

## 地质样品中金的测定方法研究

宋丽华 郝原芳 高慧莉

(沈阳地质矿产研究所/中国地质调查局 沈阳地质调查中心 辽宁 沈阳 110032)

**摘 要** :简介了近年来地质样品中金的分析测试方法 ,重点对地质样品金分析中的样品加工及分解、分离富集、测定方法等方面进行概述 ,并对我实验测试中心在相关方面工作进行了简单介绍。

**关键词** :金 样品加工及分解 ;分离富集 测定方法

DOI:10.13686/j.cnki.dzyzy.2014.06.016

### STUDY ON THE DETERMINATION OF GOLD IN GEOLOGICAL SAMPLES

SONG Li-hua, HAO Yuan-fang, GAO Hui-li

(Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, CGS, Shenyang 110032, China)

**Abstract** :The paper gives a brief review of analysis and determination methods of gold in geological samples in recent years, focusing on sample preparation and decomposition, enrichment and separation, and determination methods. In addition, a brief introduction of relevant work in the test center is proposed at the end.

**Key words** :gold; sample preparation and decomposition; enrichment and separation; determination method

在自然界中,金主要以单质状态散布在岩石或砂矿中,在地壳中的丰度为  $5 \times 10^{-9}$ ,含量低且分布不均匀。有关地质样品中金的分析测定方法研究一直是地质分析专家和分析工作者关注的焦点。近年来,随着分析测试技术水平的提高和现代仪器设备的不断改进和研发,地质样品中金的分析测试方法得到了不断优化和完善。在满足各类地质样品中金的测试要求同时,提高了测试分析的准确度和精密度,简化了分析流程,极大地提高了工作效率。本研究查阅了近年来有关金的分析测试方法研究文献<sup>[1-11]</sup>,对地质样品金分析的样品加工及分解、分离富集、测定方法等方面进行概述,并对笔者所在的实验测试中心做的相关测定工作进行简单介绍。

#### 1 样品加工及分解

样品的加工处理对金分析结果的准确性有很大影响。金在矿石中大多数以自然金或金属化合物状态

存在,分布极不均匀且富有延展性,因此给试样加工造成困难。普遍认为,应先判定样品中自然金粒度级别,然后根据样品中自然金粒度大小不同而采取不同的试样加工流程,最终细磨至-200目( $<0.074$  mm)。在分析过程中要考虑到样品的代表性。

由于地质样品中常伴有干扰元素,如汞、铊、砷、碳、硫、有机质等影响样品分解、分离、富集,故一般金样需要进行预处理。目前,广泛应用焙烧法除去碳、硫、砷、铊等大部分干扰元素,对含砷矿样应在  $500$  °C 以下焙烧除砷后,再升温至  $650 \sim 700$  °C 焙烧除去碳、硫、等元素,若直接高温焙烧会导致金的砷化物挥发。焙烧法不适用于含铅矿样除硫,对于含铁高的含硫矿样,由于在焙烧过程中受热不均匀,易产生氧化铁烧结现象而包裹部分金,难以用湿法分解完全而造成结果偏低。对于这些样品可采用湿法氧化除去碳、硫,如浓硝酸处理法适用于含硫高的矿样除硫,特别适用于含铅矿样,硝酸-氯酸钾处理法,在用浓硝酸除硫时,加入氯酸钾可

收稿日期 2014-03-03 修回日期 2014-09-24 编辑 周丽、张哲

作者简介 宋丽华(1978—),女,硕士,高级工程师,主要从事岩石矿物化学分析测试研究工作,通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街 26 甲 3 号, E-mail://slhslhslh\_2001@sohu.com

增加溶剂的除硫效果；硫酸-硝酸-高氯酸处理法，在加热条件下，硫酸和高氯酸的强氧化性（冒白烟），能很好除去碳、硫及有机质。

经加工处理后的样品，以(1+1)王水加热分解是当前金分析中应用最广泛的溶样方法。为了提高溶样速度减少污染，常采用王水密封，常压溶样；目前采用的方法还有溴水-氯化钠分解法、氯化钠-盐酸-氯化钠分解法、氯化钠-高锰酸钾-硝酸-氟化氢铵分解法等。

## 2 金的分离富集

金的分离富集可达到两个目的，即分离干扰元素和降低检出限。用于地质样品中金富集分离的方法很多，常用的有火试金法、吸附法、溶剂萃取分离法等。

### 2.1 火试金法

火试金法是一种经典的分析方法，依据采用的捕集剂不同可分为铅试金、锑试金、铋试金等。火试金法称样多，在大量试样富集分离微量贵金属方面具有独特之处，但因该方法操作需要较多的经验，在高温冶炼过程中产生有害物，已逐渐被其他方法所替代。

### 2.2 吸附法

根据吸附剂的不同，可分为活性炭吸附、泡沫塑料吸附、巯基棉吸附、离子交换树脂吸附等。活性炭和泡沫塑料是金的良好吸附剂，因具有吸附容量大、富集率高、分离杂质效果好、操作快速简便、测定范围广等优点而广泛应用于地质样品中金的分离富集。巯基棉以及各种离子交换树脂（阴阳离子交换树脂、螯合树脂、吸附树脂等）分离富集金各具特色，也常见报道，但总体来说不如活性炭和泡沫塑料操作简易。

### 2.3 溶剂萃取分离法

萃取法是分离富集金的有效手段，金的萃取剂有很多种，包括醇类、酮类、酯类、亚砷类、醚类、胺类、硫化酰胺类、吡啶酮衍生物等。萃取分离法包括有机萃取分离法和反相色层萃取法。目前，溶剂萃取在地质金分析研究中也有报道，但应用并不广泛。

## 3 金的测定方法

### 3.1 滴定法

在金的滴定分析方法中，应用最广泛的是碘量法和氢醌滴定法。碘量法滴定反应快，终点变化明显，但测定金选择性差，需加入掩蔽剂，适合于高含量金矿石的分析和选矿中金的测定。氢醌滴定法选择性较好，易于操作，但对于滴定高含量金，滴定时间较长。20世纪90年代以来，广大分析测试工作者结合自己的工作，

对滴定法存在的问题进行研究和探讨，在碘量法和氢醌滴定法的改进与完善方面做了大量的工作，但因该方法全部为手工操作，劳动强度大，流程长，主要用于中小型实验室。

### 3.2 光度法

光度法是测定金的主要方法，由于新的高灵敏度、高选择性显色剂的研制，该方法的应用越来越广泛。硫代米蚩酮(TMK)是光度法测定金中应用最广、灵敏度较高的显色剂，其同系物金试剂在测定灵敏度、与金形成络合物的稳定性和抗氧化能力等方面较TMK显示了更大的优越性，亦被广泛使用。碱性染料，如孔雀绿、罗丹明类、结晶紫等传统显色剂虽不及TMK和金试剂应用普遍，但亦常见报道。其他光度法如催化光度法、新试剂光度法、荧光光度法等在地质样品金分析中应用较少。目前在地质普查找矿工作中金的野外现场快速分析多用此法。

### 3.3 发射光谱法

金的发射光谱法按其进样方式分为直接光谱法、火试金光谱法和化学光谱法。由于金在自然界存在的分散、稀少且不均匀，直接光谱法达不到矿样分析的要求，通常采用化学光谱法和火试金光谱法进行测定，尤其是化学光谱法测定化探样品中的金应用非常广泛。化学光谱法是基于先用化学法处理试样，采用适宜的富集分离法将金富集分离，然后采用发射光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)进行测定。由于对矿样中的金进行了富集分离，提高了方法的灵敏度、选择性和准确度，发射光谱法是测定化探样品中痕量金的主要方法。

### 3.4 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是国内现阶段测定金应用最多的一种方法。因测试方法简便快速，结果准确可靠而被广泛应用于地质样品中金的测定。对于微量金通常采用火焰原子吸收光谱法，而对于化探样品中的痕量金要采用石墨炉原子吸收光谱法才能满足分析测定的要求。采用原子吸收光谱法测定金必须将样品进行化学处理，经富集分离后才能测定。根据金的含量选择必要的分离富集或稀释方法，以满足仪器测定的要求。由于富集分离方法及测定方法等的差异，检出限差异较大：火焰法检出限可低至 $0.0 \times 10^{-6}$ ，石墨炉法检出限可低至 $0.0 \times 10^{-9}$ 。目前泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法以测定限低、精度高、分析速度快等特点已广泛用于各类地质样品中痕量金的测定。

### 3.5 电感耦合等离子体质谱法

随着分析测试技术与仪器的发展和进步,新仪器新方法逐渐被应用于金的分析测定.电感耦合等离子体质谱法(简称 ICP-MS 法)因具有分析速度快、检出限低、重复性好等特点已被越来越多的测试工作者应用于痕量金的测定.关于 ICP-MS 法测定金元素,国外在 20 世纪 80 年代后期就有报道,中国直到上世纪 90 年代中期才开始研究.近年来有关 ICP-MS 法测定地质样品中金的文献屡见报道,尤其在大批量地质化探样品中痕量金的测定方面显示其独特的优势.在地勘部门部分实验室已采用此方法测金.

### 3.6 其他方法

火试金质量法对较高含量金测定准确度较好,在冶金部门应用较多;电化学分析法测定金的研究不多,主要有示波极谱法、溶出伏安法、选择电极法、库仑法等;中子活化法是测金的灵敏方法,可测定化探样品中的痕量金.目前,应用这些方法测定地质样品中金的报道不多.

## 4 实验测试中心相关工作

笔者所在的实验测试中心在地质样品中金的测定方面做了大量的工作,对于高含量金的测定主要采用火试金法分离富集,火焰原子吸收法或重量法测定.低含量金采用泡沫塑料吸附、硫脲溶液解脱后用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定.对 GFAAS 法和 ICP-MS 法测定化探样品中痕量金方面做了大量的比较研究工作<sup>[12]</sup>将样品经高温灼烧,王水(1+1)分解后,用泡沫塑料吸附富集样品中痕量金,以硫脲溶液解脱后,分别用 GFAAS 和 ICP-MS 两种方法进行比较测定.

### 4.1 仪器工作条件

石墨炉原子吸收光谱仪(GFAAS)工作条件:波长 242.8 nm,灯电流 5 mA,光谱通带宽度 0.8 nm,自动进样体积 20  $\mu$ L,基体改进剂抗坏血酸的体积 5  $\mu$ L.

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)工作条件:射频功率 1350 W,冷却气流量(Ar) 13 L/min,辅助气流量(Ar) 0.7 L/min,雾化器流量(Ar) 0.86 L/min,采样锥孔径 1.0 mm,截取锥孔径 0.7 mm,测量方式为跳峰,进样泵速 40 rpm.

## 4.2 测试结果

通过大量实验测试对两种方法的检出限、标准曲线线性范围、准确度和精密度、测定样品所需时间等方面进行比较,结论如表 1 所示.

表 1 GFAAS 和 ICP-MS 两种方法测试结果比较  
Table 1 Comparison between the test results of GFAAS and ICP-MS

测定方法	检出限/ $10^{-9}$	标准曲线线性范围/(ng/mL)	准确度和精密度/%	测定时间
GFAAS	0.10	0.20~50	RSD<6	一个样品 2 min
ICP-MS	0.09	0.18~300	RSD<4	一个样品 25 s

结果表明,两种方法的检出限、准确度和精密度均能满足质量控制要求,相对于石墨炉原子吸收光谱法,ICP-MS 法的校准曲线线性范围更宽,重现性更好,尤其大大缩短了样品的测定时间,提高了工作效率,更适合地质调查项目中大批量化探样品的分析测定.

### 参考文献:

- [1]蔡述伟.地质样品中痕量金分析[J].黄金,1990,11(6):34—38.
- [2]薛光,姚万林,刘永生.地质样品中金富集分离方法的最新进展[J].黄金,2004,25(3):45—52.
- [3]薛光.金试样加工与分解的最新进展[J].华东地质学院学报,1997,20(3):275—279.
- [4]戴金续.中国现代地质金分析概述[J].黄金科学技术,2002,10(2):1—5.
- [5]杨丙雨,赵玉娥.中国金分析 50 年[J].黄金,2001,21(1):50—56.
- [6]罗扶中.国内金分析方法的现状和发展趋势[J].桂林冶金地质学院学报,1991,11(3):325—330.
- [7]陈淑桂,姜桂兰.地质样品中微量金的测定方法综述[J].世界地质,1988,7(4):7—16.
- [8]杨丙雨,赵玉娥,王军锋.2008 年中国金分析测定的进展[J].黄金,2009,30(12):51—55.
- [9]薛光,赵玉娥.金测定方法的最新进展(待续)[J].黄金,2007,28(1):51—55.
- [10]薛光,赵玉娥.金测定方法的最新进展(续一)[J].黄金,2007,28(2):45—50.
- [11]薛光,赵玉娥.金测定方法的最新进展(续完)[J].黄金,2007,28(3):53—60.
- [12]宋丽华,金一.石墨炉原子吸收法和 ICP-MS 测定地质样品中微量金的比较[J].分析试验室,2009,28(S2):227—229.