

文章编号: 0254 - 5357(2009)02 - 0147 - 04

泡塑吸附 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中的金

谈建安, 黑文龙, 黄兴华, 陈月源

(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 试样在 650℃ 烧制、王水溶解、泡塑振荡吸附、硫脲解吸, 用电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中的金量, 克服了原子吸收光谱法对低含量金测定稳定性和精密度差、对高含量金测定分取误差大和返工率高等不足, 缩短了分析时间。方法经国家一级标准物质分析验证, 结果与标准值相符。对二级标准物质测定的方法精密度(RSD, $n=12$) 为 6.45%。方法检出限为 0.138 $\mu\text{g/g}$, 线性范围宽, 适用于矿石中 0.2 $\mu\text{g/g}$ 以上金的测定。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 王水溶解; 泡塑吸附; 硫脲解吸; 金; 矿石

中图分类号: O657.31; O614.123 **文献标识码:** B

Determination of Gold in Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Plastic Foam Absorption

TAN Jian-an, HEI Wen-long, HUANG Xing-hua, CHEN Yue-yuan

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,
The Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Ore sample, pretreated at 650℃, was decomposed with aqua regia. Au in the sample solution was then pre-concentrated by adsorbing with polyurethane foam plastic and released with thiourea solution and determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. The detection limit of the method for Au was 0.138 $\mu\text{g/g}$. The method has been applied to determination of Au in National Standard Reference materials and the results are in agreement with certified values with precision of 6.45% RSD ($n=12$). The method provides the advantages of higher stability, higher accuracy and more efficiency compared with atomic absorption spectrometry (AAS).

Key words: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; aqua regia dissolution; plastic foam absorption; thiourea elution; gold; ore

矿石中金的测定方法有经典的火试金法、容量法、原子吸收光谱法等。原子吸收光谱法为地质找矿发挥了非常重要的作用;但对于大量的不同含量金的样品,上机时间长,受火焰变化仪器的稳定性变差,精密度不是很高,尤其是对超低含量金的测

定存在稳定性和精密度差等缺点;对高含量和含量变化范围大的金的测试,需要分取样品,存在分取误差大、返工率高的缺点,影响分析速度和报告的及时率。因此,建立一种快速、简单、适用性强的测试方法显得非常必要。

收稿日期: 2008-07-31; 修订日期: 2008-10-06

作者简介: 谈建安(1963-),男,甘肃岷县人,工程师,主要从事地质实验测试及其质量管理工作。

E-mail: jianantan@126.com。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)在国内外已迅速发展为一种极为普遍、适用范围广的常规分析方法,并已广泛应用于各行业的多种样品,70多种元素的测定。ICP-AES技术在地质实验测试领域的广泛应用,显示了较强的竞争力,为地质样品的检测提供了便利,取得了大量成果。ICP-AES具备的检出限低、精密度高、动态线性范围宽、干扰小和多元素同时测定的优点,为本文进一步探索金的测试方法提供了新的思路。

本文在总结原子吸收光谱和发射光谱测定金的方法和文献成果^[1-12]的基础上,建立了泡塑吸附和硫脲解脱的样品处理技术,用ICP-AES法测定矿石中的金量。经国家标准物质验证,方法流程短、操作简单、速度快、准确度和精密度高,适用于各类矿石中不同金量的测定,为野外地质找矿工作赢得了宝贵的时间。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Optima 4300 DV 电感耦合等离子体光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),其工作参数见表1。

艾柯 KL-UP-III-20 型实验室专用超纯水器, SP 100×100 型颚式破碎机(武汉探矿机械厂), 101-50型电热鼓风恒温干燥箱(杭州蓝天化验仪器厂),振荡器,208326A 型密封式球磨机(澳大利亚)。

表1 仪器工作参数

Table 1 Operating conditions of the instrument

项目	工作参数	项目	工作参数
Au 的测定波长	242.795 nm	测量方式	水平
高频功率	1250 W	蠕动泵流速	1.5 mL/min
等离子气(Ar)流量	15.0 L/min	溶液提升量	1.5 mL/min
雾化气(Ar)流量	0.65 L/min	积分时间	自动 1~10 s
辅助气(Ar)流量	0.30 L/min		

1.2 标准溶液和主要试剂

金标准储备溶液(0.1 g/L)。

金标准溶液(10.0 mg/L, 5.0 mg/L)。

硫脲溶液(10 g/L)。

泡沫塑料:聚氨脂型或聚醚型,使用前剪去边皮后制成 3 cm×1.5 cm×1.5 cm 小块,每小块质量约 0.30 g,用 $\varphi=5\%$ (体积分数,下同)的王水浸泡 2 h 以上,沥干备用。

实验用水为蒸馏水或离子交换水。

1.3 实验方法

准确称取在 105℃ 烘干的试样 20.0 g,置于方瓷舟中,于马弗炉中从低温升至 650℃ 焙烧 2 h,冷却后移入 250 mL 锥形瓶中,加少量水润湿试样,加 50% 的王水 40 mL,在电热板上加热微沸约 1 h。加水约 60 mL(控制酸度在 10%~20%),冷却至室温后放入一块泡塑,在振荡器上振荡 40 min。取出泡塑用水洗去残渣及酸,挤干水分,置于 20 mL 比色管中,用滴定管加入 10 g/L 硫脲溶液 20 mL,盖上塞子,置于沸水浴中加热 20 min,挤出泡塑冷却备用。随同试样进行空白试验。

在优化的仪器试验条件下,按照仪器工作条件调节仪器,随同标准系列测定。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数选择

采用 5.0 mg/L 的 Au 标准溶液试验了仪器的雾化气流速、高频强度对测定谱线(Au 242.795 nm)信号强度的影响,图1和图2结果表明,雾化气流量在 0.55~0.65 L/min,高频功率在 1250~1350 W,信号强度较好。本文选择仪器的最佳工作参数见表1,在 Au 波长 242.795 nm 处进行测定。

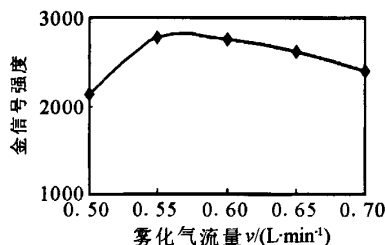


图1 雾化气流量对金测定的影响

Fig.1 Effect of flow rate of atomizing gas on Au determination

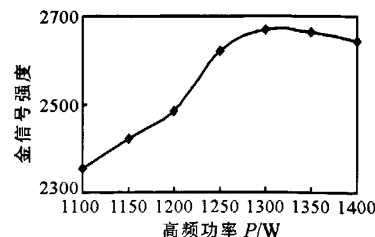


图2 高频功率对金测定的影响

Fig.2 Effect of high frequency power on Au determination

2.2 基体的影响和消除

试样经本方法处理后,基体较为简单,而且标准系列与样品溶液基体一致,从而消除了基体的影响。

2.3 共存元素的干扰和消除

试样经泡塑振荡吸附后,共存元素较少,而且含量很低,不影响 Au 的测定。

2.4 线性范围和泡塑吸附试验

将 10.0 mg/L Au 标准溶液依次置于 10 支 25 mL 刻度比色管内,用 10 g/L 硫脲溶液定容至 20 mL,摇匀后配制成 0.0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、20.0、50.0、100.0 mg/L 的 Au 标准溶液系列(可根据样品中 Au 的含量调节标准溶液的最高浓度)。在优化的仪器工作条件下,采集 Au 标准溶液系列,仪器自动绘制标准曲线,线性方程为 $y=0.0002x-0.0917$, Au 的质量浓度在 100 g/t 内线性关系良好,相关系数为 0.9995。

文献[6]研究了泡塑在王水介质中对 Au 的吸附,指出泡塑质量为 0.2~0.3 g,吸附体积为 80~120 mL,在 10% 左右的王水介质吸附 3 h, Au 的吸附率为 97%±2%。文献[9]研究了聚氨酯泡塑对不同价态 Au 的吸附行为,加标回收试验 Au(Ⅲ)、Au(Ⅰ)、Au(0)的回收率分别为 98.5%、98.8% 和 104%。

参考文献[6,9],依据本方法进行吸附试验, Au 量为 50 μg、100 μg、150 μg、200 μg、250 μg、300 μg、400 μg、500 μg、1000 μg、2000 μg,泡塑吸附、硫脲解脱率依次为 118%、96.0%、108%、104%、98.0%、106%、95.0%、106%、93.8%、80.3%; Au 量大于 1000 μg 时,吸附解脱率明显降低。因此 Au 量在 0~1000 μg 时,用 10 g/L 硫脲溶液稀释标准系列是适宜的。

2.5 检出限

取样品空白进行 12 次平行测定,结果为 0.14、0.08、0.20、0.07、0.09、0.10、0.15、0.08、0.13、0.08、0.18、0.06 μg/g,标准偏差为 0.046 μg/g。按 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.138 μg/g。

2.6 准确度和精密度

用国家一级标准物质 GBW 07206(Au 含量标准值 19.4 μg/g)、GBW 07204(Au 含量标准值 7.16 μg/g)进行方法准确度试验, Au 的测定值分别为 18.5 μg/g 和 6.64 μg/g,本法测定值与标准值相对误差 <10%。

用室内二级标准物质 32-11(Au 含量推荐值 3.26 μg/g)进行方法精密度试验,测定结果见表 2,平均值与推荐值的相对误差 <4%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[13]的要求。

表 2 精密度试验

Table 2 Precision test of the method

$w(\text{Au})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				RSD/%
分次测定值		平均值		
3.11	3.29	3.08	2.81	6.45
3.22	3.25	2.94	3.38	
3.17	3.34	3.37	2.97	

2.7 方法对照

选用不同的金矿石标准物质和样品进行试验,分别采用本法(ICP-AES)、原子吸收光谱法(AAS)进行测定,表 3 结果表明,本法测定结果与 AAS 法和标准值或参考值比较,无显著差异。

表 3 方法对照

Table 3 Comparison of analytical results of Au in gold ores by this method and AAS

样品编号	$w(\text{Au})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
	标准值(参考值) ^①	本法	AAS 法
T0351-A	57.1 *	57.8	56.0
T0351-B	37.2 *	36.1	36.6
T0351-C	20.7 *	22.6	21.2
T0351-D	2.50 *	2.80	2.90
GBW 07206	19.4	18.5	18.9
GBW 07204	7.16	6.64	6.50
32-11	3.13	3.29	2.82
32-05	42.6	41.3	41.8

① 表中带 * 结果为 2007 年能力验证样品的中位值。

3 质量控制

金矿地质样品制备过程中,粒度和质量是保证样品代表性的关键,在此基础上,把握好样品缩分、细碎工艺两个环节,即可获得较为理想的分析样品^[14]。

将样品风干或低于 60℃ 烘干,在颚式破碎机上碎至 <2 mm,视样品质量进行缩分,将缩分后的样品装入密封式球磨机,一般磨制 6 min 就能达到 74 μm(通过检查粒度确定磨制时间)。

地质项目送来的化学样品 Au 品位变化大,用 AAS 法在不分取溶液测定时,只能测定 0. x~15

$\mu\text{g/g}$ 的 Au, Au 量超过 $15 \mu\text{g/g}$ 的样品需要分取溶液进行测定,影响分析速度。而采用 ICP-AES 法测定因线性范围宽, Au 量在 $50 \mu\text{g/g}$ 以下的样品不需要分取溶液,从而加快了分析速度。

标准曲线建好后,先测定样品空白、二级标准样品(32-11),然后测定样品;测定 25 个样品用二级标准样品(32-11)进行监测控制,如果测定结果相对误差在 $\pm 10\%$ 内变化,继续测定;反之,检查工作参数,重新建立标准曲线,重复上述操作步骤,并反向重复测定进行结果验证。

4 结语

(1) 对于硫化矿等原生矿石样品,必须将样品在 400°C 保温 30 min,烧样过程微启炉门,充分灼烧,否则结果偏低。

(2) 方法适用于批量样品中金的测定,标准曲线线性范围宽,减少分取量。方法快速、经济。

(3) 地质项目样品中金品位一般在 $0 \sim 15 \mu\text{g/g}$,采用此方法可及时为野外项目分队提供可靠的分析数据,从而为野外地质找矿工作赢得宝贵时间。

(4) 金量大于 $50 \mu\text{g/g}$ 的样品建议采用分取溶液的方法进行处理。

(5) 建议标准系列采用与样品吸附解脱相同的条件,建立标准曲线。

5 参考文献

- [1] 李展强,张汉平,张学华,李其英,李锡坤. 阴离子树脂-活性炭分离富集等离子体发射光谱法测定富钴锰结核中的痕量金银铂钯[J]. 岩矿测试,2005,24(2):141-144.
- [2] 刘先国,方金东. 活性炭吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定化探样品中的痕量金铂钯[J]. 贵金属,2002,23(1):33-35.
- [3] 马礼谦,安朴英,杜保安,申世刚,李志庭,孙汉文. 电感耦合等离子体发射光谱法定量测试成色剂中的微量元素 Au、Sn 和 Pd[J]. 河北大学学报:自然科学版,2004,24(5):494-497.
- [4] 鲁青庆. 火试金 ICP-AES 同时测定熔剂金矿中的金、银、铂、钯量[J]. 湖南有色金属,2005,21(3):41-44.
- [5] 盛绍基,戚文玲,杨祥,熊立新,靳兰兰,查晓峰. 野外现场多元素快速分析方法的研究和应用 I. 分析及金的测定[J]. 岩矿测试,2002,21(2):81-92.
- [6] 熊昭春. 泡塑吸附技术研究及其在化学分析中的应用[M]. 北京:地质出版社,1992,6,38-45.
- [7] 许大兴,郭炳北. 金银矿石分析规程(二) 泡塑富集-石墨炉原子吸收法测定金量[M]//岩石和矿石分析规程(第二分册). 西安:陕西科学技术出版社,1993:8-9.
- [8] 周红,宋艳合,李红霞,曹丽妍. 用载炭泡塑吸附原子吸收法测定地质样品中金[J]. 黄金地质,2001,7(2):64-66.
- [9] 邹海峰,田丽玉,姜桂兰,邱兆明,覃海亮. 聚氨酯泡塑对不同价态金吸附性能的研究及应用[J]. 岩矿测试,2001,20(3):188-190.
- [10] 孙晓玲,于兆水,张勤. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法测定勘查地球化学样品中超痕量金[J]. 岩矿测试,2002,21(4):266-270.
- [11] 曹建勇. 泡塑富集-硫代米蚩酮萃取微珠比色法在野外测金的应用[J]. 岩矿测试,2006,25(2):193-194.
- [12] 李小玲. 活性炭富集、原子吸收分光光度法测定工业废料中金[J]. 广东有色金属学报,2004,14(2):151-153.
- [13] DZ/T 0130-2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].
- [14] 邱宏喜. 提高金矿地质样品制样质量的途径[J]. 黄金地质,2002,8(4):69-71.