京铀矿地质研究所）

提要　本文介绍采用TBP萃淋树酯萃取分离结合仪器分析测定岩石中微量金的方法。方法包括三部分：样品分解、分离富集以及用ICPQ—100光量计测定。本法样品称量一般为10—20g，用王水分解，经过抽滤，将滤液体积控制在150ml左右，使酸度保持为5—10%。通过萃淋树酯交换柱分离富集，并除去可能产生干扰谱线的元素。测出金的下限为0.10g／t，经与金的管理样结果对照，本法的准确度与检出限能满足地质勘探样品金测定的要求。

一、前　言

金在地壳中的平均含量约为4×10^{-7}%（4ppb），多以元素状态分布在岩石或砂金矿中。化探扫面与研究要求的定量下限为1ppb。

近年来除了采用活性炭吸附法测定金以外，还广泛采用湿法溶矿、有机溶剂萃取、结合仪器测定等方法。这些方法具有操作简便、灵敏和准确的特点。

本法采用王水溶矿，萃淋树酯富集，ICP—AES法测定等程序，取得了较为准确、快速的效果。

二、实 验 部 分

1.仪器及工作条件

岛津ICPQ—100型光量计：27.12MH；工作功率：1.6kW；反射功率：＜5W；板流：0.78A；板压：3.93kV；栅流：170mA灯丝电压：7.1V；凹面光栅：1920线／mm；闪烁波长：2700Å；波长范围：1850—4600Å；雾化器：同心玻璃雾化器；提升量：3ml／min；氩气流量：冷却气10.5l/min，等离子气1.5l/min，载气1.0l/min；测量高度：感应圈上16mm；测量方法：定时积分20sec，衰减器21档；分析线：Au I 2427.95Å

2.标准溶液及工作曲线 利用光谱纯金粉，制成10μg/ml的金标准溶液。

吸取金标准溶液，分别配制成1ml含金为：0.1；0.3；0.5；1.0；2.0；5.0μg的标准系列。以其测出的强度值与浓度绘制工作曲线（图1）。

3.样品溶液制备

主要试剂：

（1）硝酸、盐酸（分析纯）。

（2）0.1%硫脲溶液：称0.1g硫脲溶于100ml水中。

（3）TBP萃淋树酯：粒度相当于40—60目筛。

装柱手续：将少量玻璃丝塞入直径为8mm、长度为100mm的交换柱下端，然后将泡在水中的TBP萃淋树酯2.2g倒入柱中，待柱中树酯均匀下沉后，往往上端塞入少量玻璃丝。用20ml1N盐酸平衡树酯，备用。

分离富集：称取10—20g样品置于400ml烧杯中（硫化矿、含砷矿以及含炭质矿石应先在600℃左右温度下灼烧约30分钟），用少量水润湿，加入50ml盐酸，盖上表皿，摇匀。在电热板上

加热至微沸，取下稍冷，加入15—20ml硝酸，再继续加热微沸，使样品完全分解。待溶液体积约为15ml左右时，取下稍冷，加50ml水，加1ml0.1%环氧乙烷溶液，抽气过滤，用10%盐酸洗涤烧杯及残渣各三次，滤液接于吸滤瓶中。然后将滤液移入原烧杯中，加水到150ml左右，摇匀。

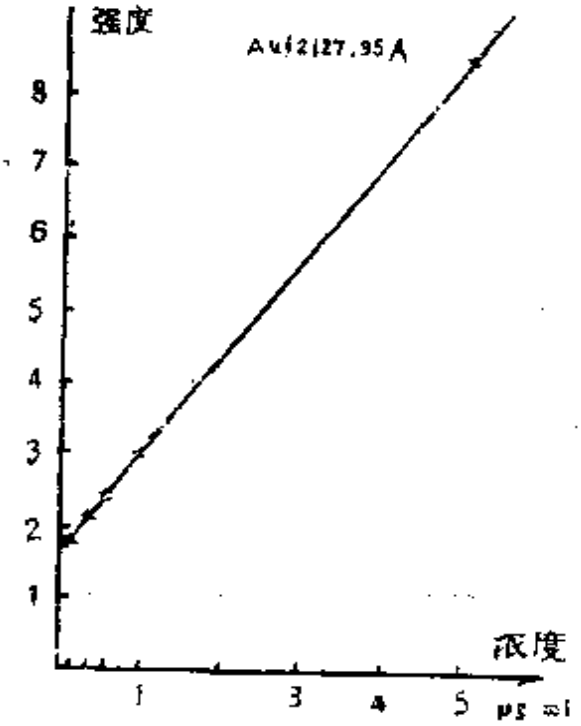


图1

将试液倒入已用20ml 1N盐酸平衡过的色层柱中，流速为2—4ml/分。待试液流完后，用1N盐酸30ml分三次洗涤烧杯和交换柱，再分四次加入近沸的0.1%硫脲20ml以解析金，洗脱液用25ml容量瓶承接，然后加2.5ml盐酸，用水稀释至刻度，摇匀，待测。

4.结果与讨论

（1）检出限D·L由下式计算

$$D\cdot L = 2\times CV\times \triangle C/100$$
$$= 2\times 0.2121\times 1.033/100$$
$$= 0.0044\ (ppm)$$

式中CV值为含量接近空白值的溶液强度值（经10次连续测定）的相对标准偏差。

式中△C是从工作曲线上求出的相当于两倍背景强度值所对应的浓度值（即BEC）。

（2）精密度

1)短时间精密度：用金含量为2.5g/t的标准样品，连续测10

次求得（表1）。

表1

元　素	含量（g／t）	标准偏差（σ）	CV（%）
Au	2.5	0.014	0.55

2）长时间精密度：（每次测量间隔至少3小时），金含量为2.5的标准样品，经10次测量求得（表2）。

表2

元　素	含量（g／t）	标准偏差（σ）	CV（%）
Au	2.5	0.037	1.5

（3）矿石分析结果对照（g/t）（表3）。

（4）回收试验：用5—10%的王水上柱，用20ml热的0.1%硫脲溶液金洗脱。用含金量更高的500μg溶液上柱，用同样溶液亦可洗脱，回收情况良好（表4）。

（5）干扰情况

1）用TBP苯淋树酯分离时，通常Sb、Tl大部分与金在一起，用其它方法测定，均有严重干扰，因此必须采取相应的处理措施。但对ICP来说，Sb、Tl没影响。我们在不含金的溶液中加入不同量的Sb、Tl，其结果对ICP光谱测定无显著影响（表5、6）。

2）AuI2427.95Å附近，有Mn、Th、Pd对Au有较强的谱线干扰。因此，在不含金的溶液中加入不同量的Mn、Th、Pd

表3

样号 \ 方法 \ 数据	TMK 比 色		等离子体		结晶紫比色		外单位
	A*	B**	A	B	A	B	
黄金局样	6.1 6.0	6.0	5.9 6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
本所样	320	326		324 336			
六〇六队 2—1	9.90	9.85	10.44	10.45	10.50	10.50	
六〇六队 2—2	10.70	10.30	12.60	11.72	12.50	10.50	11.67
六〇六队 2—3	10.30	9.90	10.44	9.80	10.75	11.50	
六〇六队 1—1	50.25	49.60	50.14	51.00	50.50	50.00	
六〇六队 1—2	53.25	52.40	51.96	54.88	54.00	52.50	52.44
六〇六队 1—3	50.50	50.00	49.54	48.40	50.50	48.50	

*A为活性炭吸附分离

**B为TBP萃淋树脂交换分离

表4

加入Au（μg）	2.5	5.0	10.0	12.5	20.0	25.0	50.0	500.0
交换后用TMK测得Au（μg）	2.7	4.8	9.4		20.1			
交换后用ICPQ—100测得Au（μg）	2.8	5.0	10.0	12.8		26.0	49.3	500.0

分别经过萃淋树酯分离和未经过萃淋树酯分离的溶液，进行了ICP—AES的测定，观察其干扰情况，结果如表7、8、9。

表5

加 入 Sb (mg)	1.0	2.0	4.0
测得金的表现值(μg)	0.00	0.02	0.02

表6

加 入 Tl (μg)	200	400	600
测得金的表现值(μg)	0.14	0.08	0.15

表7

加 入 Mn (mg)	25	50	100
过柱前测得金的表现值(μg)	21.16	42.55	83.01
过柱后测得金的表现值(μg)	0.00	0.00	0.00

表8

加 入 Th(mg)	1.0	5.0	10.0
过柱前测得金的表现值 (μg)	0.56	2.29	4.56
过柱后测得金的表现值 (μg)	0.0.	0.00	0.00

表9

加入Pd(mg)	0.05	0.10	0.15
过柱后测得金的表观值(μg)	0.00	0.006	0.007

（6）讨论

1）应用萃淋树酯进行金的分离富集比用活性炭更为简便。经与TMK比色法、结晶紫比色法及其它几种方法对比，本法测定的准确度符合规范要求，工作效率较高。

2）使用萃淋树酯进行分离富集，结合仪器测定，可以避免干扰。例如用萃淋树酯分离时，锑、铋与金一起下来，但锑、铋的谱线对金线没有干扰；相反Mn、Th、Pd等元素的谱线对金线有干扰，但样品溶液过柱时上述元素可以分离掉。

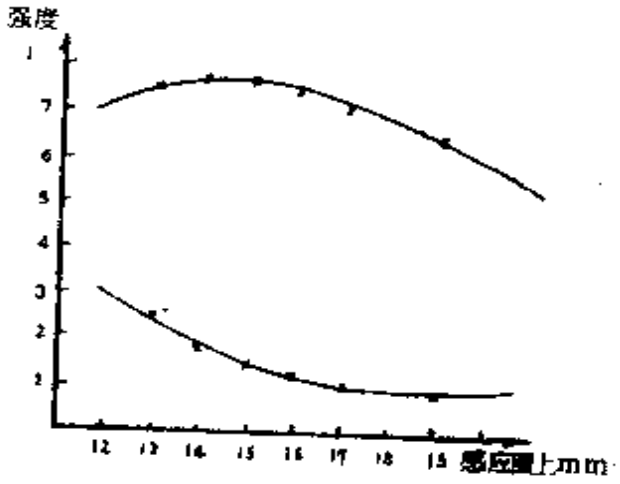


图3

3）合理地选择观察高度，根据不同高度测出一定浓度的金溶液谱线强度与空白溶液的谱线强度绘图(图3)，选取信噪比较高又具有足够强度的测量位置，即在感应圈上16mm处作为测量高度。

4)根据试验，萃淋树酯使用的次数不少于15次，对金的交换容量不少于3mg/g，但金含量高时(例如0.5mg以上)，应适当增加洗脱液的体积。

选自《分析测试通报》 第二期 (1983)

化学光谱法测定超痕量金

蒋建华等

金矿地质研究和地球化学探矿的开展。要求较精确地测定试样中接近或低于地壳丰度量的金(4—5ppb)。对此，国内外分析家们作了不少工作。现将作者见到的有关文献中报道的测定方法及其灵敏度概列于表1。

表1

序号	富集手段	测定方法	灵敏度
1	萃取	TMK比色	~30ng
2	——	鲁米那化学发光法	10ng／ml
3	萃取—电解	阳极溶出—极谱	2ppb
4	萃取、活性炭吸附、共沉淀	发射光谱	5—10ng
5	试金—萃取，共沉淀	原子吸收光谱	1.5—50ppb
6	萃取	原子吸收石墨炉	0.4ng／ml
7	化学预富集	等离子发射光谱	1ng／ml
8	化学预富集	中子活化法	0.3—0.6ng／ml

我室于60年代以活性炭吸附，发射光谱测定，摄谱的绝对灵敏度曾达到50ng，后几经改进使发射光谱测定金的绝对灵敏度提高到10ng，考察发射光谱测定金的全过程可知，光谱背景的大小直接影响灵敏度。对此，本法改进通用的活性炭动态吸附装置

为小型抽滤吸附柱，尽可能地降低活性炭灰份至0.1—0.15mg，以尽可能降低光谱背景，并采用快速曝光，增强信噪比，大大提高其灵敏度。在国产WPG—100型一米平面光栅摄谱仪上将绝对灵敏度提高了一个数量级达到1ng。在活性炭中加入不易灰化的石墨碳粉作为灰份的分散剂，改善金和钯的分布状况。提高测定的精密度，在排除样品中金的分布多变性因素后，本法测定的变动系数为6.8—7.9%，在测定含金0.x—xppb地质试样时变动系数20—27%，分析效率≥30样品／人·天。

一、仪器与试剂

1.仪器

（1）摄谱仪：北京第二光学仪器厂WPG—100型平面光栅摄谱仪。

（2）测微光度计。

（3）微量液体取样器：上海求精玻璃仪器厂出(50μl)。

2.试剂

（1）盐酸、硝酸、氟化氢铵、氧化锌均为三级纯。

（2）活性炭：取粒度小于160目筛的国产三级纯活性炭（灰份率2—4%）1kg于塑料桶中以3000ml4—5%NH_4HF_2浸泡二次，每次2—3天，再以4—5%王水浸泡2—3天后，以蒸馏水浸洗3—4次，抽滤并用水充分洗除残剩酸、盐，烘干即得份率为0.05—0.1%的活性炭。

（3）石墨碳粉，光谱纯，小于160目筛。

（4）金、钯，纯度99.9%以上。

（5）滤纸浆，30g定量滤纸浸湿后撕碎于3000ml1—2%盐酸中，加热，电动搅拌1小时，得0.1g滤纸／10ml的滤纸浆，取此滤纸浆1000ml。在电动搅拌下加入以少量乙醇湿润的400mg

石墨碳粉和15g活性炭，搅拌半小时，得吸附用的活性炭石墨粉纸浆。

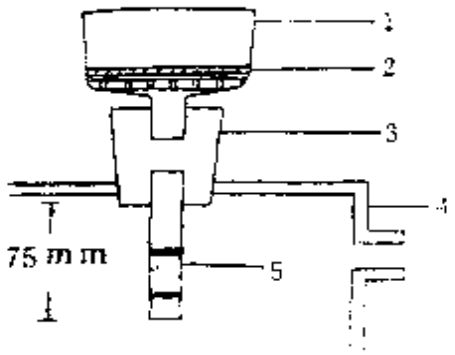


图1—1

1—60mm的布氏漏斗；2—滤纸和滤纸浆；3—橡皮塞；4—减压抽滤盒；5—小型吸附柱

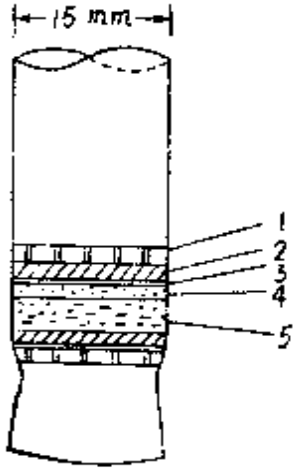


图1—2 小型抽滤吸附柱装置

1—多孔塑料板；2—纯滤纸浆；3—滤纸，4—石墨炭粉纸浆；5—活性炭石墨炭粉纸浆

3.抽气、过滤及小型吸附柱

用上述制得的滤纸浆、活性炭石墨粉纸浆和小片圆滤纸按图1所示的小型吸附柱在抽气的条件下，制成由滤纸浆和活性炭各0.15g和4mg石墨炭粉组成的活性炭吸附饼，截除布氏漏斗颈部的多余长度，与预制有活性炭石墨粉纸饼的小型吸附柱按图1所示，分别塞装在同一橡皮塞孔的上下孔端，在抽滤盒（瓶）减压抽滤。将溶解后的试样溶液倒入布氏漏斗按分析手续洗涤。

二、分析手续

1.化学处理步骤 称取10g样品①，以少量水湿润，加入30ml新配王水②温热1小时，加热微沸至溶液体积近半，用水冲洗杯皿，使体积—40ml，摇起残渣，抽气过滤，以3—5%王水洗涤杯及漏斗4—5次，取下布氏漏斗，先后用30%NH_4HF_2热

溶液，4%盐酸和水洗吸附柱各4次，每次5—6ml，取出活性炭纸饼放入10ml瓷坩埚，以微量液体取样器准确加入50μl内标溶液于活性炭纸饼，再加一滴4%盐酸于550—600℃灰化，到温度后30分钟即灰化完全。搅匀后全量装入电极，进行光谱测定。

2.光谱测定步骤

（1）摄谱条件　WPG—100型平面光栅摄谱仪，光栅刻线1200／mm。中间波长3000Å，中间光栏2mm，狭缝12μm。交电流弧12A，曝光6秒。

（2）内标　以王水溶解120mg钯粉，稀至100ml，得Pd浓溶液，分取10mlPd浓溶液，再溶解3gZnO制成含30%王水的溶液100ml，再稀释10倍得操作用的内标溶液，于吸附金后的活性炭石墨纸饼上准确滴加50μl内标溶液，每个样品电极含Pd0.6μg，ZnO 0.15mg。

（3）电极　上电极圆锥形，下电极孔径2mm，孔深1.2mm，壁厚0.5mm，细颈长2mm。

（4）感光板　天津Ⅰ型。A、B显影液20℃显影3.5分钟。

（5）标准配制　分别吸取含金0.05ppm溶液0.1、2、3、10、30ml及含金1、10、100ppm溶液各5、15ml于12个烧杯中，加入稀王水使成10—20%王水溶液体积—40ml，将此溶液分别倒入含100mg石墨炭粉及0.5g活性炭及滤纸浆制成的吸附柱，同分析手续洗涤，取出活性炭纸饼置于10ml瓷坩埚中，准确滴入250μl含Pd 120ppm。ZnO 3%的溶液，灰化后称入未经浸洗的活性炭的灰份6mg；并以石墨炭粉补足至150mg，磨匀后即得50份量的0、1、2、3、10、30、100、300、1000、3000、

---

①含炭质，有机物或含硫化物高的样品应先于500—600°C焙烧一小时。样品粒度要求通过200目筛。

②若要测定被硅酸盐包裹的“顽固金”，需用HF—王水溶矿。

0 0 0、30000ng的金标准，一般只用0—1000ng的9个标准，若金含量大于50ppb则增高用量标准。

（6）测量条件　测微光度计狭缝宽0.10mm，高12mm，P或W标尺。以△P（△W）—LgC作图测算。

（7）分析线对

Ⅰ　Au2676Å／Pd3065.3Å　2—100ng

Ⅱ　Au3122Å／Pd3065.3Å　100—1000ng

Ⅲ　Au2387Å／Pd3065.3Å　1000—30000ng

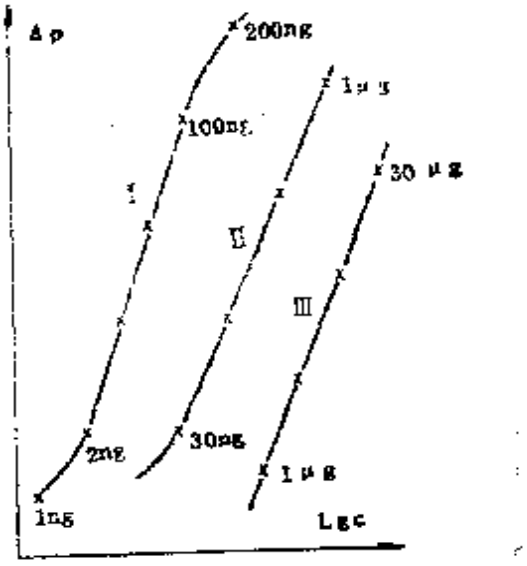


图2　工作曲线

三、试验部分

1.化学处理部分

（1）小型吸附柱吸附金的回收率　活性炭对$[AuX_4^-]$的吸附性能极佳。在1—50%的王水溶液中均能获＞99%的回收率，不同粒度、不同活性的活性炭对金的吸附量可达20—30mg Au／g。在5—30%王水溶液中以0.15g活性炭用本文介绍的小型吸附柱进行吸附金的回收率测定(表2)。

表2

加入金量（μg）	0	5	10	25	50
残留金量（μg）	0	0.033	0.019	0.23	0.17
回收率（%）	0	99.34	99.81	99.08	99.68

续表

加入金量（μg）	200	400	600	800
残留金量（μg）	0.29	4.2	6.2	10.4
回收率（%）	99.85	99.95	98.96	98.70

0—800μgAu的平均回收率为99.29%，在本法测定范围内回收率为99.47%。由上数据可见，若适当增加活性炭用量，则小型吸附柱也可用于高含量金的测定。

（2）灰份控制　作者对这一装置控制灰份的效果，进行了试验，测定了120份包括溶矿、抽滤、吸附等全过程的灰份重量①。数据见表3。

表3

灰份重（mg）	≤0.1	0.1－0.15	0.15－0.2	>0.2
份　数	36	59	22	3

120份平均重量为0.12mg（富集7—10万倍）。

（3）灰份分散剂　由于本法得到的灰份量很小，给装入石墨电极的操作带来了不易磨匀和装样损失的困难。导致增大光谱测定偏差，本文以不加灰份分散剂—石墨炭粉的活性炭纸饼吸附从同一试液中分取出的同量溶液，灰化后进行光谱测定数据如下：

测得金量（ng）30、22、30、35、19、44、21、40、100。

$\bar{X}$ = 37.9ng　标准偏差 = 24.82ng　变动系数 = 65.5%

为解决这个问题，作者采取的措施是：在配制活性炭纸浆时

1）测定灰份重量的试验中，纸浆中不加石墨炭粉。

加入适量石墨碳粉，并控制灰化温度为550—600℃。到温后半小时活性炭即可全灰化，而石墨炭粉则烧失很少，此时活性炭的灰份是均匀地附着在石墨炭粉上，大大改善了电极装样粉末的均匀性，用上述同样方法再检测光谱测定的精密度。数据见表4。

表4

测得金量（ng）										$\bar{X}$	标准偏差	变动系数%
96	100	117	98	107	96	98	98	91	100	100.1	7.17	7.16
88	76	81	94	81	90	79	79	86	85	83.9	5.67	6.75

（4）标准回收　分取10、100、1000ng量的金标准溶液各10份，经分析全过程测定其回收率，见表5。

表5

加入金量（ng）	10	100	1000
平均回收金量（ng）	10.3	96.1	1005
标准偏差	0.70	7.2	80
变动系数　%	6.8	7.5	7.9

（5）内标加入方式　加入内标元素提高光谱测定的精密度是光谱分析中常用方法，通常将内标元素加在缓冲剂中磨匀后逐份称重加入，本文所用电极装容量较小(—3mg)。若采用称重加入3mg含内标的缓冲剂，欲使称重误差控制在5%(0.15mg)内，则需用精密的微量天平。且耗时甚多。对此，作者在吸附金后的活性炭饼灰化前，用50μl的微量液体取样器滴加一滴含内标Pd及缓冲剂Zn的溶液，并加一滴4%盐酸使之浸润，而后灰化，从而省去了微量称重步骤又提高了金钯分布的均匀性，经30次称重，液滴的重量可知，此方式滴加50μl的标准偏差0.87mg，变

动系数为1.74%。

（6）试剂空白　超痕量分析中试剂空白至关重要，但金为稀贵元素，若在分析中严格注意器皿洗涤，对各种试剂进行检查，是可以防止外界金进入的。作者经30份空白全过程分析，28份未发现金。2份发现0.5ng的金，且在多次与试样平行分析的空白中亦未发现金。

2.光谱测定部分

（1）缓冲剂、内标的选择　降低光谱背景增强金线强度为本文的基点。发射光谱测定金通常采用纯石墨炭粉或含氯化物石墨炭粉作缓冲剂，以Pt和Ge为内标，由其蒸发曲线可知金和内标的激发需时60—30秒，由于长时间曝光，光源中的分子连续光谱加深了背景，降低了灵敏度。作者在制得0—0.15mg灰份的前提下，经试验证实。加入5%ZnO的石墨炭粉的缓冲剂，于小孔电极中可使金的激发集中在开始的4秒内，6秒钟则99%的金已激发，数据见表7。从而大大缩短了曝光时间，有效地降低了光谱背景，提高了灵敏度，使1ng的金在Au8676Å线处可看到清晰的谱线。

表6

金　量（ng）	100	1000	10000
6秒曝光金回收　%	100	100	98.9

金、钯、铍、铂的蒸发曲线见图3。在内标选择方面，因采用活性炭灰化前以溶液形式加内标需经550—600℃灼烧，由于Ge的氯化物易挥发故未考虑，Pt则由于其激发延续其长。配合不佳，弃去。Be从蒸发曲线来看，配合尚佳，但Be被活性炭吸附性能很差，而Pd与Au同为贵金属，活性炭吸附性能相似，且蒸发配合甚好，作者拟进一步对Pd进行全吸附形式加入，以增加

Au与Pd的均匀性，故选用Pd作内标。

3.变动系数 为排除样品中金分布的多变性对本法测定的精密度的影响，作者于同一试液中分取同量溶液进行吸附和光谱测定，由上述表5和表6可见10—100ng变动系数为3.8—7.2%，100ng为7.5%，1000ng为7.9%。

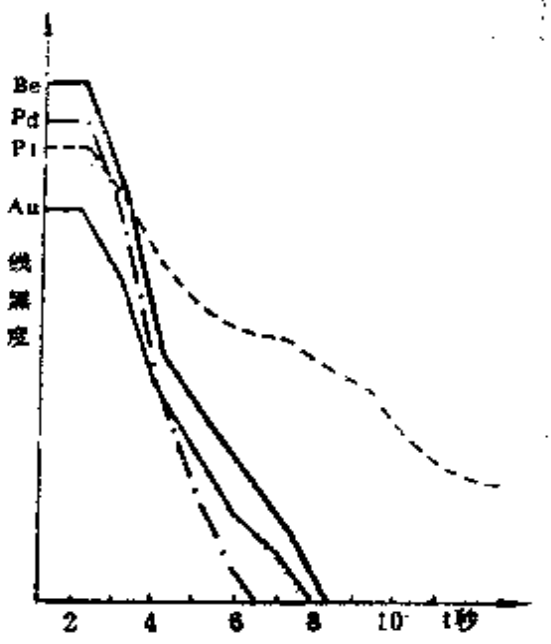


图3 蒸发曲线

四、测定数据统计和不同方法数据对照

1.测定试样的数据统计

样 号	测定次数	$\bar{X}$ (ppb)	标准偏差	变动系数
陕西花岗岩	16	0.54	0.13	23.5
湖北闪长岩	19	1.2	0.31	26.7
黄 河 沙	18	1.3	0.30	23.2
豫铅锌矿	17	40.5	8.2	20.1
豫硅酸盐	5	0.68	0.16	24.5
18726	5	0.98	0.046	4.7
18733	5	0.84	0.085	10
18784	5	0.84	0.12	14.3
18761	5	3.4	0.16	4.6

2.不同方法数据对照

样号	化学光谱（ppb）	ICP（ppb）**	TMK比色（ppb）	本法（ppb）
18726	1.0	9.60		0.98
18733	0.9	0.63		0.84
18752	1.8	0.92		1.0
18761	2.5	4.1		3.4
18784	0.5	1.3		0.84
20914	28	21.8	26*	34
20918	16	15.8	12.5*	13.5
20964	26	22	25*	35
21226	19.5	29	30*	32
21235	2.4	4.0	3.0*	4.6
21302	2.6	1.9		1.2
陕西花岗岩			0.7	0.54
湖北闪长岩			1.5	1.2
豫雄酸盐			1.0	0.68
豫铅锌矿			42.5	40.5

TMK比色项中“*”和“**”为辽宁省地质局中心实验室结果

选自《河南地质实验》（1981）

超痕量金的快速化学光谱分析法

袁少芝　钟学谊

（湖南省地矿局物探队）

为了测定超痕量金，我们置聚胺酯型圆条状泡沫塑料80mg于漏斗颈部，试样溶液以2.5ml·分$^{-1}$速度流经泡沫塑料富集，辅以发射光谱法完成测定，检测限为0.6ppb，同一照相板上单次测定相对标准偏差为8.1%。方法简便，稳定可靠，可用于地质土壤和其他领域内1—100ppb金的测定。

1.泡沫塑料用量及溶液流速

溶液流经置于漏斗颈中的泡沫塑料，富集金的效果较泡沫塑料置于溶液中振荡为佳，但金被吸附的量与泡沫塑料的长度和溶液的流速有关。1μg金以1.25—2.5ml·分$^{-1}$的流速流经直径8mm，长4cm（约80mg）的圆条状泡沫塑料，吸附回收率可达95%以上，适用于超痕量金的测定。

2.干扰试验

泡沫塑料对金的吸附特效，在我们选定的吸附介质中，未见其他元素的光谱。加入5组计19种元素进行干扰试验，用t检验法检验，未见光谱黑度发生显著性变化，但如杂质未能洗净，金光谱黑度显著降低，产生严重负干扰。故在吸附后，以王水(20%)洗漏斗1—5次，取下泡沫塑料，在盐酸溶液（10%）中捏洗干净，最后用水洗去盐酸。

3.光谱条件试验

（1）缓冲剂　用含10%$AgNO_3$的石墨粉为缓冲剂，可使电弧得到稳定燃烧，并有光谱背景浅，谱线黑度大，杂质影响小

等优点。

（2）内标　由于选择了以银为载体的缓冲剂，金与银等多元素的蒸发行为基本一致。我们选择锡、铬、铂、钯进行试验，发现泡沫塑料中杂质元素锡与金的光谱性质很相似，故以锡或铬、铂、钯溶液加入泡沫塑料作内标，都简便可行，但用F检验法进行方差比较，看不出内标的优越性，故摒弃内标，可直接用绝对黑度进行分析。如遇操作不慎，锡线黑度突然很低时，应以Au2675.9Å／Sn2594.4Å线对进行分析。

（3）电极、摄谱电流、曝光时间　小孔径孔穴电极大电流蒸发，曝光时间可缩短，但有损精度。故选用1.9×2.5×0.5mm细颈孔穴电极，12A燃弧，曝光35秒，可得到满意结果。

（4）摄谱狭缝宽度与中间光栏孔径　变换摄谱狭缝宽度和光栏孔径进行摄谱对比，得到匹配较好的条件为：狭缝宽度为16μm，照相系统中间光栏孔径高为2.5mm。

4.仪器与试剂

（1）摄谱仪　WSP－1二米平面光栅摄谱仪，光栅刻痕1200Lmm^{-1}，闪耀波长6000Å，二级光谱，三透镜照明系统，中间光栏孔径高2.5mm，狭缝16μm。

（2）光源　WPF－2交流电弧发生器，12A燃弧35秒。

（3）黑度仪　ZeissG－2光度计，放大20倍，狭缝0.2mm高22mm。

（4）混酸　硝酸：盐酸：水＝1：3：4（用时配制）。

（5）洗液　混酸：水＝2：5

（6）泡沫塑料吸附装置　取4cm厚的聚胺酯型泡沫塑料，

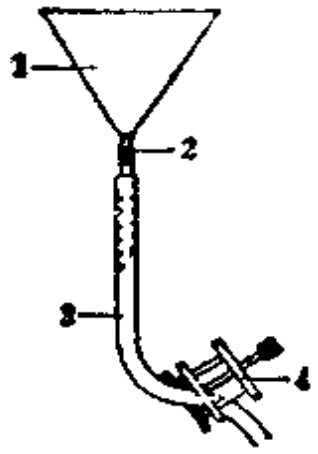


图1　泡塑吸附装置
1—漏斗；　2—泡塑；
3—橡皮；　4—自由夹

置硬质木板上，以内径9mm的打孔器用小铁锤打出直径8mm、长40mm的圆条状泡沫塑料，热水洗净捏干，借小铁丝送入短颈漏斗中，颈部下端套一带螺丝止水夹的橡皮管而成（图1）。

（7）金标准溶液 100μg·ml^{-1}，称取纯金0.1000g，置于100ml小烧杯中，加入混酸20ml，加热溶解，冷后移入1升量瓶中，加浓盐酸70ml，稀至刻度。

吸取上述金标准液分别制成1μg·ml^{-1}；0.1μg·ml^{-1}，0.01μg·ml^{-1}三种工作液，并使其含8%的盐酸。

（8）光谱缓冲剂 取0.9g石墨粉，加0.16g硝酸银于20ml瓷坩埚中，于600℃灼烧半小时，冷后补加石墨粉至1g，磨匀作为样品缓冲剂。

取0.8g石墨粉于20ml瓷坩埚中，添加Fe_3O_4 0.03g，$CaCO_3$ 0.01g，Al_2O_3 0.01g，MgO 0.005g，SiO_2 0.02g。再加$AgNO_3$ 0.16g，于600℃灼烧半小时，冷后补加石墨粉至1g，磨匀作为标准缓冲剂。

5.操作手续

称取200目自然干燥样10g于50ml离心管中，加少量水润湿。加入混酸40ml，搅拌，置沸水浴上加热2小时（其间搅拌3—4次）。取下（此时剩余体积约20—30ml），放置过夜，加水稀至50ml，搅匀，在离心机上以2300转·分$^{-1}$的速度离心5分钟（离心管质量较好时，可加速到3000转·分$^{-1}$）。将全部清液倒入泡沫塑料吸附装置，控制流速为1.25—2.5ml·分$^{-1}$，待流干后取下调速橡皮管，用洗液洗4—5次，取出泡沫塑料，放入盐酸(10%)中捏洗干净，于清水中洗去盐酸，挤干，放入装有约5mg样品缓冲剂直径为13mm，高为50mm的圆底小试管中，于低温马弗炉中（抽风）升至600℃灼烧5分钟，取出放冷，装入电极中（不满时可补加石墨粉）。按摄谱条件摄谱。天津三环牌紫外Ⅰ型谱板接收，A，B显影液20℃显影3分钟，F－5定影液定至透明后再

延长3分钟，流水冲洗20分钟，低温吹干，在蔡司G—I光度计上P标尺测量Au2675.9Å，或Au2675.9Å／Sn2594.4Å。以P—logC（ΔP—logC）作曲线求其含量。

标准系列　取Au 5、10、……1000ng于50ml离心管中，加混酸20ml，以水稀至刻度，搅匀后，倒入泡沫塑料吸附装置中，以下同样品操作。

6.实验数据

（1）检测限　经23份空矿测定，按 $X_L = \overline{X} + 3\sigma$ 和 $X_0 = \overline{X} + 6\sigma$，求得$X_L$和$X_0$，在曲线上查得数值为：

$C_L = 0.6ppb$　　$C_0 = 1.0ppb$

（2）精密度　经18份纯溶液（200ng）测定，求得相对标准偏差为8.1%。如以检测样插入不同批次分析则得25.7%。

表　　试样测定结果

试　样	Au含量（ppb）		相对误差（%）
	本　法	原结果	
物　探	7.8	8.0	-2.5
低　探	1.6	1.2	+33
中　探	45	40	+11.3

（3）准确度

1）与某地质测试中心对照三个控制样结果如表。

2）在本法分析范围内（0.6—100ppb），与活性炭吸附法对照，合格率为90.6%。

7.讨论

（1）无离心机时，可在烧杯中加王水40ml溶矿，移于100ml

（下转163页）

阳极溶出催化极谱法测定微量金的研究

许宏鼎　刘再新　耿　林　吕渭昌

（吉林大学化学系）

使用阳极溶出催化极谱法测定某些元素已成为可能，但在测定金的方面尚未见报道。采用溶出催化极谱法通常可使峰电流提高数十倍到数百倍，因而能大大提高测定灵敏度。在普通极谱仪上测不出的溶出电流，经催化后，可以明显地观察到溶出催化电流。

金的溶出催化原理是：三价金在一定条件下经阴极极化以元素态被电解沉积在玻璃碳电极表面上，之后在含有氯化亚锡的催化体系中进行阳极溶出，被电氧化下的金离子又很快被氯化亚锡还原成为元素态金，并在电极上再被电氧化，如此反复，使有限的金能循环使用，从而提高了峰电流（图1）。

一、仪器与试剂

使用883型笔录式极谱仪，改装加压部分，使扫描速度为10 mV/秒，配用XBD－1型旋转玻璃碳电极为工作电极。电极处理：使用前用金相砂纸打平，加三氧化二铬粉抛光成镜面，用湿滤纸擦净抛光粉后，依次用10%碳酸钠溶液、蒸馏水、乙醇和蒸馏水洗净后即可使用。Ag/AgCl电极为参比电极。用自制H形

玻璃砂隔膜电解池。

金标准液 称取0.0985g纯金于100ml烧杯中，加入20ml王水，在沙浴上加热分解，然后加入15滴饱和氯化钠溶液，蒸干，再加2ml盐酸、蒸干，最后加入10ml盐酸溶解，定容500ml。此溶液金的浓度为1.000×10^{-3}M，作为标准贮备液。由此液再稀释成其它浓度的工作溶液。

氯化亚锡溶液 称取2.26g氯化亚锡（$SnCl_2\cdot2H_2O$）于50ml烧杯中，加入5.00ml盐酸，用小火加热溶解，定容100ml，加入数粒纯锡保护。此溶液锡浓度为0.100M，其中盐酸浓度为0.6M。

本实验所用试剂均为优级纯或分析纯；配制试剂用三次蒸馏水，其中最后一次用石英蒸馏器蒸馏。

二、条件实验

1.底液条件的选择 在5.00ml溴化钠底液中，加入一定量的盐酸，加金标准液使浓度为2×10^{-7}M，于−0.60V预电解4分钟，记录溶出电流，结果如图2和图3所示。可见，当底液溴化钠

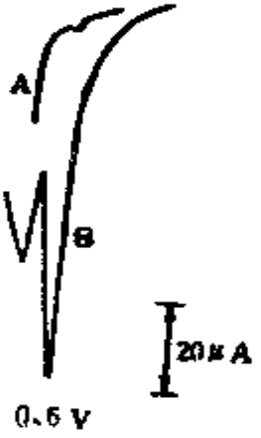


图1 金的溶出催化波

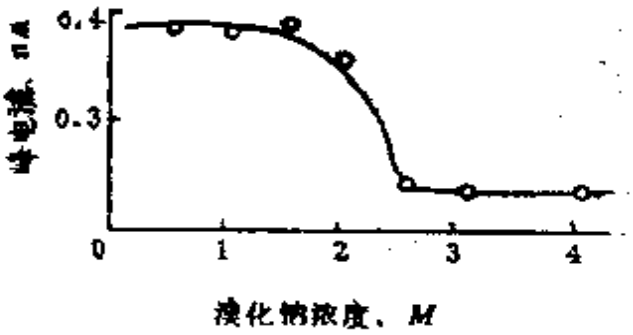


图2 溴化钠浓度对峰电流的影响

A—溶出电流；B—溶出催化电流；金浓度—2×10^{-7}M；富集电位——0.60V；富集时间—4min；灵敏度—200

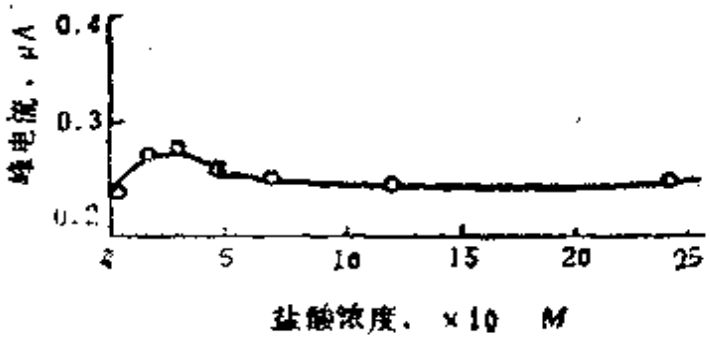


图3 盐酸酸度对峰电流的影响

浓度为0.5－1.5M时，盐酸浓度在0.005—0.025M范围内，峰电流比较高而且稳定。因此选定1.0M溴化钠和0.012M盐酸的混合体系为底液。

2.富集电位和富集时间 在选定的底液中，使用 2×10^{-7}M金的浓度进行了富集电位和富集时间的实验，结果如图4、图5所示。可以看出，富集电位在－0.60V 以后，峰电流出现平台，而峰电流与富集时间有线性关系。

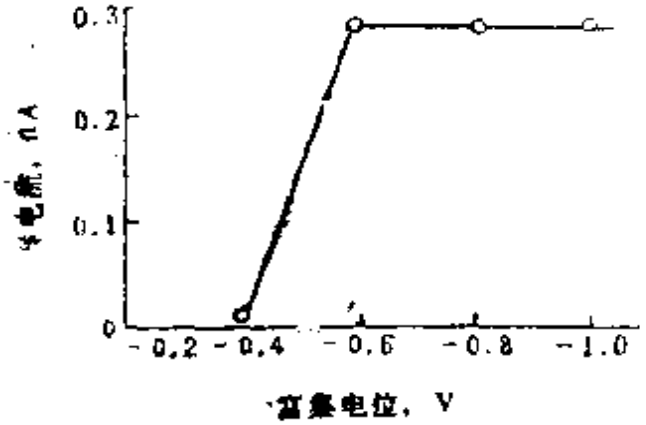


图4 富集电位对峰电流的影响

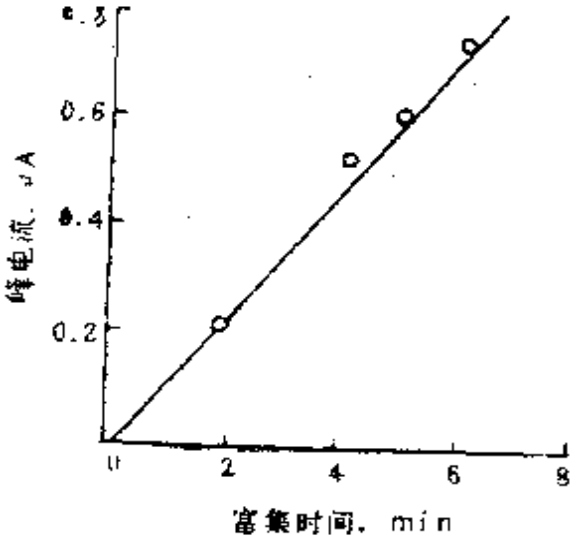


图5 富集时间与峰电流的关系
富集电位——0.60V

3.催化体系的选择 经预电解富集之后，立即把电位退到零伏，然后把电极置于催化体系中，电位向正扫描到+1.0 V，由于有适当的还原剂存在，因而产生溶出催化电流，峰电位为+0.6V。催化体系的组成则是产生溶出催化波的关键。通过实验发现，适当浓度的氯化亚锡溶液在一定的盐酸和高氯酸的存在下，能够使金产生溶出催化波，使峰电流大为提高。高氯酸和锡量对溶出催化电流的影响见图6、7。可以发现，高氯酸酸度大

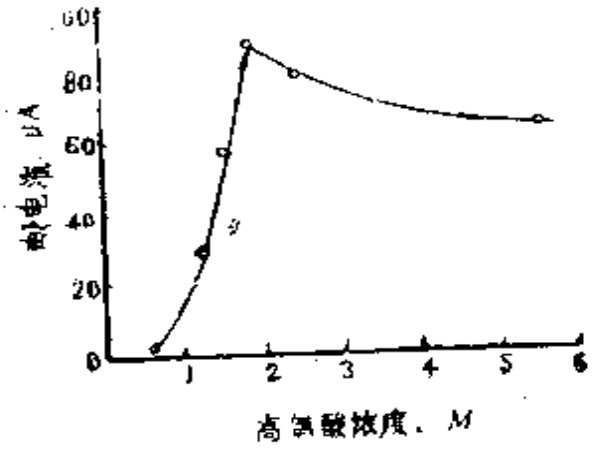


图6 高氯酸对峰电流的影响

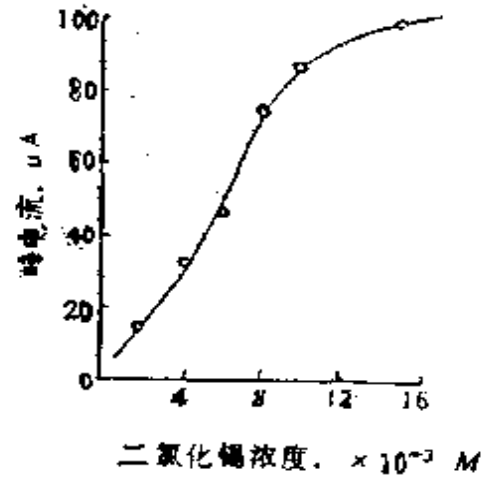


图7 锡量对峰电流的影响

于2M时峰电流较为平稳；还可以看出，峰电流随锡量的增加而增加，但锡量过大，峰电流有下降的趋势。所以，催化体系的组成选定为0.01M氯化亚锡、2M高氯酸和0.012M盐酸组成的混合体系（盐酸在配制氯化亚锡溶液时加入）。

4.溶出催化电流与金浓度的关系 在5ml底液中，改变金的

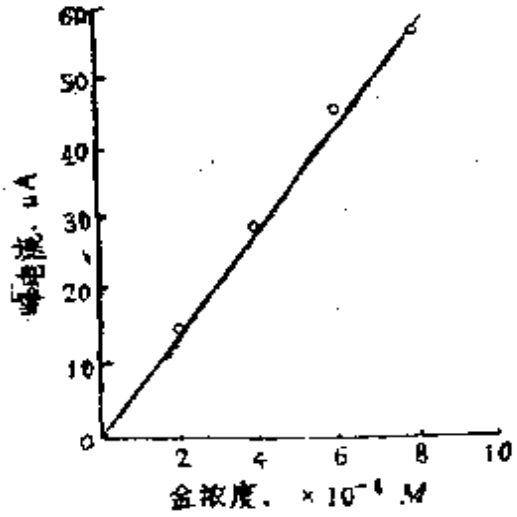


图8 金的工作曲线

含量，于−0.60V预电解富集4分钟，然后在催化体系中溶出，得到金的溶出催化电流，可以发现，金浓度在10^{-8}M数量级内，与溶出催化电流之间呈线性关系（图8）。

在同样条件下，预电解富集15分钟，可以测出6×10^{-9}M金的溶出催化电流。

三、共存元素的影响

在含5×10^{-8}M金的底液中预电解富集，然后在催化体系中记录溶出催化电流，用标准比较法测定金含量，考察了共存元素的影响，结果表明，1000倍Mn(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Sb(Ⅲ)和Cr(Ⅲ)，100倍Sn(Ⅳ)、Mo(Ⅵ)、Fe(Ⅲ)、V(Ⅴ)、Tl(Ⅰ)、W(Ⅵ)和As(Ⅲ)，以及30倍Ni(Ⅱ)不干扰，10倍Cu(Ⅱ)和Hg(Ⅱ)也不干扰金的测定；而Pb(Ⅱ)、Bi(Ⅲ)和Ag(Ⅰ)仅在同量以下才不发生干扰。

四、矿样分析

称取适量经粉碎的矿样于瓷坩埚中，在600℃灼烧2小时，冷却后移入250ml烧杯中，加入40—120ml混酸(硝酸：盐酸：水=1：4：25)，其量由矿样多少而定，盖上表皿，加热分解2小时，每隔几分钟搅拌一下不溶物以促使分解，蒸发至呈湿盐状，加入50ml盐酸(1+4)加热煮沸几分钟，冷却后移入分液漏斗内，并加入10ml经盐酸(1+4)平衡的甲基异丁酮，剧烈振荡1分钟，分层后弃去水相，加入15ml经甲基异丁酮平衡的0.1M盐酸，振荡15秒，分层后弃去水相。准确吸取5—8ml澄清的有机相于石英坩埚中，加1—3滴0.1M氯化钾溶液，于电热板上低温蒸干。加3ml盐酸、1ml硝酸和1ml过氧化氢，盖上表皿，加热破坏有机

物，再按上法重复一次，最后蒸至一小滴，加入5ml底液，混匀后全部转入电解池中，安装好电极，于－0.60V预电解4－10分钟(由金量多少而定)，在催化体系中记录溶出催化电流，用标准比较法测定金含量，标准液从萃取分离开始与矿样同样处理。矿样的分析结果列于表1。

表1　　矿样分析结果（Au　g／t）

矿　样	单　次　值	平均值	变异系数(%)
1″	47.7，43.0，45.6，43.5，37.0，40.5，39.8，36.2	42.0	9.6
2″	0.020，0.020，0.013，0.020，0.012，0.012	0.016	25

选自(分析试验室) 第九期 (1985)

(上接157页)

量瓶，加1—2滴硫酸，稀释，放置澄清，吸取50ml试液进行吸附。

(2)使用器皿均应编号，如遇高含量试样，将原用器皿用泡沫塑料蘸混酸擦洗，以防沾污其他样品，标准系列所用器皿更是如此。

(3)有机质及硫化物含量高的样品，应预先在600℃灼烧1—2小时，再加王水分解。

选自《理化检验》化学分册第五期 (1985)

单扫描示波极谱法测定微量金

马逸龙　李培标　赵藻藩

（武汉大学化学系）

摘要　Au^{3+} 在硫脲介质中呈现一灵敏的示波极谱波，金浓度在 5×10^{-8}—9×10^{-7}mol/L有良好的线性关系，检出限可达 2×10^{-8} mol/L。该极谱波的产生是由于Au^{3+}与硫脲反应所生成的反应产物硫甲脒所致，且该波属于吸附还原波。用此法测定了金矿和粗铜中金的含量。

金的电化学分析中，除阳极溶出法外，其它方法一般灵敏度不高。普通极谱法测定金，灵敏度仅达10^{-5}mol/L左右。我们发现，在硫脲(Tu)介质中，金有一灵敏的示波极谱峰，可用于检出低至2×10^{-8}mol/L的金。进一步研究表明，该极谱波是Au^{3+}与硫脲的化学反应产物二硫甲脒(FDS)的示波还原波。该极谱波具有较强的吸附性质，故使测定有较高的灵敏度。利用本法，结合甲基异丁基酮萃取分离法，测定了矿石及粗铜中的微量金，结果较好。

实验部分

1.主要仪器及试剂

JP－1A型示波极谱仪(成都仪器厂)，经改装后，可调节扫描前静止时间及扫描速度。

PO4型极谱仪（丹麦）。

JMJ型多功能脉冲极谱仪（武汉大学）。

UV－300型紫外可见分光光度计（岛津）。

恒温水浴（自装），温度控制精度1±0.25℃。

金标准溶液　用$AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$配制成$10^{-2}$mol／L溶液（0.1mol／L盐酸），其准确浓度用碘量法标定。

柠檬酸缓冲溶液　称取210g柠檬酸溶于水，再加入56g氢氧化钾，稀释至1000ml（约pH3.2）。

2.试验方法

移取一定量金标准溶液于10ml小烧杯中，加入0.6mL0.1mol／L硫脲溶液、1.0mL柠檬酸缓冲液，0.5mL 1mol／L溴化钾溶液，用水稀至10.0mL（同时配制试剂空白）。置于恒温水浴中，在40℃下恒温保持30分钟后加入1滴1 mol／L抗坏血酸和4μL10^{-3}mol／L氯化亚锡溶液，搅匀。于起始电位－0.2V（对S.C.E，下同）处扫描，测量导数极谱。

扣除试剂空白后的不同浓度金标准溶液的峰高对其浓度作

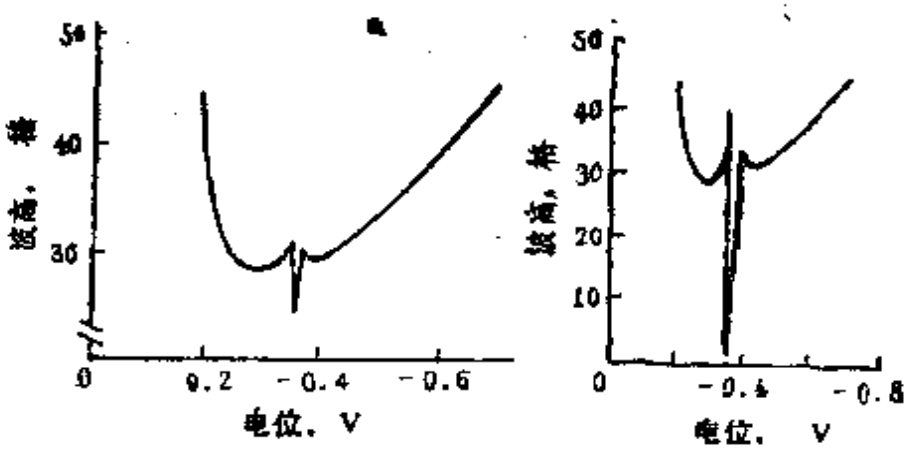


图1　金-硫脲导数极谱波形

a—底液空白；b—Au^{3+}－Tu；

Au^{3+}－0.1μg／mL；〔Tu〕—6×10^{-3}mol／L；

〔KBr〕—0.05mol／L；〔cit〕—0.1mol／L；

pH3.2；倍率0.0025

图，即得到工作曲线。

结果及讨论

1.极谱波的波形（图1）。

2.底液组分条件试验

（1）*硫脲浓度*　试验结果如图2所示，随着硫脲浓度的增加，底液空白峰及“金”峰均增高。这表明，硫脲本身也能产生一种电活性物质，而金的存在，使该电活性物质的生成增多。当硫脲浓度大于3×10^{-3}mol／L后，金峰（金峰与底液空白峰的差值）趋于恒定，故选用其浓度为6×10^{-3}mol／L。

（2）*溴化钾浓度*　如图3所示，溴化钾的存在，能使测定灵敏度提高。当浓度大于3×10^{-2}mol／L后，峰高达最大值，且波高净增值趋于恒定，选用溴化钾浓度为5×10^{-2}mol／L。

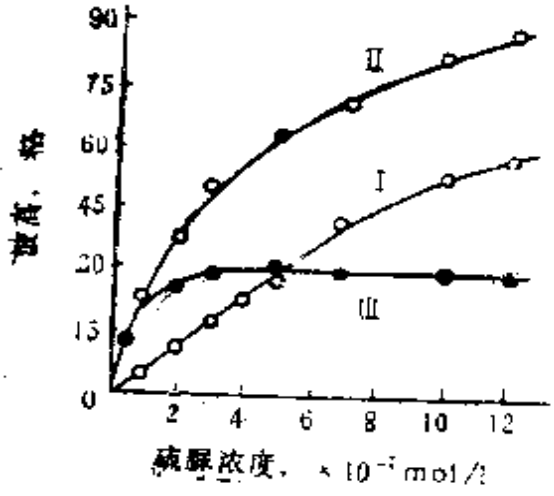


图2　硫脲浓度的影响

Ⅰ—底液（空白）；Ⅱ—底液+Au^{3+}（0.1μg/mL）；Ⅲ—Ⅰ—Ⅰ

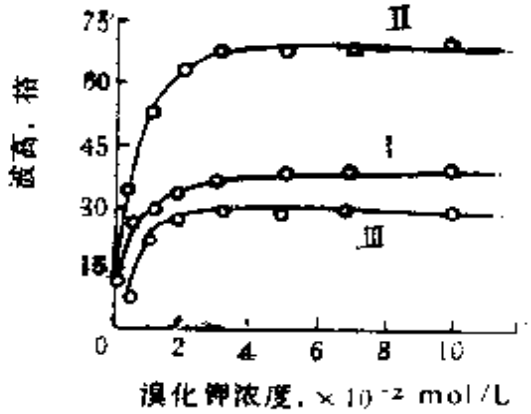


图3　溴化钾浓度的影响

Ⅰ—底液（空白）；Ⅱ—底液+Au^{3+}（0.1μg／mL）；Ⅲ—Ⅰ—Ⅰ

（3）柠檬酸缓冲液的影响　柠檬酸缓冲溶液的作用是控制溶液的pH值。曾比较几种缓冲溶液的影响，发现在柠檬酸缓冲液中测定的灵敏度较高，其浓度以0.1mol／L为宜。

（4）酸度　如图4所示，峰高受pH值的影响很大。这是由于硫脲的氧化及二硫甲脒的电化学还原过程中均有H^+参与反应的缘故，其酸度在pH 3.0－3.6范围内峰高基本恒定，故选择底液的pH控制在3.2左右。酸度太高不利于硫脲的氧化，酸度太低又不利于二硫甲脒在滴汞电极上还原。进一步实验证明，当底液的pH值小于2或大于10时，“金”波完全消失。

4.反应条件试验

（1）温度　试验结果如图5所示，从图可见，随着温度的升高，底液空白波与“金”波同时升高，于35℃以上恒温30分钟，可得到较稳定的“金”波。选用反应温度为40℃。

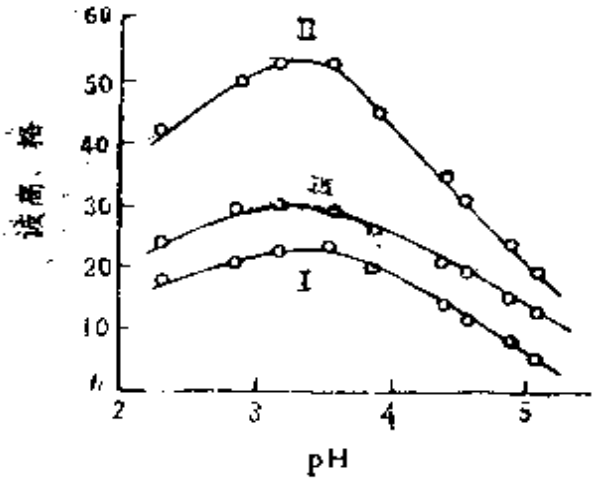


图4　酸度的影响

Ⅰ—底液；Ⅱ—底液＋Au^{3+}（0.1μg／mL）；Ⅲ—Ⅱ—Ⅰ

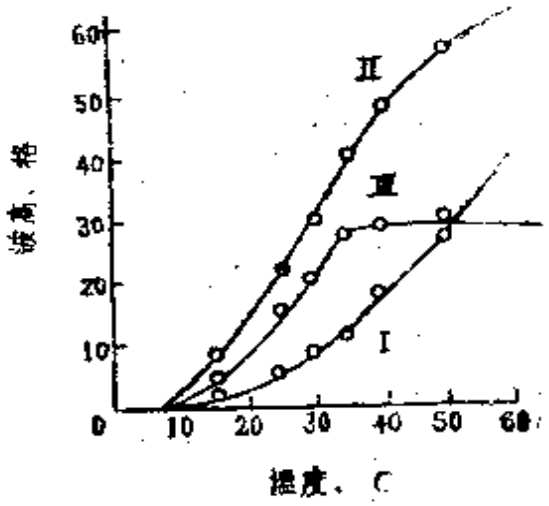


图5　温度的影响

Ⅰ—底液，Ⅱ—Ⅰ＋Au^{3+}（0.1μg／mL），Ⅲ—Ⅱ—Ⅰ

(2)反应时间　试验结果示于图6。从图可见，底液空白波与金波均随反应时间增长而升高。当反应时间超过25分钟，金的峰高趋于恒定。确定反应时间为30分钟。

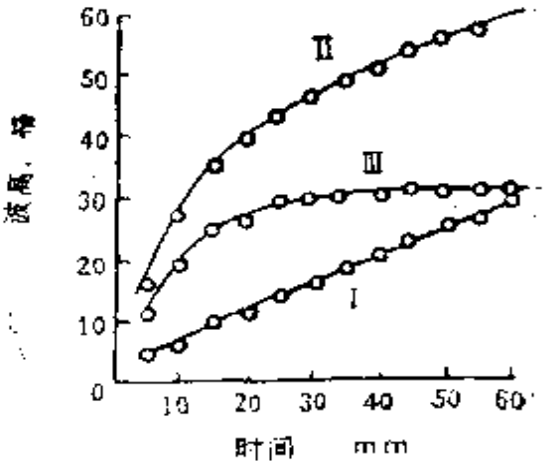


图6　反应时间的影响
Ⅰ—底液；Ⅱ—Ⅰ＋Au^{3+}（0.1μg／mL）；Ⅲ—Ⅱ—Ⅰ

(3) 反应的终止　由于上述各反应条件的影响，Au^{3+}与硫脲反应后，在一定温度下经一定时间后，可以得到恒定的峰高。但底液空白峰却不断地增加，严重地影响测定。为消除底液空白峰继续增加这一现象，必须使反应及时终止。经试验，于10mL溶液中加入0.1mL0.1mol／L抗坏血酸溶液或加入5μL10^{-3}mol／L二氯化锡溶液，可有效地终止反应。反应终止后继续将溶液放置2小时，底液空白波和金波都是稳定的。决定在实验中同时采用抗坏血酸及二氯化锡终止反应。

5.共存离子的影响

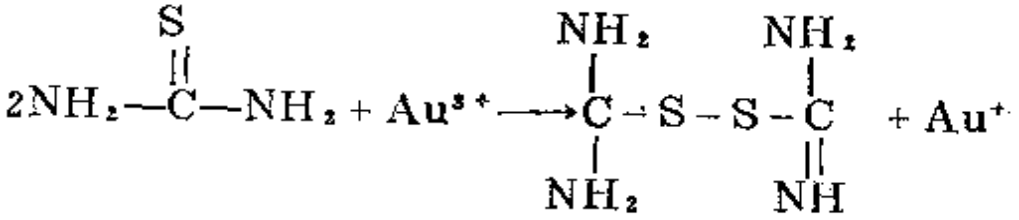
试验了数十种阴、阳离子对测定金的影响。结果表明，10倍的Cu^{2+}、Fe^{3+}、Sn^{2+}、Hg_2^{2+}、Pt^{4+}、Ru^{3+}、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、NO_2^-严重干扰测定。Fe^{2+}、Sn^{2+}、Hg_2^{2-}、SO_3^{2+}、$S_2O_3^{2-}$等在处理试样时可将其除去。Pt^{4+}、Ru^{3+}在试样中含量甚低，一般可不考虑。实验证明，加入0.6－0.8mL10%乙二胺溶液(pH=6)，可消除100倍Fe^{3+}的干扰；0.5mL10^{-3}mol／L EGDA－Zn（1∶1）溶液，可消除50倍Cu^{2+}的干扰。200倍Hg^{2+}不干扰测定，但Hg_2^{2+}干扰严重，它能使底液空白峰高剧增。其它共存离子至少100倍不干扰测定。由于试样中含金量一般甚微，故干扰离子必须事先用合适的分离方法将其除去。

6.工作曲线线性范围

在纯溶液中，$AuCl_3$浓度在5×10^{-8}—5×10^{-6}mol／L范围内峰高与浓度呈良好的线性关系，检出限可达2×10^{-8}mol／L。但使用抗坏血酸及二氯化锡来终止反应时，线性范围变窄，但仍可在7×10^{-8}—3×10^{-7}mol／L范围内，金的浓度增大至9×10^{-7}mol／L后，工作曲线开始弯曲，这符合吸附波的一般规律。

7.极谱波反应机理的探讨

（1）*反应产物的确定*　硫脲易被H_2O_2、$KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$等强氧化剂氧化，也易在电极上氧化，氧化产物随氧化条件的不同而不同，可以是二硫甲脒、元素态硫或甚至是硫酸根离子等，此外，分解时还可产生S^{2-}。试验证明，SO_4^{2-}及S^0在-0.2—-0.7V电位范围内不产生吸附还原波，而S^{2-}及二硫甲脒均能产生灵敏的吸附还原波。而且两者的波形及峰电位极相似。我们通过用电解法制备的二硫甲脒与S^{2-}进行各方面的对比试验（阴极化、Cu^{2+}-乙二胺介质中的阳极化，与Cu^{2+}起化学反应的产物的颜色等），证明Au^{3+}与硫脲的化学反应产物为二硫甲脒。



(Tu)　　(FDS)

（2）*扫描前静止时间与峰电流的关系*　在改装的示波极谱仪上，试验扫描前静止时间与峰电流的关系。结果表明，静止时间为5—9.5秒时，峰电流随静止时间的增加而增高。当$t\geqslant9.5$秒后，曲线开始弯曲，并最后趋于恒定。这表明二硫甲脒在滴汞电极上还原时的极谱波具有吸附性质。

（3）*扫描速度与峰电流的关系*　在改装的示波极谱仪上，测得常规波的峰电流与扫描速度的一次方呈直线关系，偏离了

Randles－Sevcik 可逆扩散波峰电流方程，表现为吸附波的特征。

（4）表面活性物质的影响　表面活性物质如　TritonX－100、明胶及洗衣粉等对波高的影响较大

综上所述，该极谱波是Au^{3+}与硫脲反应后所产生成的二硫甲脒的吸附还原波。

在同样条件下，硫脲空白溶液也能产生同样的微小的极谱波，这是限制本法灵敏度的主要原因。该波随放置时间的增加而增加，经用动力学方法证明，该反应为一催化反应，即硫脲本身的催化分解反应，加入抗坏血酸或二氯化锡可使催化反应终止。为避免硫脲自身的催化反应和提高方法的选择性方面，我们正在系统地试验其它含硫配位体，以期能找到更具有实用价值的“金”波。

8.试样分析

称取0.1000—1.000g试样，置于100ml烧杯中，加入40mL盐酸和100mL硝酸，盖上表面皿，在150—180℃下加热1.5—2小时，在加热过程中不时摇动溶液。待矿样完全分解后，低温蒸发至剩5mL溶液。加入50mL2mol／L盐酸，继续加热10—15分钟，取下冷却后，用2mol／L盐酸将其移入100mL容量瓶中，并定容，摇匀。放置澄清，分取一定量澄清试液于125mL分液漏斗中，加入5mL平衡过的甲基异丁基酮，塞紧塞子，振荡1分钟。用少量0.1mol／L盐酸洗涤分液漏斗塞子及壁，静置分层后弃去水相。加入15mL用甲基异丁基酮平衡过的0.1mol／L盐酸，振荡15秒钟。再次用0.1mol／L盐酸冲洗漏斗塞及壁，分层后弃去水相。将有机相移入20mL石英烧杯中，加入2滴20％氯化钾溶液，小心摇匀后，置于电热板上，在80℃下蒸干，加入1ml过氧化氢及1ml盐酸，盖上表面皿，低温加热5—10分钟，待剧烈作用过后，升温至约130℃蒸至近干。再加0.5ml过氧化氢及0.5

mL盐酸，蒸至近干，再重复操作一次。加入5滴硝酸及1ml盐酸，不时摇动下继续蒸至近干。然后加盐酸5次（每次1ml），驱除硝酸。最后一次蒸至剩2—3滴，取下冷却，将试液移入25ml容量瓶中，用10mol／L氢氧化钠溶液调至约pH1，以水定容，摇匀。分取一定量上述试液于10ml小烧杯中，以下操作同试验方法。用工作曲线法计算金含量。

9.工作曲线绘制 移取一定量金标准溶液随同试样操作，经萃取分离后测量导数极谱波。

试样分析结果对照列于表1。

表1 试样分析结果对照（g／t）

试 样	试样量	光谱法	ISE法	本 法
金 矿	1.000g	23.0—25.0	25.3	23.0, 25.0, 24.6
铜	1.000g	62.6	60.0	65.8, 63.8

选自《分析试验室》第七期（1986）

泡沫塑料富集分离示波极谱法测定岩石矿物中的金

李正福　唐全保

（四川冶金地质公司六〇六队化验所）

在2.5N KOH底液中，金在－0.6V 左右（对饱和甘汞电极）呈现出清晰的极谱还原波，用聚氨酯泡沫塑料吸附分离，能消除各种共存元素的干扰影响。取样10—20g，可测定岩石矿物中0.1—几百克／吨的金。

仪器和主要试剂

JP－1（A）型示波极谱仪（成都仪器厂产）；

三电极系统：阴极-滴汞电极；阳极-铂电极；参比电极-饱和甘汞电极。

金标准溶液：100μg·ml^{-1}，称取0.1000g纯金，加王水(1＋1) 20ml、KCl（20%）10滴，在水浴上加热溶解，冷却，移入1000ml量瓶中，以王水（10%）稀释；

工作液：取上述金标准液，用王水(10%)稀释成10μg·ml^{-1}、1μg·ml^{-1}两种标准液；

聚氨酯泡沫塑料：将泡沫塑料剪成约0.1g的薄小块（约3×10×30mm），先用水浸泡挤压数次，再用HCl（10%）浸泡过夜，取出，用水充分冲洗挤压数次，于100℃烘干。

矿样分析

1.操作手续

称取10—20g样品，置于100ml瓷蒸发皿中，放入马弗炉内，由低温升至650℃，再保温1.5小时。取出，冷却后，移入250ml三角瓶中，加入王水（1＋1）60—80ml，于砂浴上煮沸并蒸发至总体积约30ml，取下，稍冷，加硝酸10ml，加水至约150ml，加泡沫塑料4块，振荡40—60分钟，取出泡沫塑料块，用水充分洗净。挤干，置于20ml瓷坩埚内，加盖，于马弗炉内逐步温至400℃，灰化半小时（炉门微开），再升至650°C灼烧1小时。取出稍冷，加王水3ml，加热溶解，加KCl（20%）3滴，蒸至近干，冷却，准确加入2.5N KOH5ml，摇匀，在JP－1(A)型示波极谱仪上，以三电极系统，于原点电位－0.30伏左右起，阴极化正向扫描测定金波波高。

标准系列：根据矿样金含量的情况，吸取含金量为1.5、10、15……微克的标准溶液于250ml的三角瓶中，加王水（15%）约150ml，泡沫塑料4块，以下按操作手续进行。

2.注意事项

（1）在KOH底液中测定金，主要干扰元素是铜。一般说来，带入泡沫塑料的微量铜(微克量的)对金含量高于0.5g／t 的测定无干扰，而对低于0.5g／t的测定影响较大。此时，可改用导数测定，有利于消除铜的干扰。

（2）王水溶解灰化残渣后，再蒸发时，切勿蒸干，否则，结果偏低，如果不慎蒸干，可补加王水3－4滴润湿。

（3）灰化泡沫塑料需要在良好的通风条件下进行。

选自《理化检验》化学分册　第一期（1985）

矿石中痕量金的流动注射化学发光分析法

吕九如　张新荣

（陕西师范大学化学系微量分析研究室）

摘要　$AuCl_4^-$在碱性溶液中可以协同H_2O_2氧化鲁米诺产生化学发光。根据这一性质，本文在自制的流动注射式液相化学发光分析仪上建立了金的流动注射液相化学发光分析法。方法的检出限是3×10^{-11}g／mlAu，工作曲线的线性范围为1×10^{-10}—1×10^{-5}g／mlAu，相对标准偏差为1.6%（对于1×10^{-8}g／mlAu）。此法已用于矿石中痕量Au的测定。

金的液相化学发光分析法具有很高的灵敏度，对化探样品中痕量金的测定有着诱人的应用前景。与分立取样化学发光分析相比较，流动注射化学发光分析具有精密度高、分析速度快、操作简便且易于掌握、分析人员劳动强度小等许多优点。为了满足生产的需要，我们设计制作出流动注射式液相化学发光分析仪，在这台仪器上建立了金的流动注射式化学发光分析法。方法的检出限是3×10^{-11}g／ml Au，工作曲线的线性范围是1×10^{-10}－1×10^{-5}g／ml Au，相对标准偏差为1.6%（对于1×10^{-8}g／ml Au）。此法已用于矿样中痕量金的测定，结果令人满意。

实验部分

1.仪器

（1）流动注射式液相化学发光分析仪（图1）；

（2）层析柱　用颈径0.4cm，颈长5cm的漏斗为层析柱。柱下端塞以玻璃丝。把经过磷酸三丁酯－乙醚处理的聚三氟氯乙

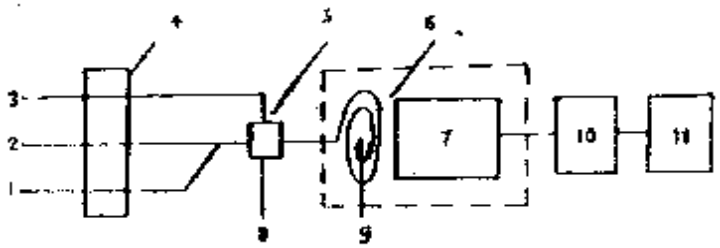


图1 流动注射式液相化学发光分析仪

1，2，3—流通管； 4—蠕动泵； 5—进样阀； 6—反应池；
7—光电倍增管； 8，9—废液排放管；10—放大器；11—记录仪

烯塑料粉用水调成糊状，分次加入漏斗颈中，柱填充高度为3cm左右。使用前用5—10ml20%王水平衡之。

2.试剂

(1)标准金溶液 1×10^{-4}g／ml 称取0.1000g纯度为99.99%的金于150ml烧杯中，加10ml王水，加热溶解金。加入10%NaCl溶液1ml后水浴蒸干，再加2ml盐酸蒸干，重复两次，用83ml盐酸溶解残留物。将此溶液转入1000ml容量瓶中，加水至标线，摇匀。使用时根据需要逐级稀释。

(2) 鲁米诺溶液5×10^{-3}M 称取9.32g 鲁米诺（北京化工厂生产）置于100ml烧杯中，用1M NaOH溶液20ml溶解后转入100ml容量瓶中，加1M NaOH80ml用水稀释至标线，摇匀，制成2.5×10^{-2}M鲁米诺贮备液。量取放置两周后的贮备液200ml于1000 ml 容量瓶中，加入 $NaHCO_3$ 8.4g NaOH 4g 和EDTA 0.37g，加水溶解后再稀释至标线，摇匀。

(3) 4×10^{-3}M H_2O_2溶液(其中EDTA浓度为1×10^{-3}M)；

(4) 0.01M EDTA溶液；

(5) 10%NaCl溶液；

(6) 0.2%Na_2SO_3溶液；

(7) 0.1M盐酸；

(8) 20%王水；

(9) 10%盐酸；

(10)4∶6磷酸三丁酯－乙醚；

(11)80目聚三氟氯乙烯塑料粉；

(12)硝酸；

(13)盐酸

本文所用水均为二次交换水，所用试剂中，盐酸、硝酸、NaCl为优级纯，其余试剂为分析纯。

3.测定步骤

吸取一定量的金标准溶液，注入25ml容量瓶中，加入10%NaCl溶液5ml，0.01M EDTA溶液0.5ml和适当量水。用0.1M盐酸溶液调pH为3.5（用精密pH试纸试验），加水至标线，摇匀，作为金试液。

开动分析仪和记录仪，把光电倍增管负高压调至适当数值，预热半小时，将流通管1、2和3分别插入鲁米诺溶液、H_2O_2溶液和试液中，开动蠕动泵，调节好流速，待各溶液在流通管中形成稳定的溪流后（约半分钟），压下进样阀操纵杆，把一份试样溶液（约100μl）引入试剂溶液的溪流中，试样溶液与试剂溶液在流动过程中混合并反应，产生化学发光。混合液流经反应池时，化学发光信号由光电倍增管接收，经放大后记录在记录仪上。根据记录的信号峰高来进行定量。

结果和讨论

1.条件选择

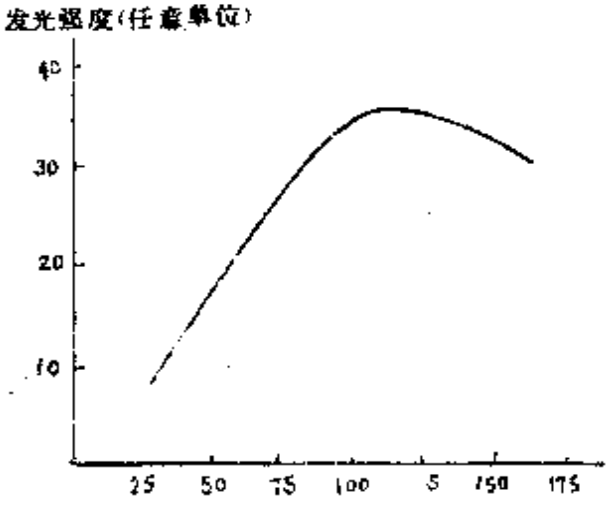
(1) 鲁米诺溶液的浓度。鲁米诺溶液的浓度为1×10^{-3}M时，所测得的化学发光强度最大。本文选用此浓度为鲁米诺溶液的浓度。

(2)鲁米诺溶液的碱度(以1000ml鲁米诺溶液中含5MNaOH溶液的毫升数计)。1000ml鲁米诺溶液中含1M NaOH溶液120ml时，反应有最大的发光强度（图2），鲁米诺溶液即选用此碱度。

(3) H_2O_2溶液的浓度。H_2O_2溶液的浓度在1×10^{-2}M到1×10^{-3}M的范围内，测得的发光强度较大且保持恒定。H_2O_2的浓度选用4×10^{-3}M。

(4) 试液的pH值。试液的pH值在3—4之间时反应有较大的发光强度，且发光强度不随pH变化而变化。本文选择试液的pH值为3.5。

(5)试液中EDTA的浓度。为了消除共存离子的干扰，试液中加入了一定量的EDTA。实验表明，EDTA浓度小于5×10^{-4}M时，反应的发光强度基本保持不变。本文选用2×10^{-4}M为试液中EDTA的浓度。在此浓度下，试液可以稳定半小时以上。



碱度〔mlNaOH（1M）／L〕

图2 鲁米诺溶液碱度对化学发光强度的影响

(6) 进样体积。分别以30μl、100μl和500μl体积进样进行试验。结果发现。在此进样体积范围内，进样体积越大，反应的发光程度越大，但是分析速度降低。本文选用10μl为进样体积。此时，分析速度为5－7次／分。

(7) 流速与阀池距。$AuCl_4^-$—鲁米诺—H_2O_2体系化学发光反应动力学过程很快。在一定的范围内，流速越大，阀池距越小，检测到的发光信号就越大（图3）。考虑到流速太大会使试剂和试液消耗量过大，以及池距受到仪器本身结构的限制。本文

选择流速为5ml／min，阀池距为 15cm。

2.干扰情况 在测定的最佳条件下，试液中Au含量(1×10^{-7} g／ml) 1000倍的Fe^{3+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、NO_3^-、Cl^-；500 倍的 Cu^{2+} Al^{3+}；100倍的Tl^{3+}；5倍的Cr^{3+}；1倍的Co^{2+}不干扰测定。

3.精密度和灵敏度 按照选定的最佳条件对 1×10^{-8}g／ml和4×10^{-10}g／ml两种浓度的金标准溶液分别进行 11次测定。结果如表1。

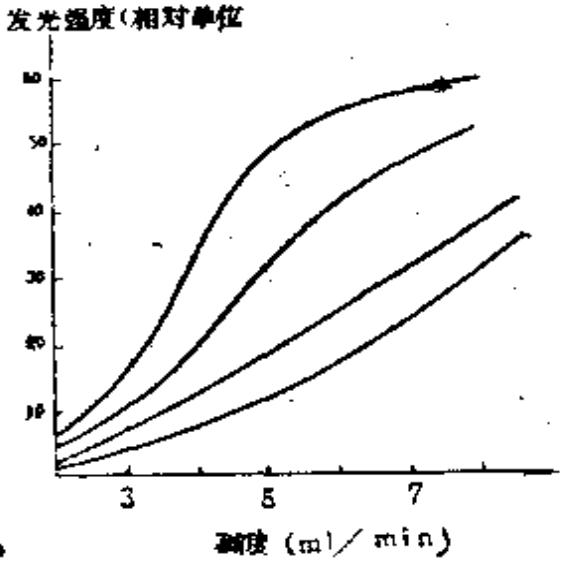


图3 阀池距及流速对发光强度的影响
1—阀池距15cm；2—阀池距25cm；3—阀池距35cm；4—阀池距45cm

由上表数据计算得本方法的相对标准偏差RSD＝1.6%，检出限DL＝3×10^{-11}g／mlAu。

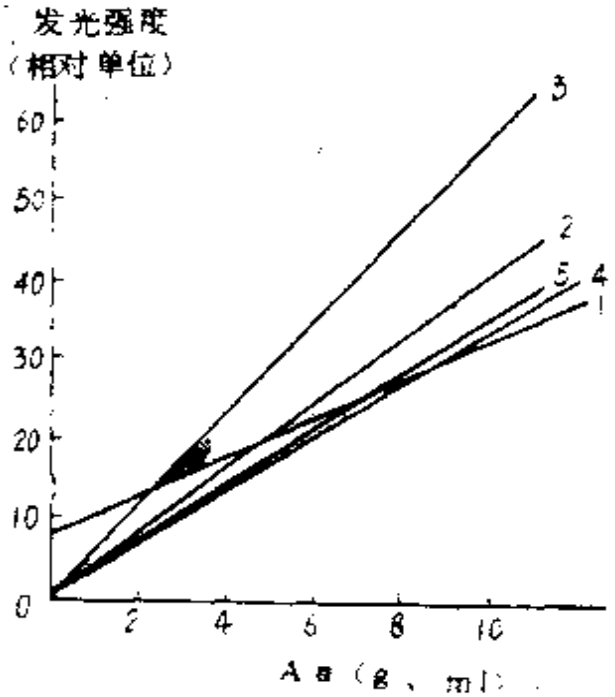
表1 精密度和灵敏度

测定顺序 / 峰高 / 浓度	空白	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1×10^{-8} g/ml·	0	30.0	30.0	30.8	29.5	30.4	29.3	29.0	29.8	30.2	30.0	30.0
4×10^{-10} g/ml··	6.5	17.1	17.0	17.5	17.7	16.7	16.8	17.5	17.0	17.4	17.1	17.5

· 负高压800V　记录仪量程50mV

·· 负高压986V　记录仪量程 5mV

4.工作曲线 试液中Au的浓度在1×10^{-10}—1×10^{-5}范围内测定的发光程度信号峰值与试液中Au的浓度成很好的线性关系（图4）。



1—n＝10 负高压＝－960V
记录仪量程＝5mV
2—n＝9 负高压＝－880 V
记录仪量程＝10mV
3—n＝8 负高压＝－840V
记录仪量程＝100mV
4—n＝7 负高压＝－640V
记录仪量程＝100mV
5—n＝6 负高压＝－560V
记录仪量程＝50mV

图4 工作曲线

矿样分析

称取20g矿样于50ml瓷坩埚中，在马弗炉中650°C灼烧1小时。取出冷却后，将矿样转移到300ml烧杯中，加1∶1王水100ml，加热微沸1小时，趁热加入2%动物胶10ml，搅拌1分钟。把溶液连同矿渣一起转入200ml容量瓶中定容后倒入原烧杯中，静置过夜。

分取100ml清液通过色层柱，用10%盐酸洗到无铁盐的黄色，再用水洗涤几次。然后，用0.2%亚硫酸钠溶液20ml分5次进行洗脱，置洗脱液于25ml容量瓶中，加水至标线，摇匀。

吸取一定体积定容后的洗脱液于50ml烧杯中，加盐酸1ml 10%NaCl溶液2ml，在水浴上蒸干后，再加入盐酸1ml蒸至无

酸味，用0.1M盐酸0.5ml和水5ml溶解残留物，把溶液转入25ml容量瓶中，加适量的水和1×10^{-2}M EDTA溶液0.5ml，用0.1M盐酸调节溶液pH为3，加水至标线，摇匀，作为试液，然后按实验部分所述步骤进行测定。

用Au标准溶液绘制适当浓度范围的工作曲线。在工作曲线上查得试液中Au的浓度，按下式计算矿样中Au的含量：

$$\text{矿样中Au含量（g／t）}=\frac{\frac{25M}{V}\times 25}{\frac{20/2}{10^6}}$$

$$=\frac{6.25\times10^7M}{V}$$

M——测得试液中Au的浓度（g／ml）；

V——所取洗脱液的体积（ml）

一些矿样的分析结果列于表2。

表2 矿样分析结果

矿　样	金含量（g／t）	测得金含量（g／t）
MGI—Au—01	3.58	3.72
MGI—Au—02	7.16	6.80
XBAu—1	8—10	8.6
XBAu—2	4—6	5.7
潼关金矿	5.6	5.6
三都苗金锑矿	3—4	3.6
GAu—1	0.013	0.019
GAu—4	0.036	0.027
GAu—6	0.025	0.026
GAu—7	0.087	0.083

选自《痕量分析》第四期（1985）

金的特效化学发光测定法

林守麟　潘　迹

（武汉地质学院应用化学系）

摘要　化学发光测定金具有检出限低，重现性好，动态线性范围大等优点，因而是一种较好的测定金的方法。本文提出用活性炭富集金，然后用化学发光技术测定岩石矿物中金的方法。分析结果较为满意，金的检出限为3.2×10^{-10}gml^{-1}，测定精度对10^{-7}gAu（Ⅲ）ml^{-1}是1.78%。

为使样品中金含量的分析方法的精密度和速度得到改善，我们参考了有关文献，利用自制的化学发光测定仪，研究了鲁米诺-H_2O_2化学发光反应的条件及影响因素，并将化学发光测定与活性炭富集法结合测定金，消除对鲁米诺-H_2O_2发光体系极为灵敏的铜、钴等元素的干扰，从而提高了方法的选择性。对于矿石中痕量金的测定，结果较为满意。金的检出限是3.2×10^{-10}g ml^{-1}，最佳测量范围是10^{-5}—10^{-9}g ml^{-1}金。

自制的化学发光测定仪性能良好，灵敏度高，测量精度约1%。

鲁米诺商品名冷光剂，学名为3-氨基苯二甲酰肼（$C_8H_7N_3O_2$）。一些研究工作已经证明，在任何氧化体系中，化学发光反应都是鲁米诺的氧化产物吸收了反应放出的能量而被激发发光。化学发光过程如图2表示。

所发出的光在$\lambda=425$nm处强度最大。$AuCl_4^-$是上述反应的催化剂，使反应加快，瞬时发出很强的光。

实 验 部 分

1.仪器与试剂

(1)仪器：化学发光测定仪，自制的化学发光测定仪的结构如图1所示。

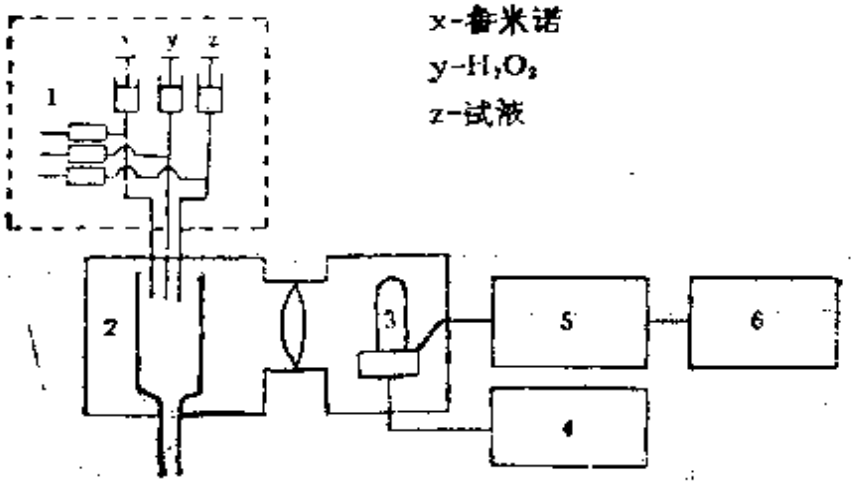


图1 化学发光测定仪结构方框图

1—进样系统；2—反应池及暗盒；3—光电倍增管；4—高压电源；5—放大器；6—记录器

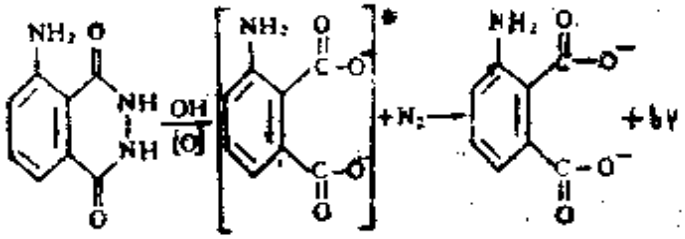


图2

(2)鲁米诺贮备液：5×10^{-2}M，置鲁米诺9.32g（北京化工厂）于100ml烧杯中，用NaOH（0.1M）溶液20ml溶解，转入100ml量瓶，并用NaOH溶液稀至刻度。放置三天后备用。

(3)鲁米诺工作液：6×10^{-3}M，于12ml鲁米诺贮备溶液中加入Na_2HPO_4(0.1M)溶液25ml和适量水，用HCl（1M）和NaOH溶液(1M)调至pH11.5。将溶液转入100ml量瓶中，用水稀至刻度。

(4)H_2O_2贮备液：0.1M，移H_2O_2(30%)10.21ml于1000ml量瓶中，用水稀至刻度。用时配成8×10^{-3}M的H_2O_2工作液。

(5)标准金溶液：1mgml^{-1}，称取1.0248g$AuCl_3\cdot HCl\cdot 4H_2O$溶于HCl(1+9)后，加入KCl1g，移入500ml量瓶中，用水稀至刻度。

(6)金试液：取一定体积的标准金溶液于50ml量瓶中，加NaCl(2.5M)8ml，酒石酸氢钠(0.1M)1ml和适量的水，用HCl（0.1M）调至pH3，用水稀至刻度。

实验所用水为重蒸馏水。

2.实验方法

首先加入2ml鲁米诺工作液和2mlH_2O_2工作液于反应池中，开动记录仪，快速稳定地加入2ml金试液于反应池中，记录化学发光讯号。待反应完毕后排出反应液，洗涤反应池备下次测定。

结果与讨论

1.化学发光反应的讯号轮廓

图3是6×10^{-9}gAu(Ⅲ)ml^{-1}的讯号记录图，从图中可见，从反应开始到发光强度达到最大值仅历时0.2秒，反应完成只需3秒。在暗室中观察，可看到在加入Au(Ⅲ)后，溶液瞬时发出蓝白色的光，说明反应极为快速，因此可用峰值法进行定量。实验表明，Au(Ⅲ)的浓度越大，讯号峰值越尖锐。

2.最佳反应条件选择

为了使金在试液中以$AuCl_4^-$形式存在，需在试液中加入较大量的NaCl.另外，鲁米诺和H_2O_2的浓度、介质种类以及pH值等对讯号峰大小均有影响。综合这些因素，我们用正交法反应条件作初步选择，其结果是鲁米诺 6×10^{-3}M，H_2O_2 8×10^{-3}M，NaCl 0.4M，反应介质是pH11的0.1M Na_2HPO_4—0.1M NaOH。对其中影响较大的因素和其他实验条件，我们进一步作了单因素试验，从而确定最佳测定条件。

(1)反应介质：在鲁米诺工作液中分别加入0.1M Na_2HPO_4—0.1M NaOH，0.1M $NaCO_3$—0.1M NaOH，0.1M $NaHCO_3$—0.1M NaOH和0.1M $Na_2B_4O_7$—0.1M NaO 进行试验。结果表明，在四种介质中，以用0.1M $NaHPO_4$—0.1M NaOH作介质的效果最好，且在pH = 11.5时发光强度最大，见图4。本文选定此反应介质。

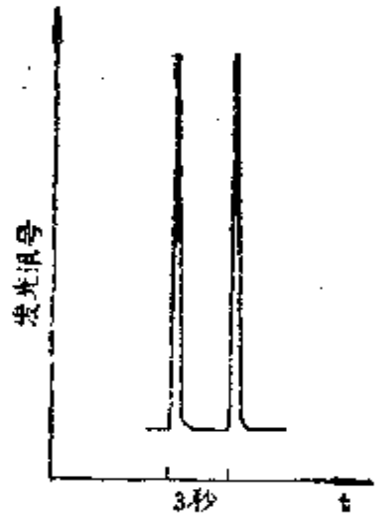


图3 化学发光讯号轮廓

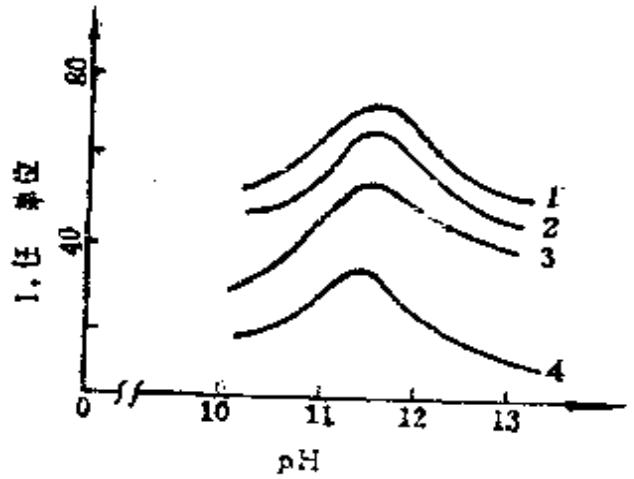


图4 介质对发光强度的影响

曲线：1—0.1M Na_2HPO_4—0.1M NaOH
2—0.1M Na_2CO_3—0.1M NaOH
3—0.1M $NaHCO_3$—0.1M NaOH
4—0.1M Na_2B_4O—0.1M NaOH

(2)试液的pH值：图5是含Au试液的pH值对化学发光强度的影响。从图中可以看出，试液的pH为3时发光强度最大，本文选用此值，用精密pH试纸检测。

(3)鲁米诺和H_2O_2的反应时间：加2ml鲁米诺工作液和2ml H_2O_2工作液于反应池中，分别在不同时间后再加入2ml Au试液，结果表明，这段时间对讯号峰值没有影响。

(4)试液的放置时间：10^{-8}g ml^{-1}的金试液在1小时内是稳定的。

为了消除共存离子的干扰，试验中加入酒石酸氢钠。它的浓度高于3×10^{-3}M时，随着其浓度的增加，发光强度有所下降，故选用2×10^{-3}M浓度。

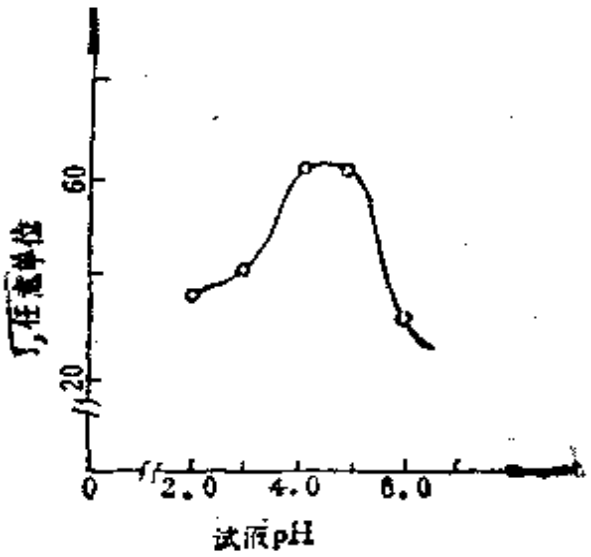


图5 试液pH对发光强度的影响

3.干扰研究 考察了Ca，Mg，Ni，Zn，Pb，Sn^{4+}，Cd，Mo(Ⅵ)，Al，Cr^{3+}，Cu，Fe^{3+}，Co，Sr，F^-，Br^-，I^-，CO_3^{2-}，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}等十二种离子对测定的干扰情况，试验结果表明，对于10^{-7}gml^{-1}的Au，400倍的Ca，250倍的Ni、Zn、Pb，200倍的Mg，100倍的Cd、Mo(Ⅵ)，50倍的Al，10倍的Sn^{4+}、Fe^{3+}，5倍的Cr^{3+}、Cu和Co对测定不产生干扰。0.15M的F^-，0.1M的Br^-，1000倍的SO_4^{2-}，5000倍的CO_3^{2-}，2500倍的SiO_3^{2-}，100倍的SO_3^{2-}对测定不产生干扰；10^{-7}M的I^-对测定有抑制作用。

从上述情况可以看出，试样中金富集分离后，残存的可能与伴生的离子一般不会干扰金的测定。

另外，还试验了表面活性剂对测定金的影响，阴离子表面活性剂（十二烷基硫酸钠）和阳离子表面活性剂（溴化十六烷基吡啶）的浓度高于10^{-3}M时，对金的测定有抑制作用。

4.检量线 用不同数量级的Au作检量线，线性范围为10^{-10}—$10^{-4}g\cdot ml^{-1}$（图6）。

5.精密度和检出限 用$6\times10^{-9}g\cdot ml^{-1}$的金试液进行10次测定，在高压电源为500V，仪器增益为20，记录仪量程为10mV的条件下，算得的变动系数为1.78%。按$6\times10^{-9}g\cdot ml^{-1}$金的数据计算的检出限为$3.2\times10^{-10}g\cdot ml^{-1}$。

样品分析

称取10g矿样于250ml烧杯中，加盐酸50ml，加热约15分钟，加硝酸17ml，盖上表皿微沸1小时。用布氏漏斗抽滤，以盐酸(1+9)洗至无铁离子。于滤液中加少量滤纸浆和适量活性炭，充分搅拌后放置过夜。用中速滤纸过滤，以盐酸(1+9)洗至无铁离子。

将活性炭连同滤纸置于瓷坩埚中灰化后，加王水3ml，加热溶解残渣，二次盐酸蒸干。加盐酸(1+9)1ml，NaCl溶液(2.5M)8 ml，酒石酸氢钠（0.1M）1ml，用NaOH溶液（1 M）调至pH3.0。移入50ml量瓶中，用水稀至刻度。按上述实验步骤进行测定。

用标准系列绘制适当浓度范围的检量线，进行求值。

用本法测定了两个云南首批水系沉淀物金标准参考样，与推荐值对照符合，分析结果见表。

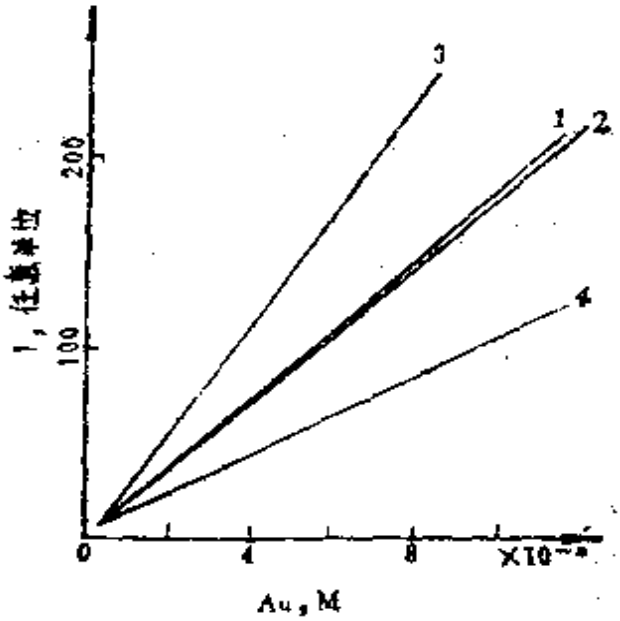


图6 不同数量级的金的检量线

曲线：1—n = 5；2—n = 6；3—n = 7；4—n = 8

不同的曲线选择不同的仪器增益和光电倍增管高压

标准参考样分析结果

标 样 号	推荐值（ppb）	测定值（ppb）
23GRD55	995.4±16.2	1013
23GRD56	164.0±2.4	151.8

选自《理化检验》化学分册 第二期（1987）

火试金——中子活化分析法测定我国金银地质标准参考样品中的金

赵砚卿 吴家健 陈保观 张石林

（核工业部中国原子能科学研究院） （中国有色金属工业总公司矿产地质研究院）

摘要 该文采用火试金——中子活化分析法，测定了我国首批金银地质标准参考样品（MGI—Au—01—MGI—Au—04）中的金。经火试金富集后的金银"合粒"在重水反应堆中辐照一分钟，中子通量为$6\times10^{13}n/cm^2\cdot sec$。本工作考虑了中子通量屏蔽效应的修正，对残留在"矿渣"及"灰皿"中金的影响作了校正。该法分析灵敏度为0.05ppb，方法精密度好于5%，测定的结果与推荐值相符。

由于地球化学和金矿成因理论研究的需要，对地质样品中金的检出限要求达到0.001ppm，一般的分析方法是难以达到的，需要采取有效的分离、富集手段。中子活化分析测定金的灵敏度高，精密度和准确度好，取数十毫克样品，采用中子活化法可以测定岩矿样品中ppb级含量的金，测量精度好于5%。然而，由于金在岩矿样品中，多呈金属状态的自然金存在，金的含量和粒径直接影响测量误差，只有保证一定的取样量，才能获得可靠的结果。采用中子活化方法测定岩矿样品中金，也常常需要预富集，也可采用增大取样量，克服均匀性问题。中子活化法测定岩石样品中的金，国外用的较多，国内也有人进行了尝试。我们采用经典的火试金预富集中子活化法测定了由矿产地质研究院研制的首批MGI—Au—01—MGI—Au—04四个金银地质标准参考样品中

金的含量。

实验方法

1.标准制备 金标准溶液采用99.95%金片，溶解于王水中制成。母液浓度分别为0.31858μg／mg、3.210μg／mg，视需要稀释为合用的溶液。定量吸取标准液滴于φ8mm滤纸上，烘干制成合用的标准。

2.火试金预富集 称取50g烘干的试样，按石英脉的配料方案进行配料，搅匀，加3mg银，盖上30g食盐，随带空白，将装试料的坩埚放入已预热到1000℃的试金炉内，此时温度下降到850℃左右，经1—1.5小时，温度升到1100℃时出炉，将熔融物倒入铁模冷却，取出铅扣，放入已在900℃高温炉内预热半小时的灰皿内，待铅扣“脱皮”发亮后，控制温度在850℃左右进行灰吹，直到灰吹出现“闪光”时，马上取出灰皿，从灰皿上取下合粒，刷净粘附在合粒上的污物，压成薄片，用高纯铅箔包装待用。

3.照射和测量 火试金富集的金银合粒，与标准一起在研究性重水反应堆重水反射层孔道照射一分钟（$\phi_n 6\times10^{13}$ n／sec·cm²），冷却两天，用Ge(Li)γ谱仪测量50秒，以^{198}Au412KeV γ射线强度定量金。

4.中子自屏蔽效应校正 前面的实验，实际是测定银基体中的金。由于^{197}Au和^{109}Ag的主共振峰对应的中子能量相近，来自银和金本身的中子通量自屏蔽效应，使结果偏低，因此，需要对通量屏蔽效应予以校正。方法是取部分测定后的合粒，冷却足够长时间后“分金”，得到的海绵金用王水溶解，稀释至7—8g，按制备标准的方法制成样品，与标准一起在反应堆重水反射层孔道照射1小时，冷却7天后，测量1000秒，用“分金”后的平均结果，对合粒的测量结果进行修正。

结果与讨论

1.结果分析 表1列出了火试金—中子活化法测定MGI—Au—01—MGI—Au—04的结果。

由表1可见MGI—Au—01，02两个样品，中子活化法和推荐值基本相符，偏差不超过1%，MGI—Au—03,04的结果与推荐值偏差较大，但也小于4%。

表1　　分　析　结　果

样品编号	MGI—Au—01	MGI—Au—02	MGI—Au—03	MGI—Au—04
(ppm)推荐值	3.59	7.16	14.0	19.4
(ppm)中子活化	3.56	7.14	13.5	18.9

2.空白影响 为研究预富集所用化学试剂对测定结果的影响，富集样品时随带有空白，空白按火试金的配料（不加样品），与实验方法进行。空白的测定结果见表2。

表2　　空白中金的含量

编　号	MGI—Au—01	MGI—Au—02	MGI—Au—03	MGI—Au—04
金含量(ppb)	7.09	8.5	5.3	8.2

结果表明，空白试剂中存在着金，其含量大约为几个ppb，样品中含量均为几个ppm以上，故由试剂引入的测量误差可忽略不计。

3.矿渣及灰皿中残留金的回收 为检验富集过程中，有无少量金残留在矿渣和灰皿中，将矿渣和灰皿粉碎后，再一次进行火试金，为了消除试剂可能带来的沾污，用提纯过的碳酸铅代替氧化铅，随做空白。表3给出了矿渣和灰皿中残留金的测定结果。

表3 矿渣及灰皿中残留金的测定结果

样品号	MGI—Au—01	MGI—Au—02	MGI—Au—03	MGI—Au—04
灰皿（ppm）	0.067	0.064	0.027	0.057
矿渣（ppm）	0.014	0.005	0.107	0.156

由表3可知，随着样品中金含量的增加，其矿渣中残留金量亦增加，灰皿中残留的金与样品含量关系不大。对含金量低的样品，残留在灰皿中的金在样品含量中的百分比稍大一些，这对测量的结果将引起负偏差，本工作对这种影响均作了修正。

4.金标准的考查 金的热中子活化截面（δc—98.8靶）与共振积分（I—1525靶）均比较高。本工作采用的标准制备方式是否产生中子通量自屏蔽现象？为此对含金量0.2μg到1mg滴于滤纸上金标准的中子通量自屏蔽作了研究。表4给出了不同重量的金标准放射性强度。

表4 金标准测定结果

金量（μg）	1153.1	467.1	95.35	56.29	26.61	20.83	8.806	2.707	0.844	0.283
放射性强度计数／微克·秒	0.208	0.211	0.209	0.210	0.208	0.217	0.209	0.210	0.208	0.209

表4可见，在本工作的条件下，未发现中子通量自屏蔽现象。虽然如此，在校正合粒中银对金的中子通量自屏蔽效应时，仍保证使样品和标准含金量基本相同。

5.“合粒”结果修正 表5给出了本工作“合粒”活化分析中子通量自屏蔽效应校正系数。四个样品校正系数各异，因为自屏蔽效应除与金的含量、银的重量有关外，还与“合粒”的形状有关。

表5　　自屏蔽校正系数

样品号	MCI—Au—01	MCI—Au—02	MCI—Au—03	MCI—Au—04
校正系数	1.162	1.240	1.158	1.224

6.方法灵敏度及精密度 前述照射，测量条件中子活化法分析灵敏度可达0.05ppb，如加长照射及测量时间，还可提高灵敏度，但空白中金含量已有几个ppb，方法的灵敏度受到限制。若提高方法灵敏度，需要对前处理所用的试剂进行提纯，才能进一步提高方法的灵敏度。本工作还测定了取样100mg左右时样品的均匀性。每个样品分别取8—16个样，测定结果见表6。

表6　　中子活化测定结果

样品号	MCI—Au—01	MCI—Au—02	MCI—Au—03	MCI—Au—04
金含量及相对标准偏差（%）	3.35±21%	6.76±25%	15.0±10%	10.5±8%

由表6可知，样品中含金量越低，样品均匀性越差。虽然中子活化分析法灵敏度远高于样品中金含量，但金在样品中的不均匀度大大高于中子活化分析方法的精度，采取有效的富集手段，可以降低分析误差。当允许的分析误差较大时，直接用少量样品进行中子活化分析，是各种分析方法中最为简单、方便的方法。

选自《黄金》第三期（1986）

金的碎样加工的有关问题

王家圻

金矿的碎样加工到目前为止还没有很好解决。在含金矿石中金的形态分布有很大的差异。一般来说金是以晶隙金、裂隙金和包体金形态存在。另外，到目前为止发现的金矿物虽有20多种，但金的矿物成分简单，具有主要工业价值的是自然金(Au)，常含有少量Ag，Cu。含Ag15—50%的变种叫金银矿(Au,Ag)。自然金的粒度在矿石中一般都在0.2mm以下。捷列诺夫（Б·И·Зеленов）根据自然金粒度划分为粗粒金>0.07mm，细粒金0.07—0.001mm，细分散状金<0.001mm，若有更粗粒金，则可适当分出巨粒金>0.5mm。矿石中自然金有含量低，比重大（19.2），延展性好，单矿物含金属量高等四个特点。它的可塑性超过所有金属，因此，要制备有代表性的均匀度合乎要求的样品是比较困难的，这就需要考虑合理的样品加工流程，选择有效的加工方法和机械设备。

一、金的可碎性问题

1.破碎方式的影响 金具有金属晶体的特殊性质，与其它矿物的性质完全不同。矿物晶体中主要存在离子键、共价键、金属键、分子键四种基本键能。常带有很多脆弱面和脆弱点。在外力作用下，很容易断裂。但对于仅具有金属键的自然金则不然，挤压力、冲击力、拉力等都难以使金破碎，只能使其成为金箔或细丝。根据试验结果，对于较粗粒的金采用棒磨机进行破碎，金只是在几

何形状上发生了变化，在棒的作用下，被磨得细面光滑了，其重量也略为减小，但没有起到粉碎作用。由于棒磨机主要破碎力为介质的冲击，挤压和研磨力，前两种破碎力难以使富有延展性的自然金粉碎，而在研磨力作用下，其表面被磨剥得到少量粉金，但其效率很低。如用盘磨机，经反复三次粉碎和200目筛过筛后，较粗粒的金绝大部分变为－0.074mm的金粒，因此，盘磨机对自然金具有较好的粉碎作用，这主要是由于盘磨机的主要破碎力除了研磨、挤压力外，还有一定的剪切力，在剪切力作用下，对自然金有较好的粉碎效果。根据对难加工金矿的制样试验，通过五种办法的细磨实验，考察各方法对自然金的细磨程度和磨矿效率，试验的结论是自然金延展性强，磨细困难，但是只要找到适当的磨矿条件，包括机械磨擦和矿样组分自磨是能够将它磨碎制成均匀的样品的。他们在实践中体会到：对粗粒型金矿样磨细，应该是“持久战”，而不是“速决战”，这就是说较长时间的棒磨效果好；用南昌制样机快速振动磨样，脆性矿物被打击和磨擦面变碎，有展性的自然金，在这样短的时间里，只能开始变形，尚未达到分裂变碎的过程，所以磨细效果不好。

2.矿物组合的影响 辽宁省地质实验研究中心研究的含金矿石，一般都以石英为主要脉石矿物并含硫化矿物等。根据考察的石英，黄铁矿不同矿物组合对自然金粉碎效率的影响，从试验结果可以看出，在－200目级别的产品中，金的品位、分布率都随着矿物组合中石英比例的增加而相应提高，说明粉碎过程中不同的矿物组合对自然金的粉碎作用有一定的影响，石英的硬度比黄铁矿高，研磨力强，对自然金的粉碎作用比黄铁矿大。这就说明，在粉碎加工过程中，除机械作用外，还有样品组份自磨，即石英颗粒对自然金的撞击、磨擦、切割，使自然金不断变形，碎裂变细，终于成为均匀性的样品。

3.含细粒金矿石破碎方式对比 对含细粒金的金矿石用棒磨

机和盘磨机的粉碎试验表明，两种破碎方式都可以得到不超出允许误差范围的结果。这是由于磨到相同加工粒度的样品，其粒度组成相近，且在－0.074mm的级别中其金分布率也相近。因此，对于含细粒金的金矿石样品，大样经破碎至一定粒度，按选定K值缩分后可直接用棒磨机进行破碎。通过对两个不同地区的易加工金矿样加工试验，归纳出如下原则加工流程：即按切却特公式加工缩分，K＝0.4，金样破碎至2mm进行第一次缩分，分取样品全部磨至1mm进行第二次缩分，将分取的1mm样品进行棒磨机细磨，使制备的化验样达到规定的合格指标。

4.关于样品过筛的问题 试验结果表明，样品经细磨后，如经过筛，会导致金矿贫化，对含金量在30—40g／t之间的样品，筛分后的结果可低于不筛分样品分析结果约2g／t。因此，当试验磨矿条件时，可以筛分，以便总结细磨程度与磨矿时间的关系，在日常加工生产时样品不应过筛，尤其应该注意，金矿样品加工任何时间都不能抛弃掉筛上物。

5.关于对大颗粒金筛上收金问题 含有大粒金（>0.5mm）的样品，尽管盘磨机对自然金有较好的粉碎效果，但需反复多次方能完成。因此，对于这类含金样品，一般都采用一定筛级筛上收金处理的办法。将所收集的筛上金用微量天秤称重，用王水溶解后测定其含量，然后与样品中含金量相加，得到最终含量。根据资料介绍，这样的流程也存在着一定的弊病：①增加了工作量；②80目过筛也将产生贫化；③操作中容易串号；④无法送外检。

二、区别金矿样品加工难易度的问题

1.采取重砂分离的办法 在一个新的矿区开始工作以前，必须首先了解该矿区所采集的样品中自然金的粒度，以判断样品加

工的难易度。因此，可在该矿区采集1—2个有代表性的含金重砂样品，经过人工淘洗后，所得金粒用反光显微镜进行粒度测量，并估计全样自然金粒度的百分比。从而有针对性地选择适宜的加工流程和适用的机械设备。

2.用“筛上残金比”的方法 根据资料介绍，通过实验可以用“筛上残金比”来作为了解金矿物粒度大小和金矿样品加工难易度的标志。

具体方法是：将矿石细磨到200目，筛上残重在0.5—3.5%范围内时，筛上残样重百分比为A，残金占全样含量的百分比为B，B／A即为筛上残金比。当B／A小于1.5时，该样为易加工样（基本上属于细粒金粒）；当B／A大于4.0时，则为难加工金矿样（基本上属于粗粒金样）；如B／A在1.5—4.0之间，可认为是较难加工金矿样（属于中粒度金矿）。

因此，在一个新矿区开始工作以前，可首先取有代表性的样品进行“筛上残金比”的试验，来了解该矿区金矿物粒度大小和加工难易度，从而有针对性地选择适宜的加工流程和适用的机械设备。

三、样品的取样缩分问题

样品加工过程中，样品的取样缩分一般遵照公式$Q=Kd^{\alpha}$进行，即样品的最低可靠量应与其最大平均粒度直径的平方成正比。系数K和指数α系依矿石粒度和矿物浸染均匀程度而定的常数。K值的大小主要取决于金在矿石中浸染的均匀程度，且在某种程度上尚随矿石粒度的不同而变化。因此，正确的确定K值关连到样品在取样缩分过程中的代表性和合理的加工量。

资料列出的按矿石均匀程度确定K值表，可作为金矿石碎样缩分时选用K值的参考。若对具体矿区不适用时，只有通过实验

来确定K值。

按矿石均匀程度确定K值表

矿石性质	K值
极均匀和均匀的	0.05
不均匀的	0.9
极不均匀的，但含细粒金的均匀金矿石	0.2
含中粒金（0.2—0.6mm）的极不均匀的金矿石	0.4—0.8
含粗粒金（大于0.6mm）的极不均匀的金矿石	0.8—1.0

四、样品加工的参考程序

细粒和易加工金样流程

〔0.01—0.2mm〕

原样，称重

↓

鄂式破碎机粗碎

↓

双辊破碎机中碎

↓

通过20目筛，称重

↓

拌匀缩分

K值0.5

↓ ↓

正样，称重　副样，称重保存

↓

棒磨至<200目混匀后送分析

中粗粒和较难加工金样流程

〔0.2—0.5mm（占20%以下）〕

原样，称重

↓

鄂式破碎机粗碎

↓

双辊破碎机中碎

↓

通过40目筛，称重

↓

拌匀缩分

K值0.5—0.8

↓ ↓

正样，称重　副样，称重保存

↓

盘磨碎样机细碎至<100目

↓

棒磨至<200目混匀后送分析

五、加工流程中的注意事项

1.在一个新矿区开始工作前必须进行试验。选择合适的加工流程。

2.若样品中含有大粒金时（0.5mm金粒占50%以上）应按极不均匀金样处理，K值选用3，并增设80目过筛，筛上收金过程。

3.对于1：20万区域化探水系沉积物样品，建议将原分析样混匀后分取40g，用盘磨粉碎至－200目，混匀后作为金测定样。

4.在过筛和缩分过程中，任何时间都不允许抛弃去筛上物和损失样品。

5.所使用的各种设备每加工完一个样必须彻底清扫干净，并认真检查在缝隙等处有无金粒残留。

6.在日常生产中，可不时检出几个副样，混匀后分取部分样品粉碎至－200目分析金，所得结果与正样结果对照，以检查样品的代表性。

7.样品经棒磨机粉碎至－200目后（棒磨时间可取几个试验样品在同样条件下棒磨后过筛试验确定），必须再进行混匀后送分析。

选自《金银的测试方法汇编》（1985）

金矿分析影响因素的研究

阎玉琨　才士福　王化善　韦仲仁

（西北冶金地质研究所）

金是一种十分分散的元素，它在地壳中的克拉克值为5×10^{-7}%（金矿石含金较此值高三个数量级）；金的矿物成份简单，具有工业价值的是自然金，常含有少量银、铜，含银15—50%的变种叫金银矿；金的比重为19.2；金的延展性很好，1g纯金可延展成3km长的金属丝，也可压制成27.85m^2的金片。

由此可见，矿石中的自然金有四个特点：即含量低、比重大，延展性好、单矿物含金属量高。这对于制样和分析都是不利的，特别是含有明金的矿样更是如此。一般有色金属矿石多为硫化物，无延展性而具有脆性，在制样中它与脉石同步破碎，易于制得均匀试样。金矿与此相反，它以自然金存在，由于其延展性使金的破碎速度落后于脉石，较难制得有代表性的均匀试样，没有均匀性的试样，就没有分析的重现性，更无准确性。据我们调研，目前金矿分析质量问题，试样加工是一个很重要的方面，应当引起重视。

本试验是以SL，ST，SR 和GY 四个矿区金矿样为对象，研究了粗细粒不同类型金矿制样的均匀性及代表性问题；分析称样量、试样焙烧、金的富集和洗脱等问题。通过这些工作，我们取得了四点新的认识：

1.由于金的延展性强，必须区分类型加工，提出了“筛上残金比”计算式，做为区别金矿试样加工难易度的标志，用来指导新矿点金矿试样加工试验；

2.依据试样粒度分级试验，提出了易加工和难加工金矿制成均匀试样应达到的具体指标；

3.矿石中存在氯化物将导致金在焙烧中损失，加入适量氧化镍可以消除其影响；

4.金矿石中不同的硫化矿物，在焙烧过程中分解率不同，对金的分析影响较大的是方铅矿。文内所述工作方法及有关数据，仅就所试四个矿区试样取得的，对于其它矿区试验金的加工和分析问题，可供参考。

1.试样加工探索试验

金矿物是否易于制成有代表性及均匀性的分析试样，与金矿物的颗粒度、矿物组合、矿化均匀程度有关。研究这个问题我们分两个步骤进行：

第一步先解决试样的均匀性问题。第二步再研究分析试样的代表性问题。

（1）探索试验　SL金矿样自然金赋存粒度细，镜下实测小于0.01mm的占86.7%。主要矿物除自然金外，基本是黄铁矿和以石英为主的脉石矿物；SR金矿样自然金赋存粒度粗，大于0.125mm的占39.3%，粗颗粒的有1－2mm。金属矿物有黄铁矿、方铅矿、黄铜矿、褐铁矿和以石英为主的脉石矿物。

将上述2个金矿样，按一般矿石加工方法制样，检查制得试样的均匀性。SL1号样称取5g分析结果为：26.0、25.0、25.8、26.0、26.5、24.3、25.0、27.0、25.8、25.3、26.3g/t。11个试样有1个超差，合格率为90.9%。

SR金矿样称取10g做12个单次测定，波动范围为27.0－88.2；称取25g做11个单次测定波动范围为37.3－59.0；称取50g做10个单次测定波动范围为37.5－57.1g/t。波动情况十分严重。

为了查清在各粒级的分布，找出分析结果波动的原因，对上

述两个试样各取200g，由本所选矿室进行干筛及水筛分级。按各粒级分别测定金含量(以该粒级重量计)g／t，其结果列于表1。

表1　　各粒级金的分析结果

试样	+120目	−120 +160目	−160 +200目	−200 +260目	−260 +360目	−360目	平均结果
SR (g/t)	292×10^2	391	185	28.0	28.7	25.0	44.6
SL (g/t)	23.4	16.3	15.9	18.4	21.9	38.1	26.5

由表1得知，SL1号样−360目最高为38.1，是平均结果的1.44倍。SR−120目最高292×10^2是其平均结果（按各粒级重量计）的655倍，比较两份试样，明显看出后者是不均匀的。

(2)金矿试样加工难易度的区别　通过实验我们提出用“筛上残金比”作为辨别不同类型金矿试样加工难易程度的“标志”。

具体方法：将矿石细磨到200目筛上残重在0.5−3.5%时，筛上残样重百分比为A，残金占全样含金量的百分比为B，B/A即为筛上残金比。当B/A小于1.5时，该样为易加工样（基本是细粒金矿）；当B／A大于4.0时，则为难加工金矿样（基本是粗粒金矿）；如B／A在1.5—4.0之间，将是较难加工金矿样（属于中粒度金矿）。实验数据见表2。

当试样筛完分别称重和测金后，可按下式直接计算B/A值，以R_{Au}代表筛上残金比：

$$R_{Au}=\frac{Au_{上}(Q_{上}+Q_{下})}{Q_{上}(Au_{上}+Au_{下})}$$

式中：Q上、Q下分别代表筛上及筛下试样重量，以克计；Au上、Au下分别代表筛上及筛下试样含金的绝对量以微克计。

这个计算式提出的依据是：若矿石中的金矿物在细磨过程中

表2　　筛上残金比对照表

细磨时间	细粒型金矿						粗粒型金矿					
	SL金矿			ST金矿			SR金矿			GY金矿		
	A	B	$\frac{B}{A}$	A	B	$\frac{B}{A}$	A	B	$\frac{B}{A}$	A	B	$\frac{B}{A}$
30 (min)										2.95	14.0	4.75
45 (min)										2.20	11.0	5.00
1.0 (h)							1.52	6.49	4.27	0.76	9.51	12.50
1.5 (h)	3.23	2.16	0.67				0.95	6.47	6.81			
2.0 (h)	1.54	1.50	0.97							0.74	6.95	9.39
3.0 (h)				3.14	2.90	0.93	注，细粒型金矿从1mm开始细磨。 粗粒型金矿从100目开始细磨。					
4.0 (h)				0.97	0.37	0.38						

其行为与脉石矿物相同，以同样速度进入--200目粒级，则 R_{Au} 值接近于1.0；如果自然金颗粒大、延展性好以及矿物组合等原因，它被磨碎的速度就将落后于脉石而残留在+200目筛上，则 R_{Au} 值就将增大，标志着此矿样是难加工的。

2.易加工金矿的制样

（1）试样的均匀性　本试验用SL2号样进行。目的是要制得有足够均匀度的试样，达到在同一份试样中，经多次测定，分析结果有符合要求的重现性。

从实验得出：磨矿2小时，筛上残样重为1.54%，以全样重量计筛上金为0.18g／t，以筛上重量计为11.4g／t，此结果与全样分析结果12.0属允许差范围，不影响金的测定。此时筛上金只占试样含金量的1.50%。

（2）试样的代表性　通过K值的简要试验来看试样的代表性。所谓K值简要试验，是因为有下列两方面的不足，用此名词以区别于完整的K值试验。第一点，完整的K值试验应由地质勘探部门进行，要考虑矿石类型、矿体产状、采样方法和加工流程等多方面的情况。我们只考虑从收到矿块试样开始到报出分析结果为止的这一段工作过程的问题。第二点，一种金矿类型只做2个矿区的试样，数据还不够十分充足。

通过SL和ST两个易加工矿样加工试验，可以归纳出如下原则加工流程：

按切却特公式加工缩分，K＝0.4；全样破碎至2mm进行第一次缩分；分取试样全部磨至1mm进行第二次缩分；将分取的1mm试样进行棒磨机细磨，使制备的试样达到两个指标：一是200目筛上残样重不大于1.0%，二是200目筛上残金不大于含金量的1.5%。

3.难加工金矿的制样

（1）试样的均匀性　本试验用SR金矿样进行。从探索试验得知各粒级金的分布相差悬殊，粗粒金的细磨问题必须认真研究。为此，进行了五种方法的细磨实验（方法从略）。

经实验找到了较好的磨矿条件，得到试样200目筛上残样重为0.22%，筛上残金为全样金含量的1.41%。这样的试样比较均匀。磨矿时间可根据具体机械性能，经实验确定。

从实验数据中，可以看出下列一些问题：

1）200目筛上残样量和残金量越多，分析结果波动越大。如200目筛上残金依次为46.0，12.8，1.41，2.31，9.69%，波动范围依次为37.3—59.0，31.2—44.8，40.6—42.6，31.0—36.4，38.3—41.7g／t。

2）金的可碎性。自然金延展性好细磨困难，但只要找到适当磨矿条件就能够制成均匀试样。在显微镜下观察，自然金形状不断变化，变薄变小（见显微照片）。经适当棒磨SR粗粒金矿样，有98.5%的金进入－200目粒级，说明粗粒金是可碎的。

3）试验试样经水筛烘干测金，有96.4%金进入－360目粒级。但经重砂分离镜下鉴定小于0.07mm的占5—30%。为了查清微粒金在淘洗时是否流失，做了如下实验：称取50g样同样淘洗，重砂（39mg）中含金425μg，尾砂中含金1446μg。实践证明0.04mm以下微粒金，在淘洗过程中大部分流失于尾砂中。

4）SL，SR两个金矿样磨矿曲线见图1。从图1可见，Ⅰ和Ⅳ两线几乎是重合的，这就表明在磨矿过程中，细粒金与脉石矿物，以相同速度进入－200目粒级，易制得均匀的试样。

Ⅰ及Ⅱ线则不同，细磨开始试样中各种矿物较快地进入－200目粒级，而粗粒金有变薄变碎过程，缓慢地进入此粒级。直到细磨14小时（甲型筒为14小时，乙型筒6小时）全样进入－200目粒级达99.97%（水筛），粗粒金进入此粒级为98.62%，可见要使粗粒金全部进入－200目粒级非常困难。但多次实验证明只要

筛上残金不大于试样含金的1.5%，试样就均匀。

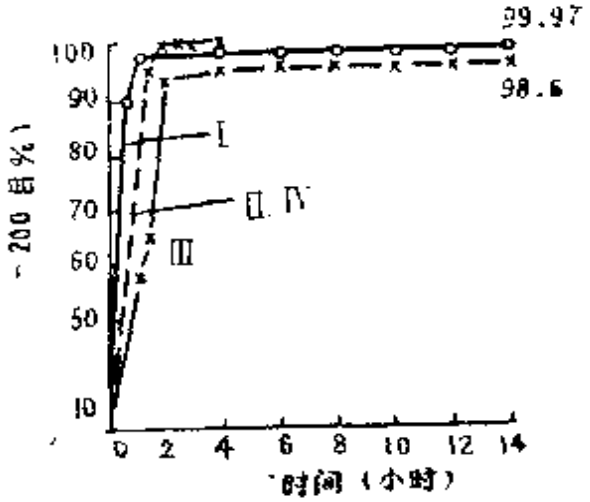


图1 SR，SL脉石矿物，自然金进入－200目粒级对比图

Ⅰ，Ⅱ为SR，SL脉石矿物进入－200目粒级百分比

Ⅲ，Ⅳ为SR，SL自然金进入200目粒级百分比

5）试样过筛会使金矿贫化。试磨3号样的不筛分试样的分析结果为41.3g／t，筛分后的结果为39.1g／t。4号样不筛为34.1g／t，筛后为32.3g／t。5号样的不筛为40.6g／t，筛后为37.9g／t。因此，当试验磨矿条件时，可以筛分，以便总结细磨程度与磨矿时间的关系。在日常加工生产试样时不应过筛。尤其应该注意，金矿试样加工任何时间都不能弃去筛上物。

（2）试样的代表性 粗粒金试样缩分代表性是个较难解决的问题。有资料提出缩分系数K可采用0.8—1.0。我们进行8种试样缩分及加工对比（方法从略），证明金赋存粒度有达1 mm的，这个缩分系数远没有代表性。粗粒金矿样加工，不同于一般矿石，自然金颗粒粗、比重大、含量低、金矿物颗粒少，加之延展性好与脉石矿物破碎不同步。由于自然金的物理性质与脉石矿物存在显著差异，切却特公式在这里似乎失去了实用意义，即不能用1个K值计算各粒级缩分量。

实验得知：难加工金矿样要充分细磨，否则就不均匀。磨细度指标是：200目筛上残金不大于试样含金的1.5%，残样重不大于0.3%。在1mm粒级缩分对本矿样(指28kg以下)无代表性；60目缩分后，得7kg；100目缩分后，得800g有代表性。（表4）。

4.分析试样称取量

分析试样适当的称取量，才能使样袋中的试样具有代表性，小于这个量就要发生分析结果的波动，分析试样就失去了代表性，普通元素分析都存在这个问题。对贵金属而言，因含量很低，所取试样含贵金属矿物颗粒很少，选择合理取样量问题尤为重要。

我们对SL1号和SR1两份试样做了分析取样量试验，测试数据表从略。经实验认为按取样量公式先进行预估有利于缩短试验时间。下面进行这两个试样的计算：

（1）SL1号样　试样磨矿细度通过200目，设金矿物立方体平均边长为筛孔的二分之一，金含量约25g／t，自然金比重为19.2，相对标准偏差不大于10%。按公式计算如下：

$$W=\frac{n\cdot(\frac{1}{2}D)^3\cdot S\cdot B}{A}\qquad 其中：\ n=\frac{1}{C^2}$$

式中：W——取样重量(g)；B——单矿物贵金属的含量；S——单矿物的密度（g／cm³）；A——矿样中贵金属的平均品位(1g矿样中含有贵金属的克数)；D——所通过网目筛孔径(cm)；C——相对标准偏差。

$$W=\frac{100\times(\frac{1}{2}\times 0.0074cm)^3\times 19.2g/cm^3\times 1}{2.5\times 10^{-5}}$$

$$=3.89g$$

这个试样称取量试验，共做11个单次测定，每份样称取5.0g，

分析结果为26.0，25.0，25.8，26.0，26.5，24.3，25.0，27.0，25.8，25.3，26.3。按允许差衡量超差一件，合格率为90.9。对于细粒型金矿样，为确保质量，日常生产分析称取量以10.0g为宜。

（2）SR金矿样　采用第三次加工试验的4号小样，称量50.0g仍得不到稳定结果。其波动情况是：40.2、35.8、33.9、33.7、34.9、33.7。我们对这个试样做了粒度分级，情况如下：

+120目　0.04（残重%）7.28（残金占总金%）

+160目　0.041(残重%）3.10（残金占总金%）

先按+120目粒级计算（相对标准偏差不大于10%，含量约40g／t）

$$W=\frac{100\times0.0125^3\times19.2\times1}{4.0\times10^{-5}}=93.8g$$

这个样称取100g可能取得稳定的结果，但是这样大的称样量很难处理。再按+160目粒度计算：

$$W=\frac{100\times0.0096^3\times19.2\times1}{4.0\times10^{-5}}=41.2g$$

如果细磨试样消除了+120目粒级，最大颗粒不超过160目，称取量40.0g就可能有较好的分析重现性。

从计算式可以看出，此样+120目残金7.28%，影响称取量比+160目的粒度大1倍多。筛上残金多少是金矿均匀与否的关键所在。细磨方法三，将+200目三个粒级残金降低到1.41%，称量30.0g就满足了分析重现性的要求。

（3）从计算公式和我们实验结果明显地说明一个问题：n，S，B，A都是固定值，唯一的可变量就是D。也就是金矿物的磨细度直接影响着试样称取量。

5.金矿试样的焙烧

一般金矿样600—700℃可焙烧完全。当试样中含氯时，焙烧过程中金将有损失，加入适量NiO可解决这个问题。矿石中伴生

的硫化矿物较难焙烧的是方铅矿，应引起注意。

表3　　第6次加工试样均匀性及代表性

分析结果(Au g/t)	偏　　差	说　　明
1 40.4 40.4 39.9 2 40.4 40.8 40.7 3 40.8 40.4 41.1 4 40.4 40.6 42.6 5 40.8 40.8 41.5 6 41.5 42.2 43.4	n = 18 $X_{max} - X_{min} = 43.3 - 39.9$ $\bar{X} = 41.1$ S.D = 0.895 R.S.D (%) = 2.18	1.这里统计的偏差是指经加工缩分制得6个样的分析偏差情况，它包括加工及化学分析两方面的影响。 2.由1至6号样本身3个结果看均匀性；由各样之间的结果看代表性。 3.第7、8次加工样与此相似（略）。

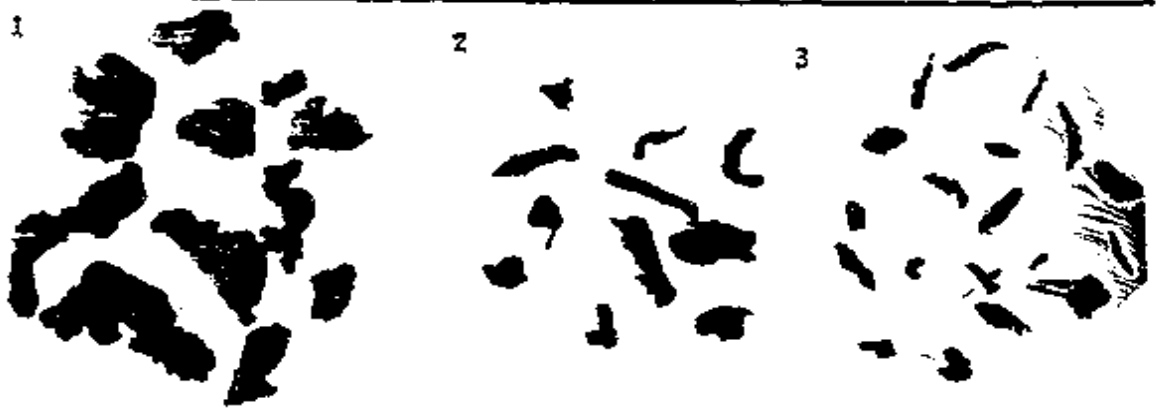


图2　自然金可碎性显微照片（放大均为4×12.5）
分析波动范围：1—37.3—59.0；2—31.2—44.8；3—40.6—42.6

6.小结

为了对所制得的粗、细粒金矿试样均匀性、代表性和所用分析方法正确性进行检查，委托了几个单位进行了外部验证分析。结果证实：提出的制样方法及分析方法（孔雀绿萃取法、硫代米蚩酮水相法及原子吸收法），可以满足冶金地质对金矿分析的质量要求。

选自《分析试验室》第一期（1985）

微量金测定中的某些问题

张振森　甘树才　　应　平

（长春地质学院）　（北京矿冶研究总院）

在微量金的测定中，有两个问题值得商榷。

1.试样的分解　目前我国普遍使用王水溶矿。在快速分析中，也有人主张用盐酸＋过氧化氢、盐酸＋氯酸钾、盐酸＋高锰酸钾等方法。但是，有人认为用王水分解试样，金的结果有偏低现象。我们以硅酸盐试样为对象，进行了几种溶矿方法的比较试验。结果见表1。

表1　　几种分解方法结果的比较

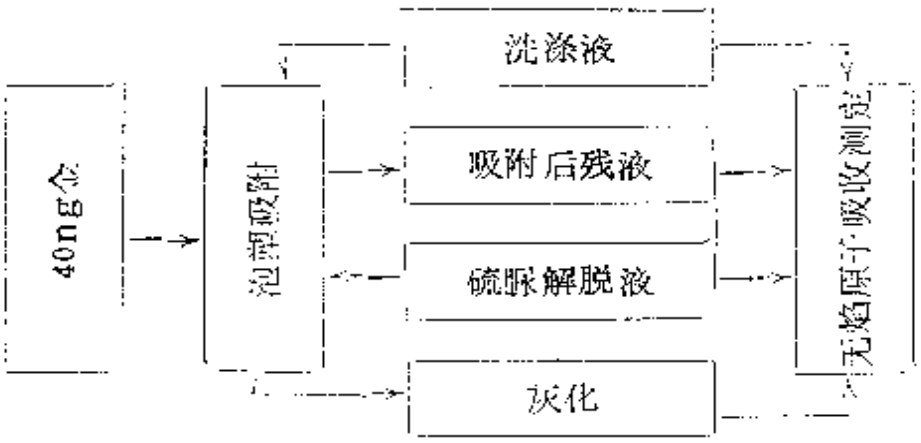
（试样号80621，混合花岗岩）

编　号	方　法	测定结果（n＝4，克/吨）	回收率（设5法为100%）
1	盐酸＋高锰酸钾	0.006	40.0
2	盐酸＋溴	0.009	60.0
3	王水	0.011	73.3
4	氢氟酸＋高氯酸＋王水	0.014	93.3
5	盐酸＋氢氟酸＋（硼酸）＋逆王水	0.015	

由表1可见，1—3法分解不完全，特别是二氧化硅晶格中的包金不能被溶出，故结果偏低；4法可造成金的损失；5法的结果

较好。

我们用3和5法对两个石英脉金矿的围岩进行了测定，并把这些试样按照与矿体的关系归纳为四种情况。①蚀变围岩：5法为0.157g／t，比3法高2.4倍。②受到矿体影响的近矿体围岩：5法为0.031g/t，比3法高2倍。③受到成矿热液作用的脉岩：5法为0.039g/t，比3法高2.2倍。④远矿体围岩：5法为0.013g／t，比3法高1.4倍。此类试样多数为0.00xg／t数量级，两法结果几乎一致。



总结上述情况，我们认为：与矿体关系密切的含硅高的岩样，包金现象严重；包金具有一定的地球化学意义，可用来研究金的迁移和富集规律。

2.泡沫塑料富集微量金的效果 近来，有人用聚氨酯型泡沫塑料富集微量金。但在报告中未见到与试样同一数量级的金标准回收。我们用左边的实验程序来讨论泡沫塑料对微量金的富集效果，从而得到表2的分布规律。

我们又用同样的方法，分别为5，20，40，80毫微克的金作了吸附回收试验，得表3。

由表2、3数据，可得到如下结论：

1.40毫微克金的回收率仅有77.5%；且金浓度越小，回收率

表2　　金在泡塑富集过程中的分布

编号	洗液中金（%）	残液中金（%）	泡塑中金（%）	硫脲中金（%）	合　计（%）	编号	残液中金（%）	泡塑中金（%）	硫脲中金（%）	合计（%）
1	1.88	15.00	3.50	86.00	106.88	10	20.00	2.50	77.50	100.00
2	1.88	17.50	3.50	75.00	97.88	11	28.50	2.50	80.00	111.00
3	1.88	20.00	2.50	77.50	101.88	12	18.50	2.50	75.00	96.00
4	1.88	22.50	2.50	74.00	100.88	13	28.50	2.50	67.50	98.50
5	1.88	20.00	2.50	70.00	94.88	14	28.50	2.50	65.00	96.00
6	1.88	27.50	2.50	74.00	105.88	15	9.50	2.50	87.50	99.50
7	1.88	17.50	2.50	77.50	99.88	16	9.50	2.50	87.50	99.50
8	1.88	15.00	2.50	80.00	99.88	17	7.60	2.50	85.00	95.10
9	1.88	20.00	2.50	75.00	97.50	18	7.60	2.50	82.50	92.60

表3　　不同浓度金的吸附回收率

加入金量（ng）	5	20	40	80
测定次数	30	9	18	6
回收率（%）	48.0	54.2	77.5	73.6

越低。

2．在同样的操作条件下，吸附回收的波动性较大。故此，我们认为，用聚氨酯型泡沫塑料富集微量金不能满足分析要求。

我们的看法不一定对，敬请批评指正。

选自《分析试验室》第五辑（1984）

（上接217页）

定溶液中的金误差不大。在测定矿石和岩石中的金时，用王水溶解待分析物料可能出现很大的损耗，因而使整个元素的测定误差增高。机械加工的质量影响这个误差的大小。机械加工的方式取决于金的成矿作用类型。对于石英和石英－硫化物成矿作用类型，分析物料的制备要一直研磨到全部颗粒的大小都为0.07mm（筛析）。对于硫化物成矿作用类型的物料就不必具备这个条件。合理选择待分析物料的机械加工方式，就可能把分解物料所产生的误差降到最低限度。

张达生译自《Заводская лаборатория》45（5），403（1979）

选自《攀西地质实验》总4期（1982）

某些因素对矿石和岩石中金的测定结果的影响

И·Я·Коромаева等

在岩石、矿石及其加工产品中测定金，通常是按下述步骤进行的。用王水处理试样溶解金，然后通过萃取、吸附或共沉淀由溶液中浓缩金，再用原子吸收法或发射光谱法在浓缩物中进行测定。每一个操作步骤的误差都累计在测定总误差中。

我们对这些方法中的一种——萃取原子吸收法进行计量评定。用下述方法测定金。试样在600℃灼烧，用王水（每10g试样用35ml）微热处理3小时。过滤溶液，不能分解的残渣用3M HCl洗涤5—6次。然后用0.5M二丁硫的甲苯溶液萃取金，有机相和水相的比例为1：20。在带有“雾化器——火焰”原子化器的“光谱—1”仪器上进行测定。

为了测定单个操作步骤的误差，采用以王水处理已知金含量的花岗岩所制得的溶液，按“加入—检出”方法进行研究。根据单因素分散分析公式计算误差。

取决于浓度的萃取误差为3.4—4.8%；其中包括所使用计量器皿的体积测量误差。表征仪器信号测量误差的相对标准偏差在1.3—6.2%之间变动。用萃取原子吸收法测定溶液中金的总误差为4.7—11.1%（表1）。

分析矿石和岩石时，用王水处理分解试样对误差有影响。误差的大小以及由此引起的总分析误差取决于：待分析物料机械加工的质量，成矿作用的类型、金粒的大小。

表1　　表征萃取、仪器信号测量和在溶液中测定金的整个方法的相对标准偏差Sr

Au的浓度	萃取		仪器测量		整个方法	
(μg/ml)	n	Sr·100%	n	Sr·100%	n	Sr·100%
0.5	15	4.8	20	6.2	15	11.1
2.0	15	3.6	20	2.3	15	8.4
6.0	15	3.4	20	1.6	10	4.7
20.0	15	3.4	20	1.3	10	4.8

我们研究了这些因素对用萃取原子吸收法测定的最终结果所产生的影响。为此考察了在机械加工过程中物料粒度的组成变化和金在其中分布的均匀程度。

取矿物地球化学特征不同的两个矿样各15kg。在№1样品中金大部分（80—90%）属于硫化物；它主要以次分散状态出现（0.0001mm），粉状很少见（<0.005mm）。№2样品的金局限在石英中。它绝大部分（96%）粒度在0.05—0.2至1.0mm之间。粉状金总共为0.5%。两种矿床都是沉积岩(片岩、粉砂岩、砂岩）地层中形成的。

虽然№1和№2样品在所有循环中的粒度组成相似，但它们在金的分布均匀性方面是不相同的（表3）。

№1试样平行测定的平均值不随研磨时间增加而变化，含量的离差从0.0到0.156%。按照分级分析的数据来看，这个样品的特点是在全部循环试样的物料中金均匀分布。《分级产率——该级含金的质量百分数》数值十分接近。根据这些数据可以得出结论：对于萃取－原子吸收方法测定金来说，№1样品研磨10分钟已经足够了。

对于№2样品来说，只有在长时间制备样品之后，分解样品

表3　　在循环样品中金的测定结果

研磨时间（分）	0	10	20	30	50	90	120
№1样品	4.40	4.55	4.50	4.60	4.40	4.20	4.75
平行测定的结果（g／l）	4.40	4.20	4.20	4.60	4.60	4.60	4.75
	4.60	4.35	4.35	5.00	4.40	4.80	4.50
	4.00	5.20	4.30	4.40	4.40	4.70	4.60
	4.35	4.40	4.40	4.40	5.00	4.40	4.60
Au的平均含量（g／l）	4.35	4.60	4.40	4.60	4.60	4.54	4.65
分解样品时Au的损耗(%)	4.40	0.00	2.50	0.00	0.00	0.00	0.00
Au含量的离差	0.067	0.156	0.015	0.07	0.07	0.057	0.012
№2样品··	0.45	1.25	3.95	3.80	3.70	4.00	3.70
平行测定的结果（g／l）	0.90	1.50	3.60	3.55	2.70	4.60	4.70
	2.70	0.60	1.55	2.40	6.20	3.80	4.40
	0.60	2.30	3.20	1.80	4.10	4.30	5.00
	1.20	1.10	1.35	3.00	3.10	4.80	4.20
Au的平均含量（g／l）	1.17	1.35	2.73	2.91	3.96	4.30	4.40
分解样品时Au的损耗(%)	7.44	69.0	35.4	34.1	18.4	0.0	4.4
Au含量的离差	1.70	0.300	1.440	0.673	0.397	0.170	0.245

· 按火试金法Au的含量为4.6g／l，萃取－原子吸收法结果为4.6g／l。

·· 按火试金法Au的含量为4.6g／l，萃取－原子吸收法结果为4.2g／l。

时的损耗才从74.4%降低到4.4—0%，但测定的离差仍然相当大。这种状况与成矿作用的类型和金粒的大小有关。硫化物（№1样品）和石英（№2样品）在物理化学性质上是不相同的。

为了使物料均匀化，选择了一定的粉碎方式。两个样品先在鄂式破碎机上破碎，然后在辊式研磨机上磨至1—2mm。最后在球磨机上于20kg负荷下研磨至粒度<0.07mm。

为了检查研磨过程和在这种情况下金的行为，每10分钟取出0.3kg试样。总共取出13个这种试样，相应于12个循环或研磨20分钟（循环试样）。研磨开始前取第一个循环试样。

把相应于研磨0、10、50、120分钟的1、2、6、13号循环试样进行分级分析——按级分开试样并测定其中的金。用萃取原子吸收法测定所有循环试样中的金，分析5个10g重的平行试样。

在机械加工过程中两个试样粒度组成的变化十分相似（表2）。最粗的0.2—0.1mm级产率从65.9—65.5%（研磨0分钟）变化到研磨50分钟的0.69—0.65%和研磨120分钟的0.00%。最细的<0.04mm级产率从16.60—20.37%增长到95.25—98.1%。相应于研磨120分钟的试样中，几乎全部物料（93.25—98.1%）都具有<0.04mm的粒度。其余部分是0.08—0.07mm大小的颗粒（0.065—0.046%）。

金的损耗按下述方法测定。经王水处理后的试样残渣用氢氟酸分解，蒸发后再用王水处理，在制得的溶液中测定金。根据待分析试样中金的总含量（第一次和第二次测定结果的总和）计算损耗。

硫化物（黄铁矿、毒砂）在机械加工过程中容易研磨（按摩斯标度硬度为5.5—6.0）。它们易溶于王水。因此甚至在处理非常粗的№1样品物料时，也有95.6%的金转入溶液。

石英难以进行机械加工（硬度是7.0）；它实际上不与盐酸和硝酸作用。处于石英粒内部的全部金，在用王水处理时不分

表2　循环样品的分级产率及在其中测得的金的质量百分数(%)

分级粒度	研磨时间							
	0分钟		10分钟		50分钟		120—150分钟	
mm	分级产率	Au %	分级产率	Au %	分级产率	Au %	分级产率	Au %
				№1 样品				
0.20—0.10	65.56	65.3	40.83	34.9	0.69	0.65	—	—
0.10—0.08	3.58	5.5	4.88	3.1	0.33	0.65	0.06	0.95
0.08—0.06	6.16	3.8	12.10	11.3	1.14	1.04	0.19	0.48
0.06—0.05	4.03	2.7	5.42	12.0	3.15	2.84	0.74	0.92
0.05—0.04	4.06	2.0	7.97	10.7	12.82	10.05	3.75	4.0
<0.04	16.60	20.5	28.82	27.8	81.99	84.73	95.25	93.25
				№2 样品				
0.20—0.10	65.93	45.2	38.34	20.9	0.69	10.7	—	—
0.10—0.08	2.49	6.5	4.60	27.1	0.12	12.8	0.05	11.1
0.08—0.06	5.63	21.2	6.54	9.5	0.38	14.3	0.09	16.4
0.06—0.05	2.46	5.4	5.41	16.5	1.51	9.9	0.95	16.4
0.05—0.04	3.13	12.1	5.48	14.0	3.90	15.6	0.86	5.1
<0.04	20.37	9.6	39.65	12.0	93.42	34.7	98.1	51.3

解。经较长时间研磨石英粒被破坏，金的微粒解脱出来，因而能促使金进一步溶解，从而降低这个步骤的损耗。

从计算结果可以得出下面一些结论。用萃取-原子吸收法测

(下转212页)

测定矿石中金、锇时试样的焙烧问题

俞祖根

在自然界，金多以单体元素状态存在于含硫化矿物的石英脉中或以砂矿分散在沉积岩中。铂族元素除了伴生在砂矿及铬铁矿外，还伴生在硫化铜镍矿中。因此，一些非金属元素如硫砷等常常大量或少量的存在于试样中，不论采用湿化学法还是火试金法（锍试金除外），这些元素的存在，都将给分析带来困难。采用焙烧法来消除这些元素的影响，是人所皆知的，但是，有许多问题往往被疏忽，有提出来讨论的必要。现将有关文献综述如下，以供参考。

详细的研究了试样焙烧时对金测定结果的影响。作者是用原子吸收光谱法测定含铜硫化矿及冶金浮选产品中的金的。他用二个样品作实验，一个是硫化矿，含金量为2.77ppm，一个是铜精矿，含金量为16.4ppm，这两个样品的其它元素的含量见表1。作者发现，硫化矿试样不经过预先焙烧，会使金的分析结果偏低。这是由于王水溶样时，不能将硫氧化为硫酸盐，析出游离硫包住金，使金不能被酸溶解，如果将试样焙烧，将硫除去，即可克服这一弊病。但是，他又发现，灼烧硫化矿的适宜温度为600℃，高于此温度焙烧，则金的结果偏低。他认为可能是金或其化合物部分挥发。为了证实这一看法，作者做了以下一个实验：取两组样品灼烧，一组是矿石，另一组是精矿，采用同样的方法灼烧两小时，温度范围从500—800℃，间隔50℃，每个温度做四个样品，此28个样品用上述的原子吸收法测定金，结果见表

表1

元素含量 %	硫　化　矿	硫 化 物 精 矿
Cu	2.2	20.0
Fe	38.3	33.5
As	0.2	0.03
S	4.2	20.0

2。从表2可以清楚的看到，500℃，550℃焙烧的结果偏低，可能是硫化物没有全部除尽，致使酸处理时析出硫，包住金而未溶解。700℃—800℃焙烧时矿石样品结果又偏低，而精矿样品仍未损失。这是因为矿石中存在砷，其比例约为：As：Au＝800：1，

表2　　焙烧后矿石和精矿中Au的测定

灼烧温度°C	矿石中Au（ppm）	精矿中Au（ppm）
500	1.14	9.0
550	2.12	14.6
600	2.54	16.0
650	2.50	17.0
700	1.82	17.0
750	1.68	17.1
800	1.62	17.1

砷与金可形成低沸点的As—Au合金，所以焙烧温度高于600℃时，As—Au合金由于挥发而损失，导致金的结果明显偏低。而精矿则不同，经过选矿后，砷作为有害元素已大部分除

去，其比例约为：As：Au≈15：1，金与砷形成As－Au合金的可能性很小，所以，尽管在高温灼烧，金也不损失。早在1936年Spence也提出这个问题。他在焙烧砷黄铁矿（FeAsS）时，发现如温度升得很快，则金的损失很大，如将样品逐渐升温至480℃，维持2小时，这时砷黄铁矿分解，砷挥发，然后升至700℃，再保持2小时，则金几乎没有损失。

Beamish详细的研究了焙烧硫化精矿时锇的损失情况，并提出了减少锇焙烧损失的方法。他的实验方法如下：

取1g贵金属精矿，含锇397μg，置于瓷舟中，把瓷舟放入Vycor燃烧管中，燃烧管的后端用磨口玻璃联结、并置于燃烧炉中，慢慢通入空气，最后经过冷的3％H_2O_2溶液吸收，炉温慢慢升高到800℃，并保持1.5—2.5小时，吸收液洗入冷的蒸馏瓶中，加入200ml30％H_2O_2和5ml浓硫酸，将锇蒸馏出来，吸收于1：1乙醇—盐酸吸收液中，硫脲比色法测定之。测定结果列于表3。如果改用通入氢气焙燃，则锇的损失大大减少（表3），而硫化物有的呈硫化氢除去，有的可能还原为元素硫。

Beamish虽然提出了解决锇焙烧损失的办法，但操作冗烦，在实际生产中很难推广。为此，Ф.И.Данилова又用示踪原子

表3　　1g贵金属试样焙烧时Os的损失情况

Os存在量（μg）	焙烧时间（小时）		回收Os量（μg）	Os的损失（%）
	空气中	氢气流中		
397	1.5		106	27
397	2.5		118	30
397		1	2	0.5
397		2	3	0.8

表5　　矿石在不同条件下焙烧时除硫的效率

试样	含硫量(%)	钙镁含量(%)	除硫效率(%)						
			900°C 8小时	600—800°C 3小时 5%$(NH_4)_2CO_3$	600-800°C 3小时 5%NH_4Cl	600-600°C 3小时 5%C	600—800°C 3小时 5%NH_4Cl 5%$(NH_4)_2CO_3$	600—800°C 3小时 5%NH_4Cl 5%$(NH_4)_2CO_3$ 5%C	850°C 2小时 10%NH_4Cl 10%$(NH_4)_2CO_3$ 10%C
1	1.98	23.1	33	90	92.8	86.6	92.4	99.1	—
2	26.3	3.5	97.0	—	—	—	—	—	97.6

表6　　矿石在焙烧过程中Os的损失

试　样	含硫量%	Os含量(g/t)	焙烧条件	Os的损失(%)		总的损失
				焙烧	试量	
1	1.98	0.02	5%NH_4Cl 5%$(NH_4)_2CO_3$ 800°C 5%C	0.2	1.0	1.2
2	28.3	0.03	1000°C	67.0	27.0	94.0
			25%$(NH_4)_2CO_3$ 850°C	34.0	49.0	83.3
			10%NH_4Cl,10%$(NH_4)_2CO_3$ 10%C850°C	0.5	0	0.5

表7　　矿石焙烧（加混合熔剂）后Os、Ru测定结果*

试　样	焙　烧　条　件	测定结果**（g/t）	
		Os	Ru
金1*	10%NH_4Cl,10%$(NH_4)_2CO_3$, 10% C850°C,2小时	0.089 0.092	0.073 —
	20%NH_4Cl,20%$(NH_4)_2CO_3$, 20%C 850°C, 2小时	0.090 0.093 0.096 0.098	0.072 — 0.072 —

*乔剑秋，娄元生同志做。

**用蒸馏法测定，未经焙烧的试样的结果Os为0.090g/t，Ru为0.076g/t。

表4　　矿物在950—850°C焙烧时锇的损失（用^{191}Os检查）

焙烧时间(小时)	3	5	7	10
Os的损失(%)	18.0	27.2	32.0	45.0

法检查了矿物在各种不同条件下焙烧时，锇的损失情况。他发现锇的焙烧损失随时间的增长而增加（表4），而焙烧除硫的效率不但与焙烧时间、温度有关，还与试样中钙、镁的含量有关，钙、镁的含量高时，除去硫较困难。但是他发现，当加入10% NH_4Cl，10% $(NH_4)_2CO_3$，10%C与试样一起混匀焙烧时，除硫的效率可以提高，而锇的损失也大大减少（表5、6）。作者认为，可能是混合熔剂与锇生成了某种难挥发的化合物，因而保护了锇的挥发损失。采用这种方法来焙烧则是切实易行的。我们也对此法进行了验证，结果表明锇的损失较小（表7）。

关于试样焙烧时贵金属元素的损失是一个比较复杂的问题，本文摘引了部分文献，目的是为了引起大家的重视，以便在实际工作中进一步的深入研究，找出一个最好的解决办法。

选自《矿石分析译文》第一期（1977）

附表　　贵金属矿石分析误差范围

组　分	含　量 g／t	允许偶然误差		备　　注
		相对%	绝　对 g／t	
Au	＞100	5		脉金边界品位2g/t，砂金边界品位0.1—0.15g/m³
	50—100	8		
	20—50	10		
	5—20	15		
	3—5	20		
	＜3 砂金		0.5	
	＞0.1	20		
	＜0.1		0.02	

选自《岩石矿物分析》（试行）（1973）