

浅析野外金的快速分析方法

高翠芬

(山东省第八地质矿产勘查院, 山东日照 276826)

摘要:该文选择野外快速测金的2种方法:氢醌容量法和目视比色法,从原理、试样分析、富集方法、吸附机理、解脱方式、试剂及分析手续几方面进行对比分析,着重对氢醌容量法作研究和完善工作。针对通过对比实验,确立分析测试条件,选择确定了快速、简便、经济的测试流程,并应用于样品测试,提高了检测速度。

关键词:快速分析;金;氢醌容量法;目视比色法;野外

中图分类号:P622

文献标识码:B

0 引言

多年来,国内外对金的分析方法做了大量研究和探讨,并取得了显著的进展。目前实验室分析金的检出限可达到 10^{-9} 级,为化探法找矿提供了可靠的依据,但野外金的快速分析方法仍在研究和实践中,并不断有新的成果出现^[1]。

金的野外分析不但受野外仪器设备条件的限制,而且还受到当地的地理、地质条件的限制。地质探金与生产相结合,就要求分析操作简便、省时、省料,仪器简单,检出效果较好。国内对此已做过大量研究,并且成果显著。该文对新疆昌吉萨日达拉金矿一带的地质矿样就氢醌容量法和目视比色法进行对比。在原实验方法的基础上,着重对氢醌容量法进行了一系列对比性试验和研究,不断进行改进,总结出一种适合当地条件,而且节约试剂、缩时简便的金野外快速分析方法。

1 氢醌容量法

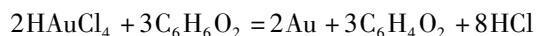
该法采用王水溶矿、聚氨酯泡塑吸附、灰化解脱、氢醌滴定进行野外金的测试。

氢醌容量法是实验室与野外快速测金普遍应用的分析方法之一。具有快速、准确、简便、选择性好的特点。测定的酸度较宽($\text{pH} = 2 \sim 2.5$),检出下

限可达 0.1×10^{-6} ;但氢醌溶液不易保存,极不稳定,每次测定均要标定。另外,氢醌与金的氧化还原速度较慢,多采用加热缓冲溶液的方法,以提高反应速度。

1.1 方法原理及计算

氢醌容量法是波拉特(polar)在1937年首先提出的^[2]。该法是基于在 $\text{pH} = 2 \sim 2.5$ 磷酸—磷酸二氢钾缓冲溶液中,用氢醌(对苯二酚)可定量还原Ⅲ价金为零价:



选用脘苯胺为指示剂,以氢醌标准溶液进行滴定,当溶液不再出现黄色即为终点。根据氢醌溶液的消耗体积计算金的含量。

$$\omega(\text{Au})/10^{-6} = T(\mu\text{g}/\text{mL}) \times V(\text{mL})/m(\text{g})$$

式中:T为氢醌对金的滴定度($\mu\text{g}/\text{mL}$);V为消耗氢醌的体积(mL);m为称取矿样质量(g)。

1.2 试样的分解

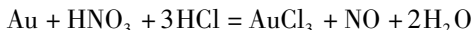
由于金元素多与硫化物矿物伴生,样品分解过程中,硫化物被分解,硫以单质状态悬浮存在溶液中,对金具有吸附包裹作用;同时作物根系、有机质等的存在以及晶质、非晶质碳的存在,对金亦有一定的吸附作用,故样品加酸分解前宜对样品进行灼烧处理。

试样采用王水分解。王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$)

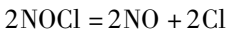
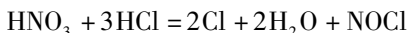
* 收稿日期:2010-09-15;修订日期:2010-09-22;编辑:陶卫卫

作者简介:高翠芬(1971—),女,山东日照人,工程师,主要从事岩矿测试工作;E-mail:plmmgcf1029@163.com。

的溶解能力很强,它可以溶解盐酸和硝酸所不能溶解的物质,是金和金矿物最好的溶剂:



王水的作用主要是由于硝酸氧化盐酸而游离出氯和一氯化氮的缘故:



氯离子的成络作用,加速了矿样的溶解,并提高了被分解物质的还原电位。

1.3 吸附及机理

该方法采用聚氨酯泡沫塑料富集分离金^[3]。

聚氨酯泡塑是一种多孔性、比面积很大的高分子有机合成物。具有良好的热稳定性和化学惰性。在 10% ~ 20% 的王水介质中,对金具有很强的吸附能力(其吸附机理目前尚有争议)^[4]。另外,泡塑富集分离金,具有富集容量大,选择性好,回收率高(97% 以上)的特点。并且该法操作简单、快速、稳定性好,易于掌握且成本低,适于野外条件。

1.4 解脱方式

泡塑富集金一般采用灼烧—灰化和硫脲溶液解脱的方式解脱,为便于野外操作,该文选择灼烧—灰化的方法。富集金后的泡塑块,采用汽化油炉灼烧,火焰温度可达 1 300℃,完全能满足要求。

1.5 试剂及配制

(1) 联苯胺指示剂:0.1% 取 0.1 联苯胺溶于数滴冰醋酸中,用水稀释至 100 mL。

(2) 磷酸—磷酸二氢钾缓冲液:pH 2 ~ 2.5 取 100 克磷酸二氢钾溶于 800 mL 水中,再加磷酸 30 mL,冲至刻度 1000 mL,摇匀,pH 调至 2 ~ 2.5 间,若 pH 不在此范围,用 KOH 或 H₃PO₄ 调节。

(3) 氢醌标准溶液:取氢醌 0.8375 g,溶于 400 mL 水中,加盐酸 8.3 mL,用水稀释至 1 000 mL,摇匀,作贮备液。此溶液每毫升相当于 1 mg 金。使用时稀释 10 或 20 倍。

(4) 金标准溶液:取分析纯金 1.00 g,置于 50 mL 烧杯中,加入新配制的王水 20 mL 和氯化钾 1 g,加热溶解,低温蒸发至小体积,移入 1 000 mL 容量瓶中,加盐酸 165 mL,用饱和氯水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含金 1 mg。使用时稀释 10 倍。

1.6 分析手续

称取 10g 金矿样品于瓷坩埚中,置于汽油炉上

灼烧至样品完全变色,(时间按样品的不同可适当控制),取下冷却后,将样品倒入溶矿瓶中,加少许水润湿,加新配制王水 20 mL,盖紧瓶盖,封闭水浴热溶分解 15 min,取下冷却,加水至 120 mL,放入重约 0.1 ~ 0.2 g 聚氨酯塑料泡沫一块,震荡 30 min,取出泡沫用水冲洗干净,挤干水份,用小块滤纸包裹好放入瓷坩埚中,加少量无水乙醇,点燃,无黑烟后放在油炉上灰化彻底(无黑色),取下放冷,加 3 ~ 4 滴 10% KCl,再加 2 ~ 3 mL 新配制王水,水浴蒸干,加入分析纯盐酸 1 ~ 2 mL 蒸干,再加入 1 mL 分析纯盐酸蒸至无酸味后取下,向坩埚中加入预先加热至 40 ~ 60℃ 磷酸—磷酸二氢钾缓冲溶液 5 mL,滴加联苯胺指示剂 1 滴,氢醌标准溶液滴定至氯金酸的黄色不再出现即为终点。

1.7 条件对比试验

1.7.1 溶矿时间对测定结果的影响

实验表明,对同一矿样(D585/H₁),热溶 30 min,Au 含量为 1.96 g/T,冷浸(常温)时间大于 4 h,随时间延长,结果降低。试验显示:溶矿瓶对金有吸附作用,使结果偏低。热溶与冷浸相比,省时、检测结果较好。

当热溶超过 10 min 时,测定结果值大致相同。所以热溶时间应控制在 10 ~ 20 min 之间,与原热溶方法 30 min 相比,既省时,又节约成本(表 1,图 1)。

表 1 溶矿时间对测定结果的影响

热溶时间(min)		10	20	30	40	50
样 D585/ H ₁	Au (g/T)	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
样 D365/ H ₁	Au (g/T)	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03

1.7.2 吸附时间对测定结果的影响

实验表明,随着吸附时间的增加,测定结果,由小变大,趋于稳定,再逐渐减小。所以结果显示:吸附时间应控制在 20 ~ 40 min 之间,同原吸附时间(40 min)相比节约时间(图 2)。

表 2 吸附时间对测定结果的影响

热溶时间(min)		10	20	30	40	50
样 D585/ H ₁	Au (g/T)	1.09	1.96	1.96	1.96	1.55
样 D365/ H ₁	Au (g/T)	3.96	6.03	6.03	6.03	4.55

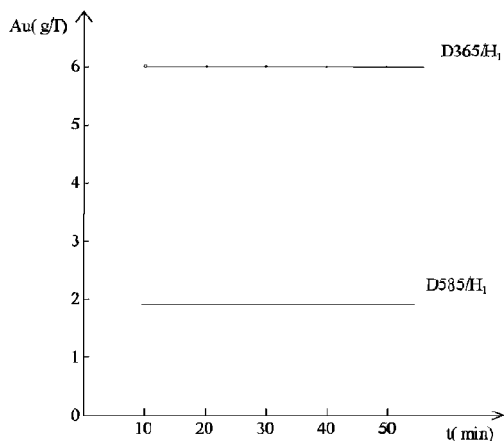


图1 溶矿时间对测定结果的曲线图

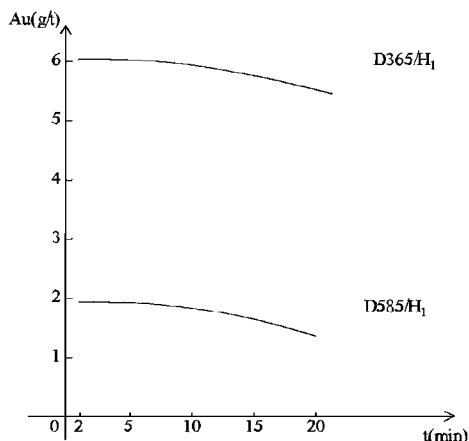


图3 蒸干时间对结果的影响曲线图

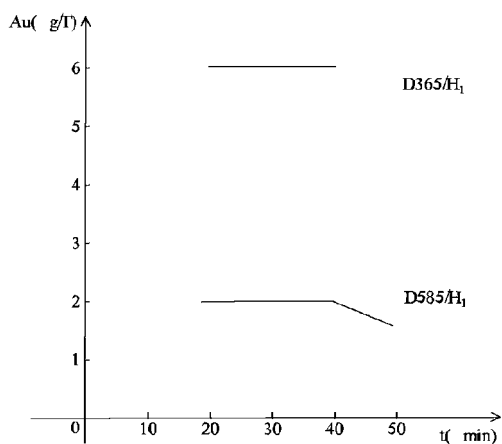


图2 吸附时间对测定结果的曲线图

1.7.3 蒸干时间对结果的影响

实验表明,随蒸干时间的增加,测定结果偏低,蒸干时间应控制在2 min之内(图3)。

表3 蒸干时间对结果的影响

蒸干时间(min)		2	10	15	20
样 D585/H ₁	Au(g/T)	1.96	1.84	1.64	1.35
样 D365/H ₁	Au(g/T)	6.03	5.92	5.75	5.50

1.7.4 酸度对吸附结果的影响

实验表明:王水酸度低于5%或高于30%,结果均偏低,适合酸度应在10%~30%之间。本着节约试剂的原则,王水酸度应控制在10%。

表4 酸度对吸附结果的影响

王水酸度		5	10	15	20	25	30	35	40
样 D585/H ₁	Au(g/T)	1.84	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.84	1.72
样 D365/H ₁	Au(g/T)	5.92	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03	5.92	5.60

1.7.5 试验结果

通过以上在溶矿时间、吸附时间及蒸干时间方面所做的改进试验,可将原有时间缩短40 min左右,同时节约了试剂。此改进方法用于野外分析快速,已完成400多件金样的测定,并取得满意的结果。

2 目视比色法

该法采取结晶紫染色、乙酸丁酯萃取的目视比色法进行野外金的快速测试。

比色分析是检测试样痕量组分的一种快速灵敏而简便的分析方法。浓度检出限可达 10^{-9} g/mL,也是野外测金常用的一种分析方法,但该方法误差较大,重现性较差,且标准色阶的溶液配制要求条件较高,不仅要在相同分析条件下进行,而且要使用到高精度天平的称取;标准液要当日配制,由标准液做出的标准色阶通常只能放置数小时,十分不便,而且在样品不多的情况下,浪费试剂,不经济。

由于野外目视比色法与氢醌容量法测金在试样分解、富集、解脱方面相同,不再阐述。

2.1 方法原理

在酸性溶液中,可形成一价阳离子的碱性染料结晶紫。能同金的一价卤络阴离子生成盐,用有机溶剂乙酸丁酯萃取后,可用目视比色测金,同标准色阶对照,估读出样品试液浓度,求出金含量。

$$\omega(\text{Au})/10^{-6} = \mu\text{g}/\text{m}_s$$

式中: μg 为样品读数; m_s 为样品质量。

2.2 试剂的配制

(1)金标准溶液:称取0.1000 g纯金片,用少许

王水溶解,加入 10 mL 5% 氯化钾溶液,在水浴上蒸发至湿盐状,再加几毫升盐酸,在水浴上蒸至无酸味,用 1 mol/L^{-1} 盐酸溶液移入 1000 mL 容量瓶中,以 1 mol/L^{-1} 盐酸溶液稀释至刻度,摇匀。此溶液中每毫升含金 $100 \mu\text{g}$ 。吸取 5.0 mL 上述溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 的 1 mol/L^{-1} 盐酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,此液不能久放,使用前配制,每毫升含金 $5 \mu\text{g}$ 。

(2) 结晶紫溶液:0.2% 0.2 克结晶紫溶于 100 mL 温水中,过滤后使用。

(3) 混合试剂:50 mL 盐酸与 50 mL 5% 三氯化铁溶液(2% 盐酸溶液)混合,加入 1~2 mL 30% 过氧化氢及 100 mL 水摇匀。

2.3 标准系列的配制

吸取含 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 4, 5, 7, 7.5, 10 μg 金标准溶液,分别置于 25 mL 具塞比色中,加 1 mL 混合试剂,30% 过氧化氢 3 滴,充分摇匀。放置片刻,用水稀释至 20 mL,加入 0.2% 结晶紫溶液 0.5 mL,摇匀。加 2 mL 乙酸丁醋,萃取 1 min,放置分层后立即将有机相移入预先盛有 5 mL 10% 氯化钠溶液的 10 mL 具塞比色管中,作为目视比色系列。

2.4 分析手续

富集后的金,放于 50 mL 烧杯中,用王水溶解,(金含量高者移入容量瓶中,稀释摇匀后,分取部分溶液),加 4 滴 15% 氯化钾溶液,在水浴上蒸干,滴加数滴 8 mol/L^{-1} 盐酸溶液,再蒸干。取下,趁热加入 1 mL 混合试剂及 30% 过氧化氢 3 滴,按配制标准系列手续萃取,目视比色。该法用于微量金的测试。

2.5 数据对比处理

实验表明,选择 2 组样品:D585/ H_1 与 D365/ H_1 ,用目视比色法测得的值与氢醌容量法所测得的值相对照,发现目视比色法出现的偶然误差比较大,野外测试中,氢醌容量法具有相对的优越性,目视比色法测值如表 5,2 种方法测值对照如表 6。

表 5 目视比色法测定结果

Au $\mu\text{g/mL}$	0.5	1.0	1.5	2.5	4.0	5.0	7.0	7.5
D585/ H_1	-	-	1.75	1.75	-	-	-	-
D365/ H_1	-	-	-	-	-	6.50	6.50	-

表 6 氢醌容量法与目视比色法测值对照

样品	氢醌容量法	目视比色法	方法误差
D585/ $H_1 \text{ Au}(10^{-6})$	1.96	1.75	+0.21
D365/ $H_1 \text{ Au}(10^{-6})$	6.03	6.50	-0.47

3 结语

经过一段时间的野外实践和研究,应用该种条件控制下的氢醌容量法进行野外金的快速分析测试,的确具有快速、简便、经济的使用价值,鄯善东部地质样品含黄铁矿等氧化矿较多,若为其他性质矿样,该法是否应改进,还需探讨。

参考文献:

- [1] 姚继扬,鲍殊玲.试论金的物相分析特点及发展方向[J].黄金,1992,(2):41-43.
- [2] 薛光.金的分析化学[M].北京:宇航出版社,1990:176-178,247.
- [3] 鲁兵,骆克炳.测金时几种聚氨酯泡沫塑料性能及其反应机理的初步探讨[J].有色矿冶,1988,(4):33-35.
- [4] 斯善本.聚氨酯泡沫塑料对金属离子交换原理的探讨[J].有色矿冶,1987,(6):18-20.

Rapid Determination Method of Gold in the Field

GAO Cuifen

(No. 8 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Rizhao 276826, China)

Abstract: Rapid determination of gold in the field will generally choose 2 ways, they are hydroquinone volumetric method and visual colorimetry method. Through analysis and comparasion on principle, sample, enrichment methods, adsorption mechanism, free way, reagents and analysis procedures, hydroquinone capacity is studied and improved in furthur.

Key words: Rapid analysis; gold; hydroquinone volumetric method; visual colorimetry; field