论文分类号 O65　　单位代码 10183
密　　级 公开　　研究生学号 2005332008

吉　林　大　学

硕　士　学　位　论　文

金的野外快速测定便携仪器的研制

Research and Development of Portable Apparatus for Determination Trace Amount of Gold Quickly Outdoors

作者姓名：胡 振 坤

专　　业：分析化学

导师姓名　权 新 军教授

及 职 称：李 俊 锋教授

学位类别： 理学硕士

论文起止年月：2005 年 9 月 至 2008 年 5 月

吉林大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的硕士学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期：2008 年 4 月 5 日

《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》投稿声明

研究生院：

本人同意《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》出版章程的内容，愿意将本人的学位论文委托研究生院向中国学术期刊（光盘版）电子杂志社的《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》投稿，希望《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》给予出版，并同意在《中国博硕士学位论文评价数据库》和 CNKI 系列数据库中使用，同意按章程规定享受相关权益。

论文级别：硕士

学科专业：分析化学

论文题目：金的野外快速测定便携仪器的研制

作者签名：　　指导教师签名：

2008 年 4 月 5 日

作者联系地址（邮编）：吉林大学 北区 三舍 618　130021

作者联系电话：13694302538

作者姓名	胡振坤	论文分类号	O65
保密级别	公开	研究生学号	2005332008
学位类别	理学硕士	授予学位单位	吉 林 大 学
专业名称	分析化学	培养单位 （院、所、中心）	化学学院
研究方向	现代分离技术	学习时间	2005 年 9 月 至 2008 年 6 月
论 文 中 文 题目	金的野外快速测定便携仪器的研制		
论 文 英 文 题目	Research and Development of Portable Apparatus for Determination of Trace Amount of Gold Quickly Outdoors		
关键词(3-8 个)	金 阴离子交换膜 化学发光		

导师 情况	姓 名	权新军 李俊锋	职称	教授
	学历 学位	研究生 硕士	工作单位	吉林大学

论文提交日期	2008 年 4 月 15 日	答辩日期	2008 年 5 月 17 日
是否基金资助项目	否	基金类别及编号	

如已经出版，请填写以下内容

出 版 地（ 城 市 名、省名）		出版者（机构）名称	
出版日期		出版者地址（包括邮编）	

提　　要

含金样品的野外快速分析，对黄金生产、黄金的化学找矿具有重要意义。论文在痕量金的野外快速测定便携仪器的研制与开发方面做了相应的研究工作，研制出了适合在野外进行金矿样品快速测定的小型便携仪器。

仪器工作原理是：采用阴离子交换膜对 Au(Ⅲ)的氯配阴离子进行富集，使不易形成配阴离子的金属阳离子与 Au(Ⅲ)分离，被富集在阴离子交换膜上的 Au(Ⅲ)与鲁米诺发生氧化化学发光反应，非氧化性阴离子不与鲁米诺发生氧化化学发光。化学发光强度与 Au(Ⅲ)离子的浓度在一定范围内成线性，产生的化学发光信号通过光电倍增管放大后转变为电信号，利用 52 单片机读出光强度信号的峰值，或通过接口电路和软件读入到电脑系统显示发光强度随时间变化的曲线，完成对金的测定。

实验中对影响测定结果的各种因素进行了考察，确定了最佳实验条件，在最优化的参数条件下，线性范围为 0.005～1μg/mL，对标准金样品测定的相对标准偏差为 7.7%，此外对标准物质的测量和相对于 AAS 测量结果的比较也令人满意。

关键词：金 阴离子交换膜 化学发光

目　　录

第一章 痕量金测定方法及仪器现状.....1
1.1 实验室中金矿样品的测定方法.....2
1.1.1 原子吸收法.....2
1.1.2 发射光谱法.....3
1.1.3 电化学法.....4
1.1.4 分光光度法.....5
1.1.5 电感耦合等离子原子发射光谱法.....6
1.1.6 电感耦合等离子体质谱法.....7
1.2 金矿样品的富集方法.....8
1.2.1 活性炭吸附法.....8
1.2.2 泡沫塑料吸附法.....9
1.2.3 离子交换纤维素吸附法.....10
1.2.4 树脂吸附法.....10
1.2.5 溶剂萃取法.....11
1.3 金的野外快速测定方法.....11
1.3.1 载体萃取比色法.....12
1.3.2 微珠析出比色法.....13
1.4 金的野外快速测定仪器现状.....13
第二章 便携式仪器的设计.....16
2.1 化学发光分析的进展.....16
2.2 化学发光分析的原理.....18
2.3 仪器的工作原理.....20
2.4 仪器构造.....21
第三章 仪器工作参数的优化.....24

3.1 自制仪器及试剂 24
3.1.1 仪器及使用说明....24
3.1.2 试剂 26
3.1.3 测定方法的自动化....27
3.2 样品溶液及鲁米诺溶液的酸度....28
3.2.1 样品溶液酸度....28
3.2.2 鲁米诺的浓度及酸度....30
3.3 各种溶液所需的流动速度及用量....34
3.3.1 金样品的进样速度....34
3.3.2 二次水的用量 36
3.3.3 鲁米诺的流动速度及用量....37
3.4 阴离子膜的交换机理及再生方法....41
3.4.1 阴离子交换膜的交换机理....41
3.4.2 膜的使用次数....41
3.4.3 膜的再生方法....42
3.5 金的动态交换容量的测定....42
3.6 温度的影响 43
第四章 仪器的使用及评价 45
4.1 工作曲线的建立 45
4.2 检出限及精密度 46
4.3 干扰离子的考察 46
4.4 仪器准确度的考察 48
4.4.1 国家标准样的测试....48
4.4.2 与其他方法的对照....49
结 论 50
参考文献 51

中文摘要 I
Abstract III
致　　谢

第一章 痕量金测定方法及仪器现状

黄金应用领域的扩展导致其价格的上涨和金矿的勘探、开发力度的加大，同时也促使金矿样品的测定方法不断发展。从上个世纪五六十年代的火试金法、质量法、滴定法到现代的原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法为主的仪器测定方法，仪器分析方法在金矿样品的测定过程中逐渐占据了主导的地位。

在实验室中，常用的仪器测定方法有原子吸收法、发射光谱法、电化学法、分光光度法、电感耦合等离子原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等，在离线的检测中这些方法已经日臻完善。随着仪器的不断发展和对金矿样品的测定水平的不断提高，从常量到痕量以至微粒分析、从破坏试样到无损分析，这些分析技术水平的提高给企业的发展提供了有力的技术保障。实验室的仪器测定方法已能满足离线样品测定的需要，但普查找矿的地质工作者距离实验室路途遥远，矿样送回实验室进行测定需要很长的时间，数据资料不能及时的提交，从而影响生产。为此，开发方便携带、测定快速、结果准确和成本低廉的野外测定金的仪器是野外地质工作者梦寐以求的，同时也满足了国家地质大调查工作的需要。

1.1 实验室中金矿样品的测定方法

1.1.1 原子吸收法

原子吸收法是目前金矿样品分析中最常用的仪器分析方法，近 30 年来已发表了约 400 篇研究与应用论文。原子吸收法分为火焰原子吸收法和无火焰原子吸收法，前者适用于常量金的测定，后者适用于痕量金的测定。原子吸收法以其选择性好、干扰少、灵敏度高、重现性好、易操作等优点为广大分析工作者所喜爱。表 1.1 列举了原子吸收法测定金的实例。矿样中大量共存离子干扰测定，在进行原子吸收测定金时，须选择适当的方法进行富集分离。采用的方法有①溶剂萃取法，②离子交换法，③泡沫塑料吸附法，④萃取色层法，⑤螯合纤维吸附剂富集分离法和其他富集分离法。

表 1.1 原子吸收法测金应用概况[1]

样品类型	分析方法	富集分离方法	检出限
地下水	无火焰法	活性炭吸附,灰化解脱,MIBK萃取直接测定	9×10^{-11} g/L
地质样品	火焰法	氨基硫脲纤维素吸附，硫脲+HCl解脱	
粗铜	火焰法	甲基异丁酮萃取，直接测定	
化探样品	无火焰法	甲基异丁酮- KI - 抗坏血酸体系萃取，1.2%硫脲反萃取	
地质样品	无火焰法	试金富集，湿法处理	
锑矿	火焰法	浓盐酸处理使Sb与Au分离，直接测定	
化探样品	无火焰法	泡塑吸附，丙酮解脱	1.04 ng
矿石	火焰法	泡塑吸附，灰化解脱	
地质样品	火焰法	二苯硫脲纤维，5%硫脲解脱	2.6×10^{-2} μg/mL
标样	火焰法	泡塑吸附，硫脲解脱，醋酸正丁酯萃取测定	
天然水	无火焰法	硫脲型树脂吸附，灰化解脱，三正辛胺萃取测定	
矿石	火焰法	324H纤维吸附，硫脲解脱	
样品	火焰法	双硫脲- 泡塑吸附，硫脲解脱	
选金产品	火焰法	王水溶解，直接测定	
铁金矿	火焰法	MBT纤维素分离，2%硫脲+5%HCl解脱	
岩矿	火焰法	二苯硫脲棉富集灰化法、硫脲法解脱矿石	0.2 μg/mL
矿渣	火焰法	324H螯合纤维流动注射在线吸咐，1%硫脲+1%HCl解脱	
矿样	火焰法	鱼腥藻吸附，6mol/ LHCl解脱	
地质样品	无火焰法	MIBK- KI - HBr 体系萃取，2%硫脲解脱	

1.1.2 发射光谱法

发射光谱法分为直接测定法和化学光谱法[2]。直接测定法应用较少，化学光谱法测定地质样品中的痕量金应用较为广泛。化学光谱法一般采用3ⅠWⅠ一米光栅光谱仪，∮12mm×23mm×15mm直筒形大电极，以多取样，电极底部与托台接触加热，使用固相氧化锌粉末与液相饱和碘化铵溶液相结合的载体，以 Zn 为内

标，使金在电弧中提前蒸发，测定痕量金的检测限、准确度和精密度。也有的以 ZnO 与 I_2 之比为 8：2 的混合物为载体的熔珠蒸馏摄谱法，直接测定样品中的痕量金。选用深孔平底外加套筒石墨电极和 $ZnO-I_2$ 载体，其使金和碘生成低沸点金的络合物，在 20A 电流强度下起弧，60s 即完全蒸发，样品：载体= 2：1，以 Au 分析线 267.6 nm 偏长波处的背景为内标，样品中 Fe 量高化学光谱法测定化探样品中痕量金的应用非常广泛[3]。采用的富集分离方法有：(1)泡沫塑料富集分离，(2)活性炭富集分离，(3)离子交换树脂富集分离，(4)其他富集分离方法。近年来人们对化学光谱法测定化探样品中的痕量金进行了改进：(1)把扣内标强度改为扣背景强度。(2)用微型计算机代替手工测试和计算。经改进，方法内检平均合格率由 87.6% 提高到 91.3%，监控样合格率在 96%以上，报出率为 100%。需要注意的是，在分析过程中，试样的焙烧、溶解，金的富集操作，富集后的基体、内标，电极的装样及摄谱条件的稳定性及其污染，金在试样中的粒度等均影响分析的准确度。

1.1.3 电化学法

近年来金的极谱分析法有很大进展，研制出很多的新技术、新方法，并应用到矿石、地质样品及其他物料中金的分析与测

定。在用极谱分析测定金的新技术、新方法中，最引人注目的是催化示波极谱法[4~5]。该法不但灵敏度高、选择性好，且操作简单、快速，成本低，不需要增加设备，极易在中小型实验室推广应用。采用金的有机螯合剂制备的修饰电极- 溶出伏安法也是人们感兴趣的新方法。利用修饰的三烷基叔胺碳糊电极，通过开路萃取富集和介质交换，测定矿样中的金，发现碳糊电极本身能在正电位下直接富集微量金，在阴极溶出伏安法中显示很高的灵敏度和抗干扰能力。该法金的溶出电流与质量在 10^{-3}～10^{-9} g 范围内呈线性关系，检出下限为 2×10^{-10} g/ mL，可用于矿石中金的测定。也有采用三辛基氧化膦作为修饰电极伏安法测定矿样中的痕量金，富集电位+1.0V，时间 2min，静止 30s 以 80mV/s 扫速向负电位扫描溶出，金质量浓度在 1～20 ng/mL 范围内与峰高呈线性关系，峰电位约+0.08V(Vs - SCE)。在测定金的同时，矿样中的 Au、Ag、Hg 的半波电位接近 Hg 的氧化电位，使测定 Au、Ag、Hg 造成困难。所以经常在滴汞电极与电解池之间串联一个参比电解池，即可以有效地克服此困难。

1.1.4 分光光度法

分光光度法是测定金的主要方法。该法与富集分离方法相

结合，可用来测定矿石、化探样品中微量和痕量金[6~10]。硫代米蚩酮（TMK）是一种含硫酮类有机显色剂，是光度法测金最灵敏的试剂之一，应用最为广泛。该试剂与金形成的有色配合物不溶于水，但能够被有机试剂萃取，并能够与表面活性剂形成溶于水的胶束增溶络合物，使光度法测定可在水相中进行，扩大了应用范围。硫代米蚩酮光度法测定金，许多金属元素存在有干扰如 Pd、Rh、Pt、Ag、Hg、Sb、Au 等，通常矿石中 Pd、Pt、Rh 量很少，比金量低 2～3 个数量级，Ag、Hg 量也较低，为消除 Ag 的干扰，可在显色前加入 NaCl，使其形成银氯络离子，可抑制银与 TMK 的显色反应，但应控制加入量，如加入量大，容易造成结果偏低。在 TMK 显色前加入数滴丁二酮肟(0.1%)，可消除 Pd 的干扰。为消除共存离子的干扰，在光度法测定前必须进行富集分离，广泛采用的方法有：溶剂萃取法、离子交换树脂法、萃取色层法、泡沫塑料吸附法、巯基棉吸附法、黄原脂棉吸附法等。

1.1.5 电感耦合等离子原子发射光谱法

电感耦合等离子原子发射光谱法在贵金属领域的应用比较广泛。但由于该种分析技术检测能力有限，用其直接测定时一般很难达到对超痕量贵金属元素的准确测定，因此近年来研究

的重点是与之配套的分离富集技术。用螯合树脂富集－激光气化电感耦合等离子原子发射光谱法测定地质样品中的铂族元素和金样品[11~16]。

电感耦合等离子原子发射光谱法背景发射低，干扰少，检测线性范围宽，不仅能测定痕量的贵金属，还能测定贵金属合金中一些高含量组分。但是这种方法不能用于同位素的测试，已经逐步为电感耦合等离子体质谱法等其他方法取代。

1.1.6 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法测定贵金属元素在国外从20世纪80年代后期就开始有报道，在我国直到20世纪90年代中后期才开始研究。质谱法采用高速电子束撞击气态分子，使其分解出的阳离子加速导入质量分离器中，并以质谱图记录，根据质谱峰位置和强度进行定量分析。在无机分析中，电离源主要是电感耦合等离子体，它适合液体样品，将常压下产生的离子输入到处于真空状态的质量分离器中进行分析。它具有分析速度快，用样量少，检出限低等特点，能进行许多元素的分析。近年来在金的分析测定中时有报道，2001年度报道的有电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂、钯、钌、铑、铱和金，检出限为1～9 pg/g[17]，该方法测定地球化学样品中金、铂、钯，

金的检出限为4 ng/g[18]，在地球化学勘探样品中测定铂族元素和金的结果与标准相符[19]。另外，还报道了用电感耦合等离子体质谱法测定高纯硝酸中34种金属杂质，其中金的检出限为2 ng/g。它分析速度快，灵敏度高，为贵金属地球化学研究提供了强大的技术支撑。可以说在近十年的飞速发展中，该技术与不同的样品前处理与富集技术相结合成为现今痕量、超痕量贵金属分析领域最强有力的工具。用硫镍试金富集，HCl溶解试金扣、再用碲共沉淀电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中的Au等样品，检出限为0.32 ng/g。也可用Na_2O_2熔融，Te共沉淀，电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的Au，检出限能达到0.0092 ng/g，但仪器价格昂贵不宜普及。

1.2 金矿样品的富集方法

含金矿样溶解后，一般要先进行分离富集再用仪器测定。各种分离富集方法大体可归纳为吸附法和萃取法。

1.2.1 活性炭吸附法

活性炭用于金的分离富集已经很成熟。无负载活性炭分离富集时，与纸浆联合使用，一般直接从含金溶液中吸附金，布氏漏斗抽滤，高温灰化，适用于各种含金样品，分离富集后的金可用于各种测定方法[20~24]。含金样品含硅量高时，酸溶解后

会析出硅酸胶体，造成抽滤困难，可在溶矿样时加入一定量氟离子或上柱抽滤吸附前加入一定量的凝聚剂(动物胶或聚环氧乙烷)处理[25]。有负载活性炭用硫脲络合活性炭直接从金的王水溶液中吸附，高温灰化，用原子吸收法测定[26]。用活性炭吸附金时，对于高含量银对活性炭从硫脲溶液中吸附金的影响，认为Ag^+的存在阻碍了金在溶液中的扩散并占据了活性炭的表面，从而降低了活性炭从溶液中吸附金的速率和容量。

1.2.2 泡沫塑料吸附法

泡沫塑料(简称泡塑)因其价格低，操作简便，很受金的分析工作者的欢迎。但是，泡塑的生产原料、工艺的差异给性能上带来差异[27]。泡塑分为无负载和有负载吸附，吸附方式包括静态和动态吸附。熊昭春详细讨论了泡塑静态吸附金的全过程[28]。郑大中研究认为两次泡塑吸附可提高金的回收率[29]。任英等研究了泡塑动态快速分离富集金，提出了料液 3 次上柱，不需要控制流速，丙酮分 2 次洗脱的简便方法[30]。泡塑在使用前都要经过预处理，无负载泡塑用水和酸，负载泡塑要用萃取剂和吸附剂处理，也可用氢氧化钠预处理可有效清除泡塑在生产过程中成分复杂的残留物或污物，从而提高富集金的能力[31]。无负载泡塑大多数是从王水介质中吸附富集金[32]，吴立生等从

HCl - KI - $SnCl_2$ 介质中富集金[33]，吸附后多数采用灰化的方法，也可用硫脲或亚硫酸钠或丙酮洗脱。薛光曾用市售洗洁精作为洗脱剂[34]，而吕九如等直接利用泡塑富集金后表面化学发光测定[35]。泡塑分离富集金的方法适用于各种含金试样，富集后的金可用于各种测定方法[36~43]。负载泡塑中最多见的为载炭泡塑，也可将各种萃取剂、螯合物负载于泡塑上，以提高萃取金的能力。

1.2.3 离子交换纤维素吸附法

纤维素大分子单体上的 3 个羟基可发生各种酯化、醚化和螯合反应，可改变原有性质，使其具有离子交换树脂的特点，分为阴离子、阳离子、螯合型离子交换纤维素。其中阴离子、阳离子型选择性差，多使用螯合离子交换纤维素[44]。常见的巯基棉、黄原酯棉属于螯合型，也可将萃取剂负载于纤维素上。薛光在文献中介绍了黄原酯棉的原理、制备和应用[45]。离子交换纤维素吸附金时，常用长颈漏斗或玻璃管制成吸附柱，也可静态、振荡或搅动吸附。

1.2.4 树脂吸附法

树脂吸附金有大量的研究，现在研究更多的是螯合树脂，如球形大孔环氧-硫脲螯合树脂在pH=4时能富集金、汞、钯，

具有较高的选择性，大量Fe^{3+}、Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{3+}存在无干扰，树脂吸附的金可用硫脲盐酸溶液洗脱。含硫、氮的螯合树脂能从碱性氰化溶液中定量吸附金、银，吸附容量分别为100 mg/g 和60 mg/g。被吸附的银和其它贱金属可用2% NaCN溶液洗脱除去，剩下的金用硫脲溶液洗脱。5 - 溴吡啶偶氮- H螯合树脂在0.1～4.0 mol/L HCl介质中能定量吸附金，丙酮+HCl+Na_2SO_3溶液可定量洗脱金。

1.2.5 溶剂萃取法

溶剂萃取法中见到最多的是用甲基异丁酮(MIBK)作萃取剂，从酸性介质中萃取多种金属离子，用硫脲反萃金[46]。萃取时常出现乳化现象，张德明提出几种消除乳化现象的方法：加入动物胶，加入乙醇或其它短链有机物，加入氯化钾等强电解质，升高温度、离心分离等，其它的萃取剂还有硫醚、亚砜、醇类等。

1.3 金的野外快速测定方法

自20世纪60年代末以来，野外黄金地质普查工作增多，且要求快速评价，从而形成了我国特有的活性炭吸附和泡沫塑料吸附的全流程湿法分析法。由火法试金法到湿法分析的重大革命，把黄金地质找矿测试带到了野外实验室。现代矿业开发所

需的样品数量十分巨大，而且要求在短时间内提交分析结果，及时地为野外工作提供数据资料，按经济观点，也需要降低找矿勘探成本。因此，要求分析方法应具有仪器设备轻便、操作手续简捷、测定快速、成本低廉的特点。野外现场快速分析法在80年代取得极大的进展，载体萃取比色法和微珠比色法就是其中最具特色的方法。

1.3.1 载体萃取比色法

原理：载体萃取比色法是将有机溶剂(与萃取剂)均匀地附着方块状的软性泡沫塑料上，经振荡使有色的待测配合物为载体上的溶剂所萃取，以双波长分光光度法直接测量载体相中有色配合物的吸光度，工作曲线上求出待测物质含量(或目视比色)[47]。载体显色方法分二种类型：(1)如显色剂选择性高，可将附着萃取剂的泡塑放入已显色的溶液中进行萃取显色；(2)如显色剂选择性不高，而试样又比较复杂，可先使待测物萃取于泡塑相中，经分离后再显色。此方法具有以下优点：(1)操作简单、快速，适用于野外采用，(2)避免了有机溶剂对环境的污染。该法是我国首创的一种金快速分析法，可用于多种类型不同含量矿石中金的测定，是一项具有开拓性的工作，为分析化学学科增添了一类新型快速分析方法，缺点是灵敏度低，稳定性差。

1.3.2 微珠析出比色法

1987 年 5 月，中国地质大学(武汉)盛绍基等人最早提出微珠析出比色法。将有机提取剂溶于醋酸-乙醇介质中，加入水改变介质成份使 Au-TMK（硫代米蚩酮）配合物富集于提取剂中呈微珠析出，直接在坩埚中目视比色，微珠的体积控制为 5mL、10mL 或更大，加入表面活性剂使微珠收缩，加深微珠颜色起增敏作用[48]。1987 年 5 月通过地矿部鉴定，为该校最新科研成果，薛光利用该法测定金、银、铊及金银联测、金银铜联测，并制备了野外分析箱，通过了地矿部鉴定。可测定矿样中金含量为 10^{-7} 数量级。可用于矿区常量分析，对于地质、矿山、乡镇企业找金是一种必不可少的工具。

1.4 金的野外快速测定仪器现状

为实现野外对多金属的快速评价和源追踪提供有效的检测手段，地矿部物化探研究所建立了一套运用于野外的快速、有效配套方法，并研究了轻便的多元素分析箱，包括对Cu、Ag、Sb、As、Pb、Zn等7种痕量元素和Bi、Ni、Co、Mo、Hg共12种元素的18种测定方法，其测定范围跨4～6个数量级，检出限、精密度和准确度等指标符合要求。盛绍基等人研制出野外现场快速分析箱，可测定矿样中含量为10^{-7}的金。该野外分析箱技术性能如下：尺寸：450mm×350mm×150mm，

重量：15 kg，平均测试一个样品的药品费：<0.5元，测定两个样品所需时间：1h(不包括碎样)。武警黄金部队薛光高级工程师研制的“金银等多元素快速分析仪”是集各种分析方法的优点而设计的一种鉴定金、银等元素的设备，它能够在现场快速测定矿样中的金、银等多元素的含量。湖南地勘局勘查院吴金华工程师研制出野外现场快速测定金的找金包，该新方法技术可以在不用电不用灼烧样品的条件下，就能够很快地测定出土壤、岩(矿)石、水系沉积物等各类地质样品中金的含量，其测定含量范围为$(0.2\sim50)\times10^{-6}$，该方法不需要特殊化学试剂，分析器具极为简单，操作简便易行，方法稳定，可靠性好，排干扰性强，在野外现场运用该技术从采样—碎样—测定出结果。全过程只需要5min～20min 就可完成，一次性在15min～20min内同时可测定1个～15个样品。测定成本低，是目前国内其他各现有金分析法的十分之一，不论文化高低，只要通过一天时间的培训，便可熟练掌握。这一科研成果已引起地质科技人士的高度重视，列入湖南省地质学会新方法新技术推广应用项目之一。武警黄金地质研究所化验室高级工程师张延喜等在工作中研究出一种快速分析评价金的快速分析方法。组合于一个箱中重量仅3公斤，大小相当

于一个普通收录机，分析一批(5～10个)样品仅需30min，检出限0.5×10^{-6}，不用电，可在野外任何环境中使用，该测金箱HJ- I型野外快速测金箱经川西、太行山、熊耳山、乌拉山、燕山、长白山等十几个地区使用，均收到良好效果，深受广大地质工作者欢迎。

第二章　便携式仪器的设计

2.1 化学发光分析的进展

最早发现的化学发光现象发生在生物体内，即荧火虫，现在称之为生物发光(Bioluminescence)。到了十九世纪后期人们发现简单的非生物有机化合物也能产生化学发光。1877 年，Radziszewski 发现洛汾碱(2，4，5-三苯基咪唑)在碱性介质中被过氧化氢等试剂氧化时发出绿色的光。1928 年，Albrecht 观察到鲁米诺(3-氨基苯二甲酰肼)在碱性介质中存在着化学发光行为[49]。鲁米诺被广泛应用于金属离子、金属化合物和酶的分析测定[50~58]，之后又被成功的应用到生物分析和免疫测定[59,60]，同时应用这种催化发光试剂还作为高效液相色谱和毛细管电泳的检测器[61~65]。鲁米诺化学发光体系可以测定多种金属离子，还可以进行很多无机物和有机物的测定。有些有机物如氨基醇类，带有－NO_2，－NH_2，－OH 的苯的衍生物[66,67]，还有一些还原剂如抗坏血酸[68]等对 Luminol－H_2O_2－Cu^{2+}化学发光体系有抑制作用，据此即可对这些物质进行测定。此外，一些临床上重要的物质如葡萄糖、氨基酸、尿酸、胆固醇、乳酸、丙酮酸、肌苷[69~74]等可以在其氧化酶作用下氧化生成其相应的

物质和 H_2O_2，用鲁米诺化学发光体系测定生成 H_2O_2 的量，即可达到这些物质的间接测定，这就是酶促偶合化学发光反应。

国外化学发光分析方面的研究在上个世纪六、七十年代得到迅速发展。化学发光是现代痕量分析的一个十分活跃的研究领域，在痕量金属离子，环境检测，药物分析，生物大分子等领域的应用展示了特殊的优越性。而且化学发光与其他检测方法的联用也引起了人们的广泛关注，有些研究人员还进行了化学发光光谱的计算机模拟及应用的研究。化学发光具有仪器设备简单、操作方便、分析快速、易于实现自动化以及高灵敏度和宽线性范围等优点。因其无需外加光源和单色器，避免了因瑞利散射和拉曼散射引起的背景噪音，因而在光电倍增管的工作电压下信噪比高于荧光法，所以其灵敏度高。

现在，化学发光分析的研究和应用仍然是当前痕量分析领域的一个十分重要的研究方向。国内化学发光分析方面的研究起步于二十世纪八十年初，自章竹君及其研究小组在鲁米诺的合成、发光仪的研制方面取得突破性的进展以来，短短二十多年时间，国内化学发光分析的研究有了很大的发展。他们对鲁米诺化学发光反应的研究、偶合化学发光反应的研究都比较深入细致。有关高效液相色谱化学发光检测的分析方法、化学发

光免疫分析法和生物的超微弱发光在生命科学、临床医学中的应用都已成为研究的热点。由于化学发光分析不使用任何光源，避免了背景光和杂散光的干扰，降低了噪声，大大提高了信噪比，因而，化学发光分析法一般都有很高的灵敏度，通常可测定纳克级或皮克级的化学成分。

2.2 化学发光分析的原理

化学发光分析是近几十年来发展起来的一种高灵敏度的痕量分析方法 。化学发光分析法是吸收了化学反应能的分子由激发态回到基态时所产生的光辐射现象，将化学发光反应应用于分析化学，根据某一时刻的发光强度或某一时间范围内化学发光反应的发光总量来确定体系的相应组分含量的分析方法。一个化学反应要产生化学发光现象，必须满足以下条件：第一是该反应必须提供足够的激发能，并由某一步骤单独提供，因为前一步反应释放的能量将因振动弛豫消失在溶液中而不能发光；第二是要有有利的反应过程，使化学反应的能量至少能被一种物质所接受并生成激发态；第三是激发态分子必须具有一定的化学发光量子效率释放出光子，或者能够转移它的能量给另一个分子使之进入激发态并释放出光子。

化学发光反应一般可表示为：

$$A + B \rightarrow C'$$

$$C' \rightarrow C + h\nu$$

化学发光强度(I_{CL}) 取决于反应的速度(dp/dt) 和化学发光量子效率(ϕ_{CL})

$$I_{CL}(t) = \phi_{CL}\, dp/dt$$

式中 ϕ_{CL} 可表示为： $\phi_{CL} = \phi_x \cdot \phi_f$

其中 ϕ_x 为生成激发态产物分子的量子效率， ϕ_f 为激发态产物分子的发光量子效率。

对于一定的化学发光反应， ϕ_{CL} 为一定值，其反应速度可按质量作用定律表示出与反应体系中物质浓度的关系。因此，通过测定化学发光强度就可以测定反应体系中某种物质的浓度。原则上讲，对任何化学发光反应，只要反应是一级或假一级反应，都可以通过公式进行化学发光定量分析。

例如，在上述化学发光反应中，如果物质 B 保持恒定，而物质 A 的浓度变化并可视为一级或假一级反应，则：

$$I_{CL} = \int I_{CL}(t)dt = \int \phi_{CL}(dA/dt) = \phi_{CL} C_A$$

即化学发光强度与 A 的浓度成正比。

化学发光分析测定的物质可以分为三类：第一类物质是化学发光反应中的反应物；第二类物质是化学发光反应中的催化

剂、增敏剂或抑制剂；第三类物质是偶合反应中的反应物、催化剂、增敏剂等。这三类物质还可以通过标记方式用来测定人们感兴趣的其他物质，进一步扩大了化学发光分析的应用范围。

2.3 仪器的工作原理

仪器的工作原理是阴离子交换膜（如图 2.1）分离富集金并结合化学发光分析的方法。本文中使用的发光试剂鲁米诺被金(Ⅲ)氧化后，发光反应的量子产率介于 0.01～0.05[75]之间，在水介质中最大发射波长为 425nm[76]。

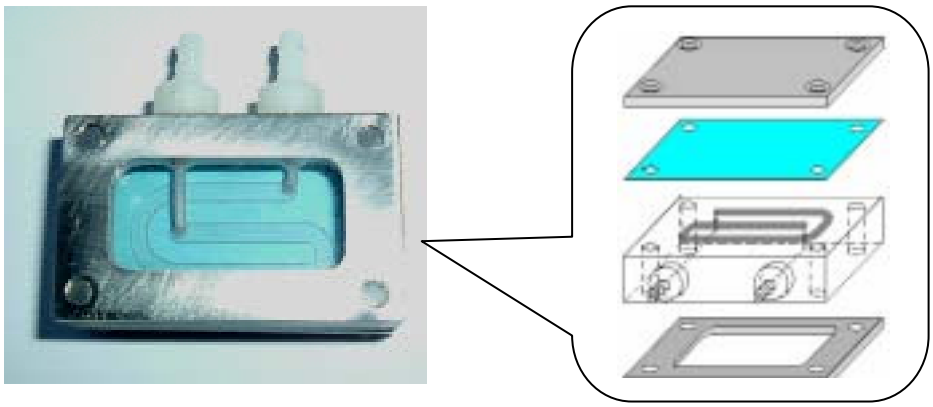


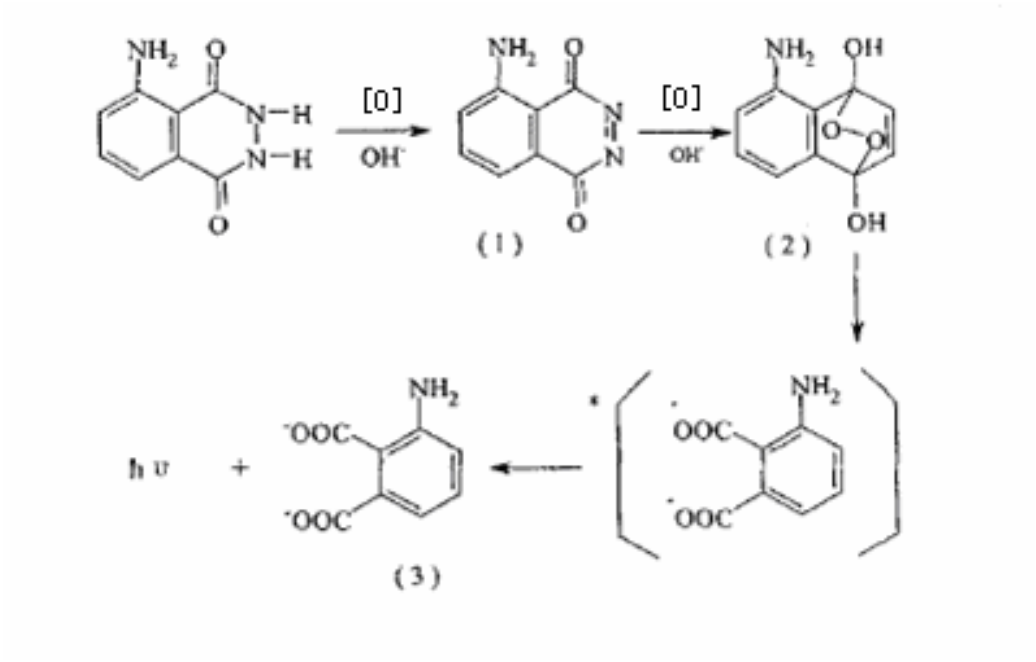
图 2.1 多功能发光池

鲁米诺被氧化后发光的强度与催化离子的浓度在一定范围内成线性关系，借此即可对很多金属离子进行化学发光测量[77]。研究证明，通过阴离子交换膜的分离富集后很多的金属离子会被除去，被阴离子交换膜吸附的金配阴离子离子在碱性条

件下，Au(Ⅲ)与鲁米诺发生如下反应：

$$3Au^{3+} + C_6H_3NH_2(CO\bar{N}H)_2 + 6OH^- \rightarrow$$
$$3Au^{+} + C_6H_3NH_2(COO^-)_2 + 4H_2O + N_2 + \hbar\nu$$

由此可对能形成配阴离子的Au(Ⅲ)进行测定。关于鲁米诺的化学发光机理，普遍认为氨基邻苯酸根阴离子是发光体，叠氮醌(1)是化学发光中间产物，叠氮醌在碱性介质中与氧化剂如过氧化氢作用很可能生成不稳定的桥式六元环过氧化物中间体(2)，而后再转化成激发态的氨基邻苯酸根阴离子(3)。整个反应历程如下所示[78]：



2.4 仪器构造

设计的仪器的内部构造如图 2.2 所示，主要由数据处理系

统、流路系统和发光系统三部分构成。

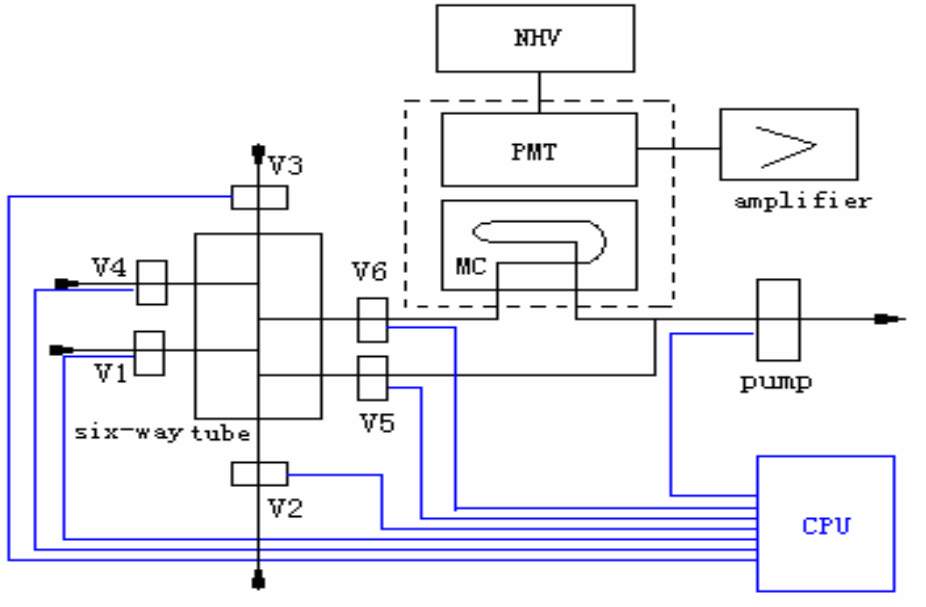


图 2.2 仪器构造图

V1:水 V2:样品 V3:空气 V4:鲁米诺 V5:连接三通阀 V6:连接多功能发光池

仪器的数据处理系统由单片机、CPU、存储器、A/D 转换器、接口电路、显示驱动电路等组成。仪器的流路系统由管路、三通、六通和小型蠕动泵组成。管路与六通相连，每个管路进不同的溶液，管路的开闭由电磁阀控制，电磁阀的开闭由控制电路实现，通过管路的开关以及蠕动泵转速快慢的组合实现不同样品的更换、分离富集和化学发光测定等。仪器的发光系统由发光池（如图 2.1 所示）、光电倍增管组成。发光池中嵌有处理过的阴离子交换膜，发光发生在膜表面，发出的光透过透明的玻璃体后被光电倍增管放大送入前置放大器，经 A/D 转换器、

接口电路等，通过单片机内读数、比较程序得到峰值信号，其信号在多行显示屏上显示，或通过计算机记录发光曲线。如此完成样品的测定。

第三章 仪器工作参数的优化

3.1 自制仪器及试剂

3.1.1 仪器及使用说明

1)自制小型便携仪器的外观图

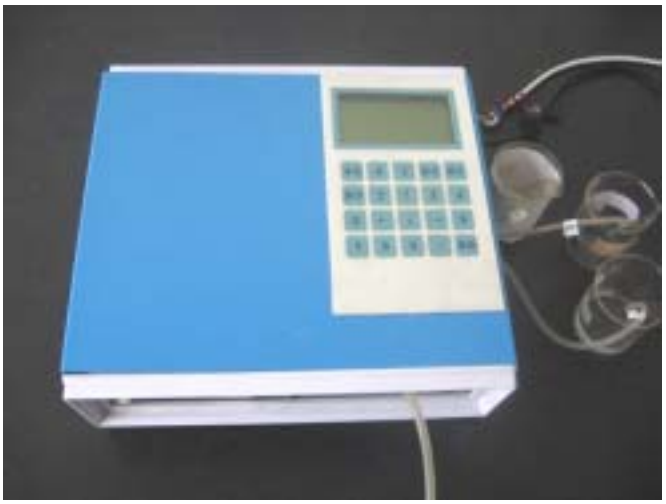


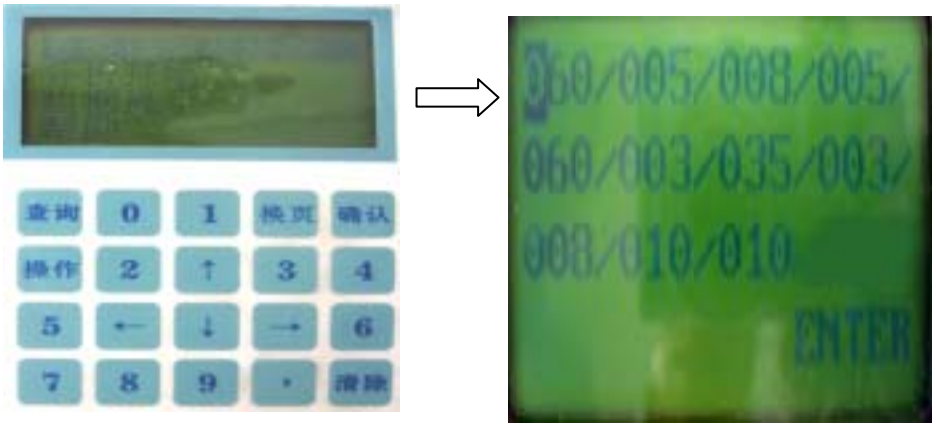
图 3.1　仪器的外观图

2)仪器使用说明

（1）仪器接通电源，屏幕进入最初界面，屏幕上分别显示参数读取及修改、分析开始、数据显示、帮助四个选项，可以通过图 3.2 中操作面板上的↑↓按键进行选择。

（2）实验前首先要对参数进行设定，通过↑↓选中参数读取及修改后，按操作面板中的确认键后，仪器进入参数修改界面（如下图 3.2）。界面中总共 11 组参数，从左至右，

从上到下分别是①开始润洗阴离子膜进二次水时间 060s②空气隔离时间005s③将前一个样品排空时间008s④空气隔离时间 005s⑤进样时间 060s⑥空气隔离时间 003s⑦二次水洗阴离子膜时间035s⑧空气隔离时间003s⑨快进鲁米诺时间008s⑩慢进鲁米诺时间010s⑾排出鲁米诺进水时间 010s。



操作面板　　参数修改界面

图 3.2 参数设置

（3）参数设定时，一般只需对③⑤⑩这三步进行修改，换下一个样品时，要将③设定到 10～15 之间，不换时可以设为003。样品浓度大时需要将⑤设定小一些，一般为 5＜x＜20，同时，浓度大的样品⑩要设定为 30。

（4）参数设定好以后，通过↑↓选择 ENTER 确认，返回最初界面，通过操作面板上的↑↓选择分析开始后，仪器进入自动分析界面。测定过程仪器会自动完成，并记录实验数据，测定完成后按操作面板上的清除键返回最初界面。

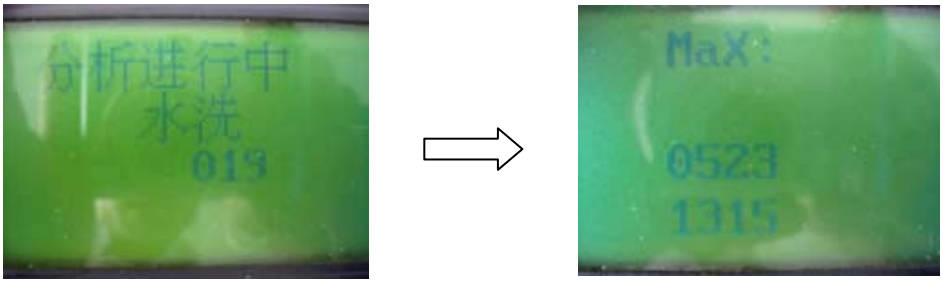


图 3.3 分析界面

注意事项：仪器在使用过程中所进各种溶液必须无颗粒杂质，防止阻塞管路，使用后管路中溶液要排空并用二次水冲洗。

3.1.2 试剂

1) 聚乙烯阴离子交换膜 :聚乙烯阴离子交换膜按发光池形状剪切成 2.4cm×3.8cm 小块，使用之前先用 1 mol/L 的 HCl 浸泡 24h，之后在二次水中浸泡 24h。

2) 鲁米诺储备液（2.5×10^{-2} mol/L）：准确称取 1.1063 g 鲁米诺用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液定容于 250 mL 的棕色容量瓶中，避光保存三天三夜后备用。

鲁米诺工作液（2.5×10^{-3} mol/L）：准确移取 25 mL 鲁米诺储备液于 250 mL 的棕色容量瓶中避光放置 24 小时后使用。

3)标准金工作液：10 μg/mL（1.0mol/L HCl 介质）按要求逐级稀释。

其余试剂均为分析纯或优级纯，水为二次去离子水或为纯净水。

3.1.3 测定方法的自动化

为消除人为操作所造成的误差，提高仪器的精密度，实现仪器的自动化，仪器安装有自动运行程序，输入相应的实验参数后，仪器能够自动完成从样品富集测定完成的全部过程。自动化程序所控制的实验步骤如表 3.1 所示，六个电磁阀分别控制六个管路的开关，每一步都有两个电磁阀是开通的，电磁阀的开闭控制着不同溶液的进入。如 V1 和 V6 开通可实现二次水的进入，不同的溶液在实验中起着不同的作用。

表 3.1 仪器工作程序

步骤	电磁阀						流速	时间	备注
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	(ml/min)	(s)	
1	开	关	关	关	关	开	15	60	水洗交换膜
2	开	关	关	关	开	关	15	5	清洗管路
3	关	开	关	关	开	关	15	8	前样品清空
4	关	关	开	关	开	关	15	5	空气隔离
5	关	开	关	关	关	开	8.5	60	新样进入
6	关	关	开	关	关	开	8.5	3	空气隔离
7	开	关	关	关	关	开	8.5	35	洗掉膜的酸性
8	关	关	开	关	关	开	8.5	3	空气隔离
9	关	关	关	开	关	开	15	8	化学发光测定反应
10	关	关	关	开	关	开	8.5	10	膜再生反应充分
11	关	关	开	关	关	开	15	10	鲁米诺排出

3.2 样品溶液及鲁米诺溶液的酸度

3.2.1 样品溶液酸度

阴离子交换膜可以在低耗能的情况下分离溶液中的阴离子。Au（III）离子的盐酸溶液，Au（III）以金配离子 $AuCl_4^-$的状态存在，介质酸度与阴离子交换膜对溶液中金配离子的吸附以及金配离子的存在状态有着密切的关系。

当金溶液中的[H^+]过高时，有利于生成 $HAuCl_4$，溶液中 $AuCl_4^-$减少，影响阴离子交换膜对配离子的吸附效率。金溶液中的[H^+]过低时，金配离子又水解反应生成 $Au(OH)Cl_3^-$，其氧化能力小于 $AuCl_4^-$，也会影响发光反应。因此金溶液的 pH 是影响发光反应的一个重要因素。

实验测定了不同酸度下 Lm-$AuCl_4^-$体系的化学发光情况如表 3.2，实验表 3.2 的数据可以得到吸附酸度与发光强度之间的关系如图 3.4。

表 3.2 吸附酸度对发光值的影响

吸附酸度 (HCl，mol/L)	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	平均值	空白	平均减空白
0.1	1184	1036	1080	1100.0	202	898.0
0.5	1189	1127	1339	1218.3	125	1093.3
1.0	1652	1544	1511	1560.0	65	1495.0
1.5	1297	938	1112	1115.7	62	1053.7
2.0	1202	953	985	1046.0	105	941.0

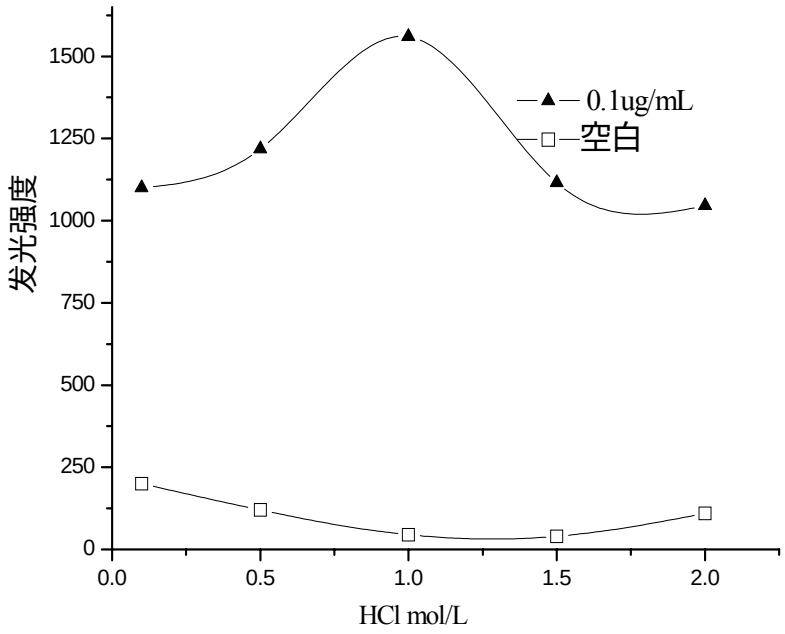


图3.4　吸附酸度对发光值的影响

从上图中可以看到溶液的酸度是 1.0 mol/L 的时候，发光强度值/空白有最大值，所以选择溶液的最佳的酸度是 1.0 mol/L。

3.2.2 鲁米诺的浓度及酸度

根据反应速率理论中的碰撞理论，在单位时间、单位体积内所有 Lm 分子与 $AuCl_4^-$分子的碰撞总次数 Z 为：

$$Z = \pi d^2 \frac{N_{Lm}}{V_{Lm}} \bullet \frac{N_{AuCl_4^-}}{V_{AuCl_4^-}} \bullet \sqrt{\left\langle u_{Lm} \right\rangle^2 + \left\langle u_{AuCl_4^-} \right\rangle^2}$$

式中 d 表示 Lm 分子与 $AuCl_4^-$分子中心的最小距离，N 表

示物质的量，V 表示体积，u 表示分子的运动速率。在所有的变量中，$N_{AuCl_4^-}$与$V_{AuCl_4^-}$保持不变，$u_{AuCl_4^-}$等于零。因此可简化公式为：

$$Z = \pi d^2 \frac{N_{Lm}}{V_{Lm}} \bullet \frac{N_{AuCl_4^-}}{V_{AuCl_4^-}} \bullet \sqrt{\langle u_{Lm} \rangle^2 + \langle u_{AuCl_4^-} \rangle^2} = K \bullet \frac{N_{Lm}}{V_{Lm}}$$

$$K = \pi d^2 \frac{N_{AuCl_4^-}}{V_{AuCl_4^-}} \bullet \langle u_{Lm} \rangle$$

公式中的$\frac{N_{Lm}}{V_{Lm}}$既是鲁米诺的浓度 C。当鲁米诺的浓度 C 越大时，总碰撞次数就越大，相应的有效碰撞次数也会加大。最终则会影响 Lm—$AuCl_4^-$体系的化学发光反应。

实验记录了不同浓度的鲁米诺流经交换膜表面时测得的发光值，如表 3.3 所示，标样的浓度是 0.01 μg/mL。从下面的图 3.5 中可以看到实验的时候选择的浓度是 3.0×10^{-3} mol/L。浓度过大的会使鲁米诺溶液变粘，同时会造成不必要的浪费。

表 3.3 鲁米诺浓度对发光强度值的影响

次数	Luminol 浓度（mol/L）	进样时间(s)	空白值	强度值	强度值减空白值
1	0.025	80	121	98	-23
2	0.125	80	94	160	66
3	0.005	80	84	167	83
4	0.003	80	60	161	101
5	0.0025	80	57	148	91

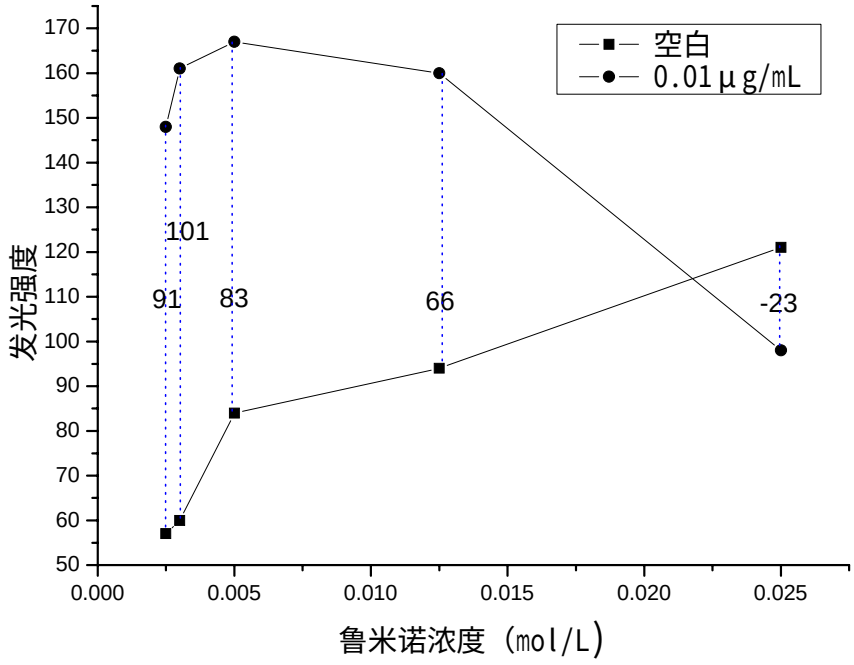


图3.5　鲁米诺浓度对信号值的影响

鲁米诺化学发光反应体系是在碱性条件下进行化学发光反应的，其反应方程如下

$$3Au^{3+} + C_6H_3NH_2(CO\bar{N}H)_2 + 6OH^- \rightarrow$$
$$3Au^{+} + C_6H_3NH_2(COO^-)_2 + 4H_2O + N_2 + \hbar\nu$$

一方面反应进程中有 OH^-的参与，反应强度与鲁米诺溶液的碱度有着密切的关系。当鲁米诺溶液中的碱度太低时，化学发光反应会因缺少 OH^-而降低反应效率。另一方面鲁米诺溶液的碱度过大，则会引起金配离子的水解，同样会影响化学发光反应的效率。鲁米诺溶液的碱度也是一个影响最终测试结果的重要因素。实验考察了 pH 值在 12.0～14.0 之间变化时，相对应的发光值的变化情况，得到了表 3.4 和图 3.6。通过图 3.6 可知当鲁米诺溶液的 pH=13 时，可以得到最大发光值。

表 3.4 鲁米诺碱度对发光值的影响

pH	I	II	III	平均值	空白	平均值减空白
12.0	481	472	449	467.3	5	462.3
12.3	777	886	809	824.0	9	815.0
12.7	1291	1216	1194	1233.7	20	1213.7
13.0	1322	1232	1275	1276.3	33	1243.3
13.7	1047	1030	941	1006.0	20	986.0
14.0	961	834	909	901.3	22	879.3

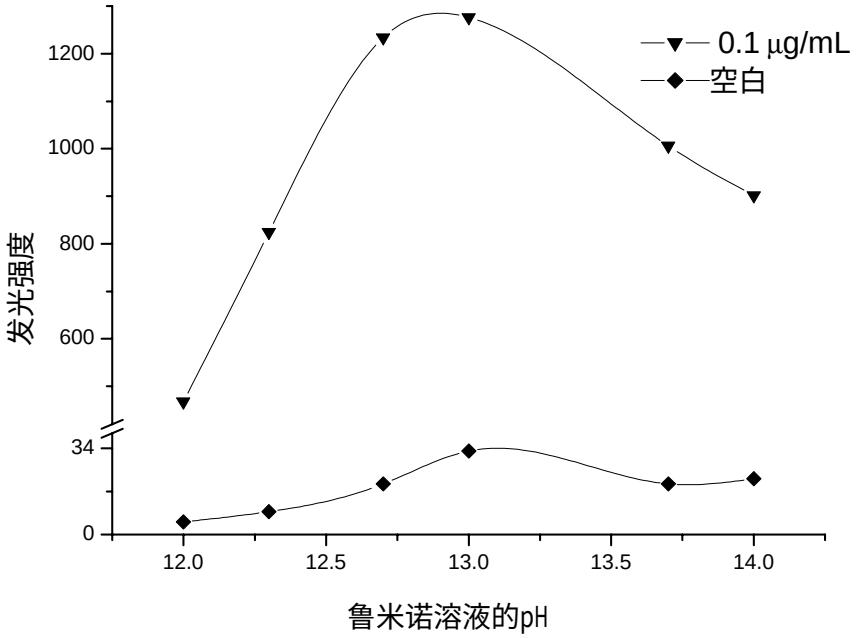


图3.6 鲁米诺碱度对发光值的影响

3.3 各种溶液所需的流动速度及用量

3.3.1 金样品的进样速度

阴离子交换膜能够充分的吸附待测溶液中的 $AuCl_4^-$，必须控制好待测液的进样速度。同样借助公式

$$Z = K\frac{N_{Lm}}{V_{Lm}} = K \cdot C$$

方程中 Z 是单位体积、单位时间内的碰撞总数，而在金溶液流经阴离子交换膜的过程中发生的碰撞总数 $Z_{总}$ 为：

$$Z_{总} = Z \cdot t = Z\left(L/v\right)$$

方程中 L（金溶液流经多功能发光池的距离）是一个常量，υ为进样速度。很明显可以看出碰撞总数与速度υ是成反比的。

膜吸附 $AuCl_4^-$需要一个过程，过快的进样速度必然造成金离子不能完全吸附在阴离子交换膜上，实验优化了最佳的进样的速度。从表 3.5 和图 3.7 中可以看到样品的最佳的速度是 0.075 mL/s。

表 3.5 进样速度的影响

进样速度（mL/s）	发光值	空白值	减空白的发光值
0.30	78	8	70
0.20	96	14	82
0.15	295	16	279
0.10	598	54	544
0.075	624	68	556
0.05	618	72	546

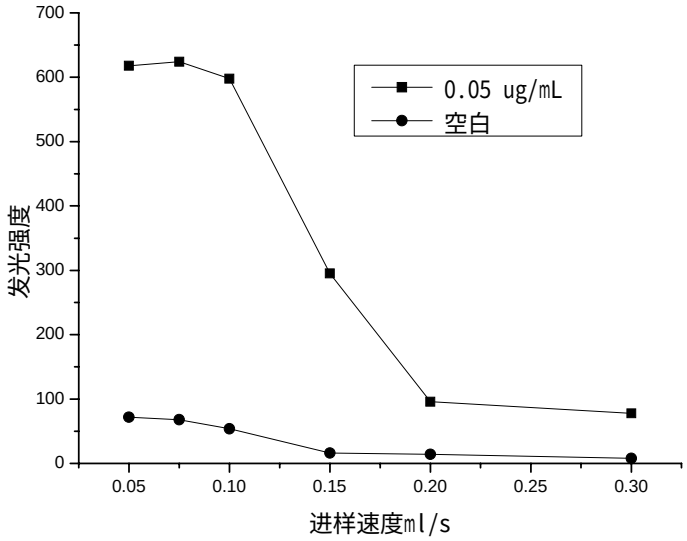


图3.7 进样速度的影响

3.3.2 二次水的用量

阴离子膜富集金样品后，膜处于酸性的环境中，需用二次水对阴离子膜润洗，洗脱过程在指定的流动速度下，对需要的进水量进行了考察，实验用的标样的浓度是 0.1 μg/mL。从表 3.6 和图 3.8 中可以看出当用水量使 15mL 的时候，发光值减空白值最大。

表 3.6 二次水的用量

次数	进样时间(s)	进完金样之后的用水量(mL)	洗后信号值	洗后空白值	信号-空白
1	40	0	102	74	28
2	40	5	135	70	65
3	40	10	186	54	132
4	40	15	200	22	178
5	40	20	189	23	166
6	40	25	156	18	138

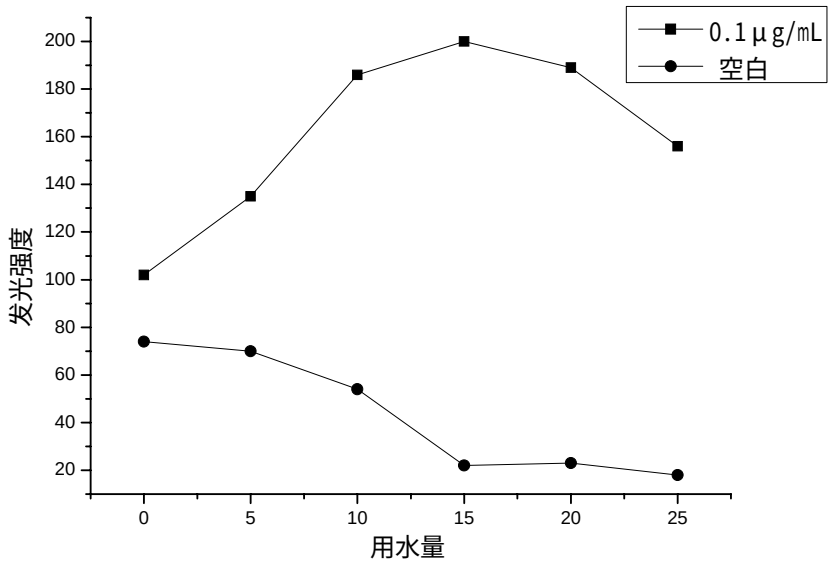


图3.8　二次水的用量

3.3.3 鲁米诺的流动速度及用量

鲁米诺与 $AuCl_4^-$的反应是一个能够瞬间完成的化学反应，快速

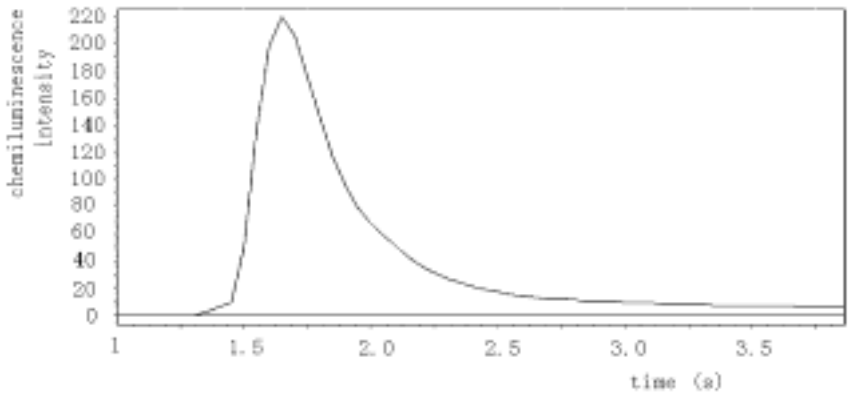


图 3.9 鲁米诺与 $AuCl_4^-$反应的动力学曲线鲁米诺的进样速度=15 mL/min

的反应是快速测定金矿样品时必须具备的。鲁米诺与 $AuCl_4^-$的动力学曲线如下图所示，化学发光强度值在 1.68s 时达到最大。

为了能够得到最大的发光信号值，鲁米诺的流动速度必须加以考虑，从动力学曲线来看鲁米诺的流动速度必须是快速的，这样才能够保证得到的信号值是最大的。实验对与鲁米诺的流动速度进行了考察，标准的金样品流动时间是 40s，浓度是 0.1 μg/mL。从图 3.10 中可以看出速度等于 0.25 mL/s，为最佳流速。

表 3.7 鲁米诺的速度对信号值的影响

次数	鲁米诺的速度（mL/s）	信号值	空白值	信号减空白
1	0.12	120	26	94
2	0.16	153	24	129
3	0.20	176	31	145
4	0.25	211	28	183
5	0.35	198	24	174
6	0.50	186	19	167

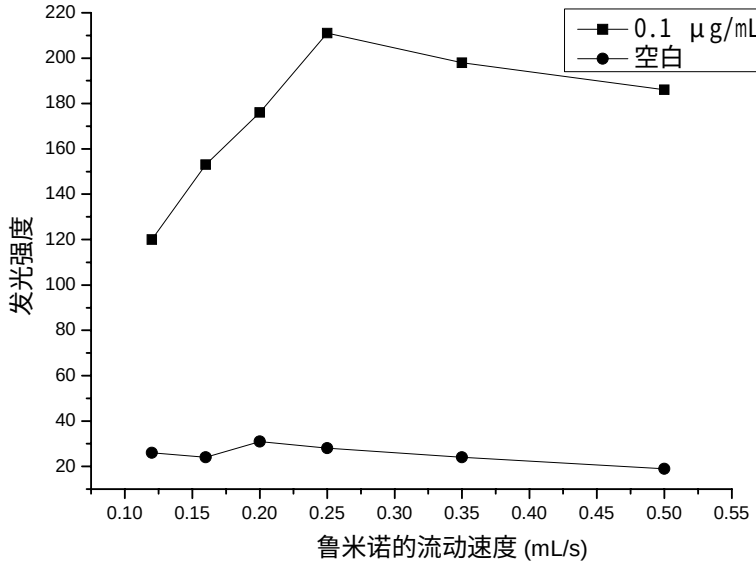


图 3.10 鲁米诺流动速度对信号值影响

鲁米诺与 $AuCl_4^-$的反应是一个快速的反应。阴离子膜上的 Au（III）完全反应，对流动的速度有要求，保证完全反应鲁米诺的量也要足够且不能浪费，在选定的流动速度之下对鲁米诺

的流动时间也需要考察。标准的金样品的富集时间是 40s，浓度是 0.1 μg/mL。

表 3.8 鲁米诺的流动时间对空白值的影响

次数	流动时间（s）	发光强度值	空白值	发光强度值减空白值
1	2	201	75	126
2	4	224	64	160
3	8	214	24	190
4	10	199	26	173
5	12	212	23	189

从图 3.11 中看出鲁米诺的流动的时间对发光强度值没有影响，对空白值的影响很大，太多的进样量会浪费试剂，实验在 0.25 mL/s 的流动速度下最优化的流动的时间为 8s。

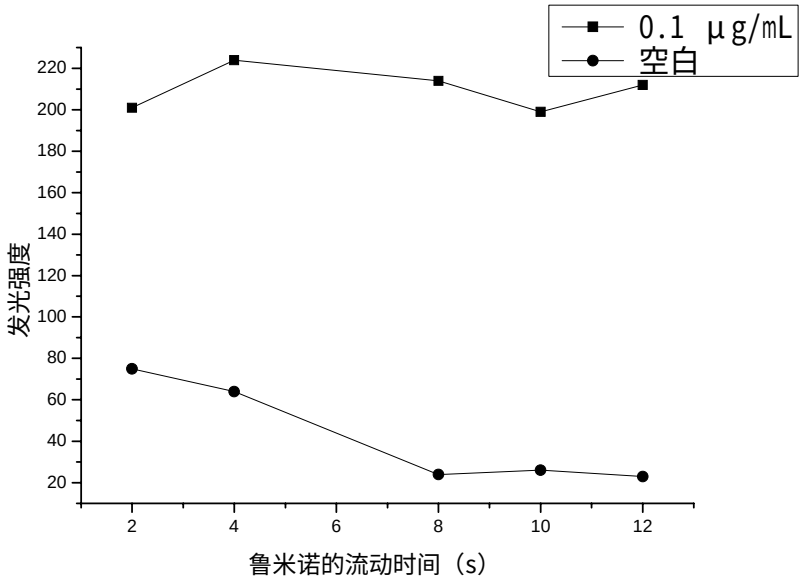


图3.11 鲁米诺的流动的时间对发光强度值影响

从上图中可以看到鲁米诺的流动时间的考察对发光强度值的影响不是很大，空白值却是有变化的。鲁米诺的流动时间在8s以上的时候空白降到比较小的值,所以设定的流动时间为8s。

3.4 阴离子膜的交换机理及再生方法

3.4.1 阴离子交换膜的交换机理

聚乙烯异相离子交换膜是由苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂、苯乙烯季铵型阴离子交换树脂以聚乙烯为粘合剂，经混炼拉片，用尼龙网布增强热压而成聚乙烯阴离子交换膜（简称阴膜）。阴膜具有强碱性基团 $R\text{-}CH_2N^+(CH_3)_3$ 构成正电场，带负电荷的离子易吸收通过，大多数的金属离子是带有正电荷的，通过阴离子膜的分离后大多数的金属离子会被去除掉。金（III）在酸性的溶液中和 Cl^-形成配阴离子 $AuCl_4^-$，$AuCl_4^-$会被构成正电场的阴离子膜所吸收富集在阴离子膜的表面。鲁米诺通过膜的时候与富集在膜上的 $AuCl_4^-$反应发光,金(III)变成金(I)而不再具有氧化发光的性能。

3.4.2 膜的使用次数

聚乙烯阴离子交换膜由具有强碱性基团 $R\text{-}CH_2N^+(CH_3)_3$ 构成的正电场,它不断吸附 $AuCl_4^-$,与鲁米诺反应后生成的金(I)与 Cl^-形成 $AuCl_2^-$配阴离子部分被吸附在阴离子膜上，使膜对

阴离子的吸附能力有所下降，膜的吸附容量很大对于测定痕量的金属离子来说影响不是很大。

3.4.3 膜的再生方法

聚乙烯阴离子交换膜通过试剂的洗脱是可以再生的，强碱性基团 R-$CH_2N^+(CH_3)_3$ 吸附上的阴离子 $AuCl_4^-$与鲁米诺反应后生成 $AuCl_2^-$被吸附在阴离子膜上，洗脱掉 $AuCl_2^-$才能使阴离子膜再生。阴离子交换膜在解析的过程中其活性集团上发生一系列的离子交换反应：$RX + Y^- \rightleftharpoons RY + X^-$

$$K = \frac{〔RY〕〔X^-〕}{〔RX〕〔Y^-〕}$$

K 代表可逆反应的平衡常数，在这个可逆的反应中平衡取决于体系中离子的浓度和这些离子与活性集团作用的强弱，而阴离子对活性集团的作用的强弱取决于离子本身的性质。阴离子交换膜对不同的阴离子的亲和力不同，OH^-比 $AuCl_2^-$对于强碱性基团 R-$CH_2N^+(CH_3)_3$ 有更强的结合能力，它可以将附着在阴离子膜上的离子给交换下来。洗脱掉 $AuCl_2^-$实验中采用的洗脱液为 1 mol/L NaOH 溶液，在进完 1 mol/L NaOH 溶液后再进盐酸中和阴离子交换膜以达到再生的目的。

3.5 金的动态交换容量的测定

交换容量表示单位面积的阴离子树脂能交换或吸附离子的

物质的量。它表示阴离子膜的交换能力的大小，是衡量阴离子膜的性能的重要的参数。对多功能发光池中阴离子交换膜的最大理论吸附容量以获得最高检测浓度，实验中取和发光池凹槽的上底面积相等的阴离子交换膜测量其交换容量。方法为将 0.4cm×5cm 的阴离子交换膜放入过量的金溶液中，静置 24h。绞碎再将其放入 5 mL 新配的王水溶液中加热溶解。当溶液蒸至少量残余时，停止加热。将残余的溶液和呈乳白色的阴离子交换膜移至 100 mL 容量瓶中，调 $[H^+]$＝1.0 mol/L，定容，待测。最终测得阴离子交换膜的单面最大交换容量为 23 μg/cm^2。

3.6 温度的影响

具体的野外测定过程中，需要考虑温度变化对实验的影响。实验考察了室外温度变化范围内的具体的温度对实验的影响[80]。实验所用的标样是 0.1 μg/mL，进样时间为 40s。从下图 3.12 中可以看到当外界的温度在 6℃左右时发光有最大值，随着温度的升高发光值也在不断的减小，在 16℃～30℃之间的变化不是很明显。实验大多数是在野外的环境进行，从实验的结果来看，冬季需要移至屋中进行实验，其余的季节是符合要求的。

表 3.9 温度变化对发光值的影响

序号	温度	空白值	发光强度值	发光强度值-空白值
1	57	56	105	49
2	41	56	132	76
3	30	56	147	91
5	19	44	155	111
6	6	40	200	160

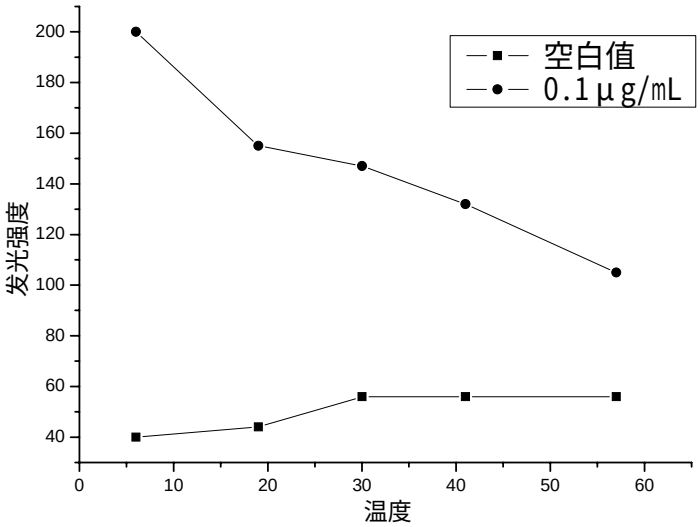


图 3.12 外界温度变化对发光值的影响

第四章　仪器的使用及评价

4.1 工作曲线的建立

未知样品的测定，要在测定的浓度范围内建立工作曲线，采用外标法计算出测定样品的浓度。在 0.0 μg/mL 到 0.2 μg/mL 范围内选 0.005，0.01，0.05，0.1，0.2 五不同的浓度确立工作曲线。表格如下

表 4.1 工作曲线的建立

标样的浓度（μg/mL）	进样时间（s）	空白值	发光强度值	差值
0.005	60	203	302	99
0.01	60	221	420	199
0.05	60	233	1455	1222
0.1	60	268	3030	2762
0.2	60	286	6400	6114

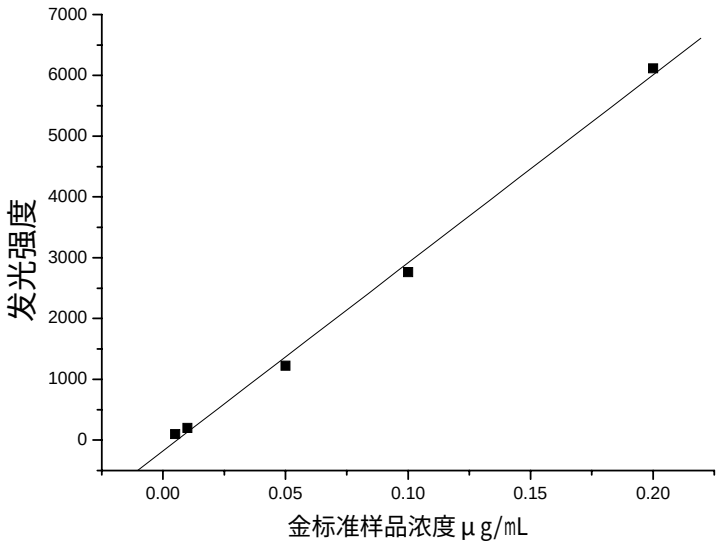


图4.1 工作曲线的确立

通过对实验数据的拟合得到工作曲线的方程

Y=30934.4500X－179.0100　相关系数 R=0.9970

4.2 检出限及精密度

实验的检出限和精密度的测定，0.005μg/mL 的标样平行 11 次测量的相对标准偏差是 7.7%，检出限是 2.3ng/mL。

4.3 干扰离子的考察

干扰离子的考察，本实验利用等离子发射光谱（ICP）考察了工作溶液与吸附后流出溶液各种离子的含量，方法是：

1. 取 10 mL 样品溶液，用 1.0 mol/L 的盐酸溶液定容至 100 mL 容量瓶中，作为工作液。取适量工作液经离子发射光谱仪测

定，各种金属含量结果如表 4.2 所示。

2．取 10 mL 工作液，经仪器阴离子交换膜富集，收集流出液于干净的小烧杯中，流出液经离子发射光谱仪测定所得结果如下表。

表 4.2 阴离子交换膜对干扰离子的分离情况

金属	工作液中金属含量 (μg/g)	流出液中金属含量 (μg/g)	吸附比率%
Al	7.315	7.048	3.650
Fe	782.3	773.2	1.164
Pb	101.9	101.4	0.520
Mg	4.190	3.918	6.499
B	1.321	0.866	34.45
Ba	0.0814	0.0565	30.59
Zn	420.4	414.2	1.482
Cd	2.566	2.527	1.532
Sr	0.0364	0.0313	14.01
Y	0.0146	0.0034	76.71
Cr	0.3819	0.3526	7.672
Cu	180.9	178.9	1.067
V	0.4687	0.429	8.470
Mn	1.710	1.681	1.719
Mo	1.567	1.562	0.3254
Ni	0.9923	0.9612	3.134

表 4.2 中的数据可以看出，使用多功能化学发光池，阴离子交换膜对各种干扰离子只有少量吸附，干扰离子的分离可以取得理想的效果。阴离子交换膜对金配离子具有较好的吸附作用，本实验中鲁米诺－$AuCl_4^-$发光反应的选择性较好。实验表明：相对于 2.0 μg/10mL 的金溶液 500 倍的 Pt 和 Pd，13500 倍的 Al^{3+}，20000 倍的 Ca^{2+}，12000 倍的 Mg^{2+}，32000 倍的 Cu^{2+}，14000 倍的 Fe^{2+}，15000 倍的 Ni^{2+}，16000 倍的 Zn^{2+}不影响测试。约 1500 倍的 Co^{2+}出现干扰，用 5mL 的 HCl 溶液清洗后干扰消失，但峰宽变窄。直至接近 44000 倍时重新出现干扰。而 Ag^+ 在溶液中产生沉淀也不影响测试结果。

4.4 仪器准确度的考察

4.4.1 国家标准样的测试

考察仪器的准确度，需要对国家标准样进行测定，来观察仪器的准确度如何。将待测样品粉碎，按下列步骤进行测量：

1. 称取 10.0 g 待测样品，放入高温炉中，升温至 650℃后灼烧 2h。

2. 取出样品，待冷却后加入新配王水 20 mL，加温使其溶解。

3. 待溶液蒸至湿盐状后，将其移至 100 mL 容量瓶中，调

节[H^+]＝1.0 mol/L，定容待测。从测定的结果来看，测定值与真实值相对偏差不大，与真实值很接近，对于 ng 级的结果的偏差稍大一些。

表 4.3 测定国家标准矿物的结果

序号	GB 推荐值 g/t	测定结果平均值 g/t	相对偏差%
1	0.549	0.531	-3.3
2	0.70	0.58	-17.1
3	0.088	0.096	9.0
4	0.011	0.014	27

4.4.2 与其他方法的对照

把样品按上述实验步骤进行测量，得出的结果与原子吸收法（AAS）测得的结果进行比较如下表 4.4 所示

表 4.4 化学发光法测定值与 AAS 测定值比较

样品	AAS 测定值 (g/t)	本法测定金含量 (g/t)	差值
ⅰ	0.70	0.63	0.07
ⅱ	0.39	0.44	-0.05
ⅲ	4.49	3.97	0.52

对样品ⅰ～ⅲ的 AAS 测定值和本法测定值做配对 T 检验，计算得到｜t｜=1.08，自由度＝2。以 95%的置信度为检验标准，即当显著性水平为 5%时，查 t 值表可得 t（2）0.05＝4.3，｜t｜<t（2）0.05，故两组数据无显著性差异。

结　论

本人积极参与了地调局资助的金的野外快速测定便携仪器的研制工作，对仪器内部的多功能发光池的设计和流路系统的设计做出了贡献，成功的研制出了金矿样野外快速测定的仪器。仪器研制的目的就是为了那些在野外工作的地质工作者能够对样品进行快速的测定，省去了走遥远的路途将样品送回实验室进行测定的辛苦。同时，由于实现了样品的快速测定使得生产能够顺利进行。

具体矿样的测定结果与 AAS 法测定结果相比较，经 T 检验表明无明显差别。仪器的检出限为 2.3 ng/mL，对 0.005 μg/mL 的标样平行 11 次测量的相对标准偏差是 7.7%。

研制出的仪器能充分发挥方便携带、造价低廉、测定结果可靠、适合在野外快速测定等诸多特点。为野外工作的地质工作者提供了一个很好的现场测定的工具，也为国家地质大调查做出了贡献。

参考文献

1 薛光，金测定方法的最新进展二，黄金，1999，(20) 8：46～48

2 邱红莲，刘继升，金膜组分的 ICP-AES 法分析，光谱实验室，2000，17(2)：173～175

3 高军，王家瑜，黄春燕等，流动进样 XRF 测定溶液中金，冶金分析，2000，20(6)：52～54

4 危俊婷，严规有，贾莉英，线性扫描极谱法测定黄铁矿中微量金， 理化检验(化学分册)，2001，37(5)：115～116

5 陈宙文，活性炭富集分离—示波极谱法测定矿石中金，冶金分析，2001，21(2)：39～40

6 张竹青，余振宝，刘伦权， 流动注射在线分离富集—分光光度法测定金矿石中金的方法研究. 长春科技大学学报，2001，31(3)：309～310

7 石天平，张应娥， 野外微量金的快速测定，岩矿测试，2001，20(2)：150～152

8 李勇，野外金快速分析，黄金科学技术，2001，9(1)：44～45

9 林滨兰，王磊，泡沫塑料富集硫代米蚩酮目视比色法野外快速测定痕量金，陕西地质，2001，19(1)：99～102

10 王旭丰，姚胜利，几种碱性染料萃取光度法测定微量金的方法比较，山西化工，2001，21(4)：35～37

11 王英滨，郭永卫，ICP -AES 法测定地质样品中的金，光谱实验室，2001，18(6)：811～813

12 方奕文，ICP - AES 法直接测定阳极泥中的金和银，光谱实验室，2001，

18(4)：479～481

13 张丽娟，赵丽巍，张寒琦等， 流动注射在线清理 MPT -AES 测定钯、铂和金的研究，光谱学与光谱分析，2001，21(1)：62～65

14 黄华鸾， 泡沫塑料富集植物样品中痕量金的化学光谱测定，光谱实验室，2001，18(4)：517～519

15 毛英，化探样品中金、铋、钼化学光谱联测，四川地质学报，2001，21(3)：190～192

16 赵平，泡塑富集发射光谱法测定化探样品中超痕量金、铂、钯，光谱学与光谱分析，2001，21(2)：235～236

17 黄玉珍，张勤，胡克等，等离子体质谱法直接测定地球化学样品中金铂钯，岩矿测试，2001，20(1)：15～19

18 何红蓼，吕彩芬，周肇如等，铳镍试金—等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中铂族元素和金分析流程的简化，岩矿测试，2001，20(3)：191～194

19 孟蓉，李红华，黄志齐，ICP - MS 法测定电子级高纯硝酸中金属杂质，分析试验室，2001，20(6)：67～69.

20 沈友，活性炭富集I_2 - CCl_4 萃取光度法测定矿石中的金，黄金，1997，18 (11)：52～53

21 董喜明，活性炭富集碘量法测定金的探讨，黄金，2000，21(12)：43～46

22 赵振峰，活性炭吸附—原子吸收法测定金，黄金，1996，17(9)：54～55

23 于毅超，化学光谱法测定矿石中铂、钯和金的含量，黄金，1995，16(6)：52～54

24 凌宗干，容量法测定阳极泥中金，黄金，1994，15(2)：56～58

25 邓淑萍，周杰，金分析中抽滤吸附过滤难的问题探讨与研究，黄金，2001，22(2)：46～48

26 王同聚，王瑞雪，硫脲络合活性炭吸附原子吸收法同时测定金和银，黄金，1998，19(1)：48～51

27 冯尚彩，余天桃，庄会荣等，泡沫塑料分离富集技术的应用现状 1 理化检验- 化学分册，2000，36(11)：522～525

28 熊昭春，泡塑静态吸附金全过程研究，地质实验室，1994，10 (6)：321～325

29 郑大中，聚氨酯泡沫塑料富集金的若干问题的探讨，黄金，1990，11(9)：44～49

30 任英，雷中利，张晶玉，泡沫塑料动态快速分离富集金方法的研究，分析化学，1993，21(1)：99～101

31 李琴美，氢氧化钠提高泡塑富集金能力的探讨，黄金，1997，18(11)：54～57

32 吴立生,赵敏政，泡沫塑料对贵金属- 碘化亚锡络合物的吸附分离行为研究，分析化学，1994，22(9)：877～881

33 高东曙，泡塑吸附—TMK 比色测定贫液中金，黄金，1994，15 (1)：57～58

34 薛光，氰化液中金的快速测定，黄金，1995，16(5)：47～49

35 吕九如，张新荣，范文哲等， 泡沫塑料富集固相表面化学发光测定痕量金的研究，分析化学，1992，20(1)：104～106

36 赵建军，泡沫塑料吸附—示波极谱法测定金，黄金，1999，20(7)：44～45

37 薛光，低含量金的分析方法浅探， 黄金，1998，19(11)：47～49

38 陈小燕，邵丛，含稀有贵金属铜料中金的分析方法研究，黄金，2000，

21(2)：46～48

39 鲁岳，赵建军，泡沫塑料吸附原子吸收光谱法、氢醌滴定法及吸光光度法测定金，黄金，1995，16(1)：50～53

40 陈立亚，葛艳梅，容量法测定含锑金矿中的金，地质实验室，1999，15 (1)：32

41 唐安福，用泡塑吸附发射光谱法测定地质样品中痕量金，地质实验室，1996，2(5)：279

42 李思群，衷明华，王元记，泡沫塑料吸附—湿法分解火焰原子吸收法测定矿石中的微量金，理化检验-化学分册，1990，26(2)：456

43 王湘， 泡沫塑料色层富集分离 AAS 法测定富矿中金，理化检验-化学分册，1991，27(4)：220～221

44 苏庆平，徐培芳，张汉萍，离子交换纤维素及其在贵金属分析中的应用，黄金，1994，15(4)：55～58

45 薛光，一种优良的纤维类吸附剂—黄原酯棉，地质实验室，1991，7(2)：84～86

46 张德明，MIBK 萃取金时乳化现象的消除， 地质实验室，1993，9(3)：164

47 李淑兰，泡沫塑料色斑法测定超痕量金，桂林冶金地质学院学报，1990：10(1)

48 吕文广，微珠析出比色法在黄金开发中的应用，黄金，1996：1(12)

49 Albrecht, H. O. Z. Phys. Chem. 1928, 136, 321-330.

50 Schneider, E. J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 1477-1478.

51 Shevlin, P. B., Neufeld, H. A. J. Org. Chem. 1970, 35, 2178-2182.

52 Bostick, D. T.,Hercules, D. M. Anal. Chem. 1975, 47, 447-452.

53 White, E. H., Bursey, M. M. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 941-942.

54 Merenyi, G., Lind, J. S. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 5830-5835.

55 Easton, P. M., Simmonds, A. C., Rakishev, A., Egorov, A. M., Candeias, L. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6619-6624.

56 Kricka, L. J., Voyta, J. C.; Bronstein, I. Methods Enzymol. 2000, 305, 370-390.

57 Liu, Y. M.,Cheng, J. K. J. Chromatogr., A 2002, 959, 1-13.

58 Yeh, H. C.,Lin, W. Y. Talanta 2003, 59, 1029-1038.

59 Niazov, T., Pavlov, V., Xiao, Y.; Gill, R., Willner, I. Nano Lett. 2004, 4, 1683- 1687.

60 Pavlov, V.,Xiao, Y., Gill, R.,Dishon, A., Kotler, M., Willner, I. Anal. Chem. 2004, 76, 2152-2156.

61 Dapkevicius, A., Van Beek, T. A., Niederlander, H. A. G., De Groot, A. Anal. Chem. 1999, 71, 736-740.

62 Parejo, I., Viladomat, F., Bastida, J., Schmeda-Hirschmann, G., Burillo, J., Codina, C. J. Agric. Food Chem. 2004, 52, 1890-1897.

63 Wang, J., Huang, W., Liu, Y., Cheng, J., Yang, J. Anal. Chem. 2004, 76, 5393-5398.

64 Tsukagoshi, K., Nakahama, K., Nakajima, R. Anal. Chem. 2004, 76, 4410-4415.

65 Liu, B.-F., Ozaki, M., Utsumi, Y., Hattori, T., Terabe, S. Anal. Chem. 2003, 75, 36-41.

66 Ponomarenko A A, Popov B. I．Zh Anal Khim．1964, 19 (11): 97

67 Ponomarenko A A, etal．Zh Obshch Khim．1964, 34 (12) : 4118

68 Petrovskaya N A, Kalinichenko J E. Zh Anal. Khim. 1982, 37 (10) : 1785

69 Ponomarenko A A, Amelina L M．Zh Obshch Khim．1965, 35 (4) : 750

70 Ponomarenko A A, Obukhova E N．Zh Anal Khim．1977, 32 (11) : 2233

71 张利化，张志良，沈曾佑，生物化学与生物物理进展，1990，17（6）

72 Tabata, Masayoshi, Fubunagu, Chibaho, Ohyabu, Matashighl Murachi, Takashi．JAppl Biochem．1984, 6 (4) :251

73 Lowery S N, Carv P W, W R Seitz ．Anal Lett．1977, 10 (12) : 931

74 Malavolti N L, Pilosof D, Nieman T A． Anal Chem Acta．1985, 170 (2) 199

75 章竹君，吕九如，张新荣，化学试剂，1987，9（3）：149

76 Isacsson U.，Wettermark G.. Anal .Chem. Acta. ,1974, 68, 339

77 杨敏丽，孟红霞，宁夏大学报，1994，15（2）：45

78 刘波发光分析在药物检测中的应用研究，2004，5(1)

79 吕九如，张新荣，章竹君，痕量分析，1985，1（3/4）43～48

中文摘要

作者：胡振坤

导师：权新军 李俊锋

专业：分析化学

论文主要从事了金的野外快速测定便携仪器的开发研制工作，开发出了适合在野外进行金矿样快速测定的小型便携仪器。

在实验中对仪器本身所需要条件如溶液的酸度、各种溶液所需的流动速度及用量、阴离子膜的酸度及再生方法、干扰离子的考察、金的富集方法进行了优化，找出了最佳的工作的条件，同时对在野外样品的破碎、灼烧、溶解和测试时外界温度的影响都进行了考察。

仪器的尺寸是 30cm×25cm×10cm，重量只有 1.5 kg，携带非常方便。组装出来的仪器由进样系统、发光系统和数据处理系统组成。仪器的进样系统又由管路、六通和小型的进样泵组成。管路与六通相连，每个管路进不同的溶液，管路的开闭直接由电磁继电器控制，电磁继电器的开闭又由电路板控制来实现。仪器的发光系统由发光池、光电倍增管组成。发光池中嵌有处理过的阴离子交换膜，发光发生在膜表面，发出的光透过

透明的玻璃体后被光电倍增管放大传送出去。数据处理系统由一个电路板和一个小型的显示器组成,由光电倍增管把放大的光信号传送到电路板，电路板把传送过来的光信号转变成电信号后在显示屏上显示出来。

在最优化的条件下，浓度 0.005～1.0 μg/mL 之间时与化学发光的强度成线性。实验中测得的相对标准偏差为 7.7%（n=11），检出限是 2.3 ng/mL。金矿样的测试结果与用 ICP-MS、AAS 测试的结果做配对 T 检验，计算得到｜t｜=1.08，a＝2。以 95%的置信度为检验标准,｜t｜＜t（2）0.05，表明仪器的测试结果与用 AAS、ICP-MS 测试的结果无明显差别。

Abstract

Author: Zhenkun Hu

Supervisor: Xinjun Quan Junfeng Li

Specialty: Analytical Chemistry

Research and development of portable apparatus for determination trace amount of gold quickly was studied mainly in this paper, a portable apparatus was invented for determination trace gold outdoors.

All kinds of conditions of the apparatus work s′ was optimized in the laboratory. For instance, acidity and flow velocity of solutions, acidity and recovery′s methods of anion exchange membrane, influence of interference ions and methods of gold enrichment and then the best conditions was founded. At the same time , the sample of gold how to break ,burn and the effect of temperature in the wild were considered.

The size of the apparatus is 30cm×25cm×10cm, the quality is 1.5kg, so it is a facility apparatus.The apparatus consist of sampling, luminescence and data processing system. The sampling system

was made up of pipeline, six-way valve and small sampling pump. The pipeline connected with six-way valve which different solutions can be entered at different time. The opening and closing pipeline directly were controlled by the electromagnetic relay, electromagnetic relay switch was controlled by the board. The luminescence system was consisted of luminescence pool and photomultiplier tube, at the same time , there was a anion exchange membrane in the luminescence pool where was the place of luminescence. The penetrating light was magnified and transformed to the board by photomultiplier tube. Signal strength would be diaplayed on the screen.

Under the optimum experimental conditions, the enhanced CL intensity was linear, with the concentrations in the range 0.005–1.0 μg/mL (R^2 = 0.9986, n = 6) with relative standard deviation (n= 11) in the range 5.0–7.7%. The limits of detection (3 σ blank) were 2.3 ng/mL. The result of the gold sample were done T-test with ICP-MS and AAS, ｜t｜=1.08,a＝2,when the confidence level is 95%,｜t｜<t（2）0.05，the result suggest that there is no distinct difference with ICP-MS and AAS .

致　　谢

本实验的完成首先非常感谢权新军教授和李俊锋教授的悉心指导。在三年的学习生活中，两位老师严谨的治学风范、开阔的学术视野、敏捷的思路以及渊博的学识都给我留下了深刻的印象。同时在生活和学习上，也给予了我莫大的帮助，至此论文完成之际，我谨向对两位老师表示我最诚挚的谢意。同时感谢实验中帮助过我的鲍长利老师、田玉莉老师。

仪器设计制作的完成，也要感谢师兄卢刚前期做的大量工作，还有实验中帮助过我的李现红、张建会、韩新仪等同学。

最后，对这三年来帮助过我的家人、老师、同学们表示最由衷的感谢！

感谢中国地质调查局的大力资助，项目编号为：1212010660404

2008 年 4 月