

金的分析化学文选

孙国孚 杨丙雨 编

目 录

通 论

金的分析进展 [贵金属, 1979, (1)]	1
个分析的现状 [冶金分析, 1984, 4 (1)]	14
四氢硼酸钠及其在贵金属分析中的应用 [贵金属, 1986, 7 (1)]	10
贵金属分析中的若干问题 [冶金分析, 1982, 2 (5)]	28
电化学分析在金测定中的应用 [黄金, 1988, 9 (5)]	35
电化学动力学法在痕量金测定中的应用 [黄金, 1989, 10 (6)]	40
我国古代金银鉴定方法的辑录与浅释 [黄金, 1989, 10 (3)]	46

分离富集

浮选分离技术在微量贵金属分析中的应用 [分析试验室, 1987, 6 (12)]	51
硫试剂在金萃取分离中的应用 [黄金, 1981, 2 (3)]	59
烷基硫脲类萃取剂及其在贵金属元素分析中的应用 [黄金, 1980, 1 (1)]	64
氯化 S-1-烷基片硫脲萃取盐酸介质中的金 (Ⅲ) [科学通报, 1981, 26 (9)]	70
新的新型特效反相萃取色层固定相——二-对-甲基苯基亚砷 [化学试剂, 1983, 5 (6)]	74
某些高分子冠胺类萃取金及其机理的研究 [黄金, 1981, 3 (2)]	77
用 P_{330} 萃取分离微量金 [分析化学, 1983, 11 (8)]	80
交联聚甲基丙烯酸酯吸附剂在金分离富集中的应用 [化学试剂, 1985, 7 (4)]	85
聚氨基泡沫塑料吸附分离和富集机理的初步研究 [岩石矿物测试, 1985, 4 (2)]	87
新型 AP 树脂对金及其它贵金属吸附性能和机理的研究 [分析化学, 1987, 15 (4)]	91
金的离子交换与吸附化: I. 酰胺/膦酸酯型树脂 $483C_1-Au(Ⅲ), Au(I)$ — HCl 系统 [化学学报, 1988, 46 (5)]	96
巯基棉同时吸附金铂的研究及应用 [分析试验室, 1987, 6 (3)]	101
反相萃取柱色层法分离富集与测定阳极泥和矿石中的金铂钯 [理化检验, 1984, 20 (1)]	103
反相层析—电炉法分离硒、锗和金 [科学通报, 1965, (7)]	108
无机薄层色谱研究 I, 铂族元素及金的分离 [科学通报, 1964, (10)]	110

重量法和滴定法

仲丁醇萃取重量法测定金 [理化检验, 1978, 14 (6)]	111
活性炭吸附柱分离和碘量法测定金 [分析化学, 1976, 4 (6)]	113
泡沫塑料吸附碘量法测定矿石中的金 [理化检验, 1983, 19 (3)]	115
泡沫塑料吸附亚砷容量法测定氧化液中金 [冶金分析, 1985, 21 (3)]	116
反相萃取色层法富集矿样中的金 (原子吸收分光光度法和亚砷容量法测定) [黄金, 1980, 1 (2)]	117
TBP 萃淋树脂分离亚砷容量法测定矿石中的金 [分析试验室, 1984, 3 (5)]	120
亚砷法测定金的改进——利用二乙基四乙酸掩蔽剂 (Ⅲ) [分析试验室, 1986, 5 (7)]	122

金冶炼过程中高含量金的容量法测定 [分析化学, 1977, 5 (4)]	121
黄金样品中金含量的快速测定 [理化检验, 1986, 22 (6)]	126
金的铈量法测定 [云南冶金, 1977, (3)]	128
铂铑金合金中金的测定 [理化检验, 1986, 22 (2)]	132

分光光度法

乙基紫萃取光度法测定痕量金 [化学通报, 1965, (4)]	133
丁基罗丹明比色法测定金 [化学世界, 1964, 18 (1)]	136
金的简易快速测定 [科学通报, 1975, (5)]	138
染料交换萃取荧光光度法测定金 [分析化学, 1988, 16 (1)]	142
磷酸三丁酯萃取树脂萃取色层光度法测定矿石中微量金 [分析化学, 1984, 12 (5)]	144
金 (I) — 溴 (I) — 结晶紫离子缔合物萃取光度法测定金 [分析实验室, 1988, 7 (2)]	146
酚藏花红在分析化学上的应用之二——萃取分光光度法测定微量金的研究 [分析化学, 1983, 11 (1)]	148
碱性染料溶剂浮选光度法测定贵金属的进展 [黄金, 1988, 9 (2)]	152
Au (III) — 卤素离子 — 碱性染料体系萃取和浮选光度法之比较研究 [贵金属, 1987, 8 (3)]	157
硫氰酸盐耐尔蓝萃取浮选光度法测定微量金 [冶金分析, 1987, 7 (1)]	161
用维多利亚蓝 B 测定矿石中微量金 [冶金分析, 1987, 7 (1)]	163
贵金属高灵敏显色反应的研究 I, 金 (III) — 碘化钾 — 丁基罗丹明 B — 明胶体系 [化学通报, 1984, (7)]	166
巯基棉分离金 (III) 碘化钾 — 丁基罗丹明 B — 明胶、OP 体系分光光度法测定微量金 [分析实验室, 1987, 6 (1)]	167
硫代米蚰法测定微量金 [黄金, 1980, 1 (2)]	168
萃取色层分离、硫代米蚰萃取分光光度法测定岩石中痕量金 [分析化学, 1981, 9 (4)]	171
硫代米蚰 — 十六烷基三甲基溴化铵胶束增溶分光光度法测定痕量金 [分析实验室, 1987, 6 (1)]	174
BRIJ35 — TMK 分光光度法测定微量金 [地质实验室, 1986, 2 (1)]	176
TritonX-100-TMK 分光光度法测定微量金 [冶金分析, 1982, 2 (4)]	178
在 TritonX-100 存在下金试剂与金显色反应的研究 [分析化学, 1988, 16 (2)]	180
岩石中痕量金的分光光度法 [冶金分析, 1984, 4 (2)]	182
载体萃取光度法的研究 I、矿石中痕量金的测定 [分析化学, 1985, 13 (5)]	185
纸色层 — 硫代米蚰目视比色法测定岩矿中微量金 [岩石矿物及测试, 1984, 3 (3)]	189
痕量金的微珠析出比色法 [分析化学, 16 (2)]	190
过氧化氢 — 硫脲溶解活性炭富集测定化探样中痕量金 [理化检验, 1986, 22 (5)]	193
目视比色法测定矿石中的痕量金 [理化检验, 1985, 21 (3)]	197
吐温 80 — 钼试剂 2B 分光光度法测定微量金 [贵金属, 1983, 4 (2)]	198
金 — 曙红 — 吡咯烷二硫代氨基甲酸钠三元络合物分光光度法测定金 [分析化学, 1984, 12 (10)]	201
伯胺喹啉用作无机分析试剂 I, 微量金 (III) 的分光光度测定 [化学试剂, 1983, 5 (3)]	203

金-玫瑰红-溴化十六烷基三甲胺三元络合物分光光度法测定微量金	
[地质实验室, 1986, 2 (1)]	206
隐色二甲苯蓝FF分光光度法测定微量金[分析化学, 1985, 13(12)]	208
交联聚甲基丙烯酸酯吸附剂在分析中的应用Ⅰ, 紫外分光光度法测定矿石中的少量金	
[分析化学, 1983, 11 (7)]	210
醋酸丁酯分离矿样中的杂质+紫外光谱法直接测定盐酸介质中的金(Ⅱ)	
[黄金, 1987, 8 (6)]	213
5-苯偶氮基-8-氨基喹啉荧光光度法测定微量Au(Ⅱ)[冶金分析, 1988, 8 (3)]	215
金的特效化学发光测定法[理化检验, 1988, 24 (2)]	217
巯基棉分离富集—流动注射液相化学发光法测定化探样品中的痕量金	
[分析化学, 1987, 15 (12)]	220
应用吐温-40化学发光新体系测定痕量金[分析化学, 1988, 16(6)]	222
催化—分光光度法测定矿石中微量金[分析化学, 1981, 9(4)]	226
用甲酸还原磷酸—动力学法测定单矿物中痕量金[分析化学, 1983, 11(10)]	228
催化动力学吸光光度法测定超痕量金[理化检验, 1985, 21(6)]	230
催化比色法测定地质试样中痕量金[冶金分析, 1987, 7(2)]	232

电化学分析法

矿石中金的示波极谱测定[吉林冶金, 1983, (2)]	234
金的极谱法测定中铈对提高灵敏度的影响[冶金分析, 1983, 3(2)]	238
单扫描示波极谱法测定微量金[分析实验室, 1986, 5 (7)]	240
巯基棉富集分离极谱吸附波测定矿石中微量金[分析实验室, 1985, 4(11)]	243
矿物岩石中痕量金的阳极溶出极谱测定[分析化学, 1976, 4 (5)]	245
阳极溶出催化极谱法测定微量金的研究[分析实验室, 1985, 4 (9)]	249
阴极溶出伏安法测定微量金[分析化学, 1986, 14 (12)]	251
化学修饰电极的研制和应用研究Ⅱ, 聚丙烯胺硫酸盐修饰电极及金的分析	
[分析化学, 1986, 14 (12)]	254
催化动力反应—离子选择电极法测定微量金[分析化学, 1984, 12 (1)]	257
高灵敏PVC膜金(Ⅱ)离子选择电极研制和巯基棉富集金	
[分析化学, 1985, 13 (5)]	260
PVC膜AuCl ₄ 电极的研究[分析化学, 1986, 14 (4)]	262
氰化物溶液中测定Au(Ⅱ)的PVC膜金离子选择电极[理化检验, 1985, 21(5)]	264
硫脲介质中用Ag ₂ S电极直接电位法测定微量金[化学通报, 1984, (7)]	266
铜阳极泥中金的库仑滴定[化学通报, 1965, (6)]	268
用亚铜离子库仑滴定金准确度的研究[分析化学, 1982, 10 (1)]	270
氢醌片仓法测定金[黄金, 1986, 7 (6)]	272

原子吸收光谱法

萃取色层—原子吸收法测定矿石中微量金[分析化学, 1978, 6 (6)]	275
叔胺泡塑反相萃取—居曼效应无火焰原子吸收测定矿石中痕量金	
[地质实验室, 1987, 3 (2)]	277
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	
[理化检验, 1986, 22 (2)]	280

用硅胶作载体萃取色层富集法用于原子吸收测定矿石中微量金 [分析试验室, 1982, 1 (1)]	282
CL-TBP萃淋树脂萃取层析分离—原子吸收光谱法测定铂矿石中的金 [理化检验, 1985, 21 (2)]	285
亚砷萃取原子吸收分光光度法测定化探样品中的痕量金 [化学试剂, 1984, 6(4)]	287
辛基硫醚 (DOS) 在贵金属分析中的应用 I, DOS—二甲苯萃取原子吸收测定矿 石中的微金、钯 (银) [分析化学, 1981, 9 (3)]	289
无火焰原子吸收法测定矿石中微量金 [光谱学与光谱分析, 1982, 2(3, 4)]	291
α -己基吡啶萃取火焰原子吸收法测定矿石中微量金 [分析试验室, 1986, 5 (6)]	293
二苯硫脲—乙酸丁酯萃取原子吸收法快速测定矿石中的金 [理化检验, 1984, 20 (2)]	295
萃取分离原子吸收光谱法测定锑精矿中的金 [理化检验, 1988, 24 (5)]	296
巯基棉富集—原子吸收法测定矿石中微量金 [冶金分析, 1982, 2(3)]	297
石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中的微量金 [分析化学, 1981, 9(6)]	300
原子吸收法测定一种新的快速解脱巯基棉上富集金的方法 [分析化学, 1988, 16 (8)]	302
泡沫塑料吸附—硫脲解脱原子吸收法测定金 [理化检验, 1982, 18 (4)]	305
大孔巯基树脂富集分离石墨炉原子吸收测定岩矿中微量金 [黄金, 1983, 4(2)]	307
NK ₈₁₁ 螯合树脂吸附—原子吸收光度法测定铜精矿中的金 [黄金, 1988, 9(1)]	312
钨丝电解电热原子吸收光谱分析法测定痕量金 [分析化学, 1984, 10(11)]	315
涂层平台技术用于石墨炉原子吸收光谱法测定矿石中痕量金 [分析试验室, 1983, 2 (4)]	318
原子吸收分析中的增感剂—对金、铂的增感剂的研究 [分析试验室, 1986, 5(2)]	321
无火焰钨环法原子吸收测定矿物岩石中微量金 [理化检验, 1984, 20(5)]	322
选冶提金氰化液中金的原子吸收分光光度测定 [黄金, 1983, 4(2)]	326
石墨探针—石墨炉原子吸收法测定银矿中的金 [光谱学与光谱分析, 1987, 7(3)]	330
简易分离贱金属快速原子吸收法测定金 [分析化学, 1982, 10(4)]	334
发射光谱法	
化学光谱法测定超痕量的金 [岩矿测试, 1982, 1 (2)]	337
泡沫塑料富集ICP粉末法分析矿物中微量金 [冶金分析, 1983, 3(6)]	341
溶液干渣光谱法测定矿石中微量金 [冶金分析, 1986, 6 (5)]	343
地质样品中微量金的熔珠蒸馏法光谱测定 [分析化学, 1981, 9(4)]	344
化学光谱法测定地质样品中的痕量金 [理化检验, 1986, 21(1)]	346
分析超痕量金发射光谱的改进—微型化对电极气室法 [光谱学与光谱分析, 1987, 7 (4)]	347
聚氨酯泡沫塑料富集亚硫酸钠—硫脲解脱光谱同时测定矿样中的微量金与铈 [理化检验, 1982, 18(6)]	350
聚丙烯酰胺—羧酸螯合纤维富集光谱法测定痕量金、钯 [地质实验室, 1986, 2(3)]	354
高灵敏度化学光谱法快速测定金的研究 [冶金分析, 1988, 8 (4)]	357

金 的 分 析 进 展

朱 盈 权

金,大约是在公元前四千年发现的,是人类最早接触的金属之一。古代的一些人为了得到这种贵重的金属,而寻求能把任何金属变成黄金的“哲人石”;炼金家们虽然枉费心机,但是从中也积累一些化学知识。“炼金术”曾作为化学发展的一个重要时期。

许多国家的币制目前仍基于金本位。大约从19世纪起,黄金就成为一种重要的国际货币。此外主要用于首饰工业。但因黄金所具有的抗腐蚀性,高度的延展性,可塑性,优良的导电性能等优点,现已广泛地用于医学、陶瓷、化工、电子、宇宙航空等部门⁽¹⁾,因而金的产量也与日俱增。1800年产量仅为18吨,到1978年就达到1400多吨,但是从古至今总开采量也不过八、九万吨而已。

当前我国已进入一个新的发展时期,为了实现四个现代化,对黄金的需要量日益增加,致使金的普查,生产和应用迅速发展。

近年来,金的分析化学进展很大,分析方法日新月异,分析资料日趋丰富,为此,将这些零散的资料加以整理,进行评述,既利于利用已取得的成果,也利于发展新的试剂与方法,本文拟对金的分析近况,作一简单的介绍。

一、金的赋存状态:

金是元素周期表第六周期第一副族最后一个元素,原子序数79,外层电子构型 $5d^{10}6s^1$,故金的原子价有+1价和+3价,其中+3价较稳定⁽²⁻³⁾。

由于金具有镧系收缩的性质,其外层电子受核的吸引大而使电子云结构紧密,电离势较大。第一电离势达9.2电子伏特,不易使为离子,与其它元素的化学亲和力很弱,化学性质很稳定,系惰性元素,因而,金在自然界的离子化合物极少,几乎仅成元素状态存在。

就原子半径而言,金与银、铜及铂族元素相近,故常与它们形成金属互化物。尤其是金与银的原子半径相同—1.44Å,晶格常数也相近金是4.07Å,银为4.08Å,它们又处于Ферсман元素地球化学表中,硫化或亲硫场的第一纵列,化学性质十分相似,故天然的金——银固溶体——原子类质同象,分布广泛。在金的独立矿物中,金、银系列矿物占很大比重。

此外,金亦与碲、铋、锑等元素形成天然化合物,其中以碲化物为主。

而金与非金属元素形成的矿物,文献中似尚未见。桂林冶金地质研究所发现,金与硫结合成硫金银矿,其化学式为: $(Ag, Au, Fe)_2S$ 。

金的Clark值为: 5×10^{-7} ,金在地壳中的分布特点是,量低、分散且不均匀⁽⁴⁾。为此,在分析时一般需称大样,且预先将金分离、富集。

二、金的分离与富集:

在金的分析化学中,金的分离和富集,对分析结果有重大影响,历来为分析工作者所关注。

现有分离富集方法,可分为干法与湿法两类:

(一) 干法(即火试金法):

利用火试金法富集矿石中的金,虽是比较古典的方法,但就其准确度和适用矿种方面,尤其从比较大量的试样中富集微量金,目前仍占有重要地位。

1. 铅试金法:

金等贵金属在高温熔融下,与铅形成合金,而与试样中其它组分相分离,铅在高温时,易氧化成氧化铅且渗透于多孔的骨灰皿中,而贵金属则不能,由此而使铅与金等贵金属分离,然后采用适当方法测定贵金属合粒中的金。

在铅试金法富集金的过程中,金的损失与形成铅合金的重量有关 Попова 等⁽⁵⁻⁷⁾指出:对于 15~20 克铅合金,金的损失为 0.73~0.89%;而对于 30~50 克铅合金,金的损失就增至 1.0~3.1%了。

Пучков 等⁽⁸⁾指出,当用硝酸溶解金银合粒时,部分贵金属会发生溶解,且按 Pd、Rh、Pt、Ir、Ru、Au、Os 的顺序降低。

史超等早在 1935 年就指出:金的损失是灰皿对金的吸附及其在熔渣中的残留。并提出采用很细的金在灰吹时的保护剂,控制灰皿中骨灰的粒度等措施,以减少金在熔渣中的残留量。

但由于铜、镍、硫等对于铅试金法有影响,当上述元素与金共存时不够理想,特别是容易引起铅中毒等缺点,因此,人们又探索了一些新的试金方法。

2. 锡试金法:

国外已应用多年。Faye 等⁽⁹⁾ 1972 年将锡试金与原子吸收光谱法联用,较快而准确地测定了金、银及铂族元素。但锡扣不能灰吹,需用湿法处理。

3. 铈试金法:

铈的氧化物在 950°C 时,易被还原为金属铈,熔点较低,可同金等贵金属形成一系列互化物,有适当的比重,可用以捕集金等贵金属。

本法优点是:能于 700~900°C 时灰吹,此时贵金属不会损失;能捕集包括 Os、Ag 在内的贵金属。缺点是:Cu、Co、Ni、Bi、Pb 等金属也被捕集,用灰吹法不能将它们除去,故常用于某些单纯矿物和事先经化学处理除去这些元素后的富集渣中金的测定。

4. 铋试金法: (11-13)

铋试金捕集剂的主要成分为硫化铋。熔炼时所用的还原剂,助熔剂与铅试金法相同。铋扣经破碎后,用热盐酸溶解时,产生硫化氢,造成的还原性气氛,能阻止贵金属溶解。

铋试金法,熔炼温度低,约 800°C 且其试样和捕集剂数量不受限制,对含大量金和硫化物的试样,毋需事先进行化学处理等。

此外,尚有铜镍铁试金法,但因熔炼温度高 (~1300°C),所得金扣又不能灰吹。

吹法使贵金属与贱金属分离,又需一系列化学处理,手续冗繁,迄今较少采用。

上述诸法,目前仍以湿法富集最为常用,火试金法因其取样量大、“精代表”好,仍不失为准确的方法,国内亦还在采用,但湿法富集需一套装置,设备投资较大,成本较高,且受试剂消耗限制,故难以进行野外贵金属普查,故湿法富集法在野外应用受到一定限制。

(一) 湿法

湿法包括离子交换法萃取、溶剂萃取、活性炭吸附法等。

1. 沉淀富集法

如:硒及碲的富集。沉淀富集法如二氯化锡、二氯化锡等。贵金属如金、银、铂、钯等被还原成元素状态而沉淀。湿法富集法在野外应用。近年来,环境保护日益受到重视,汞、镉、砷因有毒,应用逐渐减少,但许多有机载体,如巯基及其衍生物、 α -巯基苯并噻唑、胍基酮及吡啶衍生物等。王耀震^[14]曾用放射示踪技术检查过这三种试剂捕集金的情况,它们均可从水相中,如王水、王水、王水,捕集率达80%,无论从捕集效率和选择性看均优于无机载体。

2. 溶剂萃取

溶剂萃取除用于萃取光度法测定金外还常与干法配合作为贵金属之间的分离手段或与原子吸收光谱法结合,作为分离、富集、提高选择性和灵敏度的手段。

Das等^[15]对金的溶剂萃取作过述评。根据与金的作用,可分为:

(1) 中性萃取剂:

包括醇^[16]、醚、酮、酯等中性含氧溶剂,其中以醋酸丁酯、^[17-18]甲基异丁酮^[19]应用较多。也有人采用混合溶剂进行萃取,如甲基异丁酮与醋酸乙酯的1:1或2:1混合物。在相同的条件下,混合溶剂的萃取率增加,选择性提高。

应提及的是,近年来有人用二烷基亚砷及二烷基硫化物作为贵金属的萃取剂^[20-22]。其化学性质和磷酸三丁酯相似,而萃取率却高于磷酸三丁酯。如二烷基亚砷对于金、银、铂、钯具有较高的萃取率和选择性。而二烷基硫化物是金、银、钯的特效萃取剂,对金的萃取率达99%以上^[23]。

(2) 碱性萃取剂:

包括碱性染料、安替比林衍生物、含叔胺的有机溶剂,氯化四苯肿、二苯胍、四丁基氢氧化铵^[24]等,其中安替比林衍生物和三辛胺等高分子胺较有希望。

(3) 酸性萃取剂:

常用的是铜试剂、^[25]双硫脲^[26]及亚硝基萘胺^[20]等。

3. 离子交换富集法:

是湿法分离、富集的常用手段之一。大部分用阴离子交换树脂。国内广泛采用717强碱性阴离子交换树脂,吸附金的条件是^[37],树脂50~100目,柱高3~3.5厘米,内径0.5厘米,交换速度1~2毫升/分,溶液总体积为100毫升,加入5毫克金,在10%王水中进行交换,金的回收率在98~100%。此时金是以 $[AuCl_4]^-$ 形式被吸附的。金的解脱方式有二,一为将树脂灰化^[37-39],二是用0.1N盐酸—0.2M 硫脲混合液淋洗,可使99.5%以上的金解脱^[17]。而王耀震等则认为仅80~95%^[40]。

他们还提出了一种离子交换富集的新方式——离子交换树脂袋，即用纱布缝成5×5厘米的口袋，内盛2克717阴离子交换树脂，投入45℃的试液中，振荡15分钟，取出树脂袋，金的回收率可达99.4%以上。树脂袋法用于原子吸收光谱法测定金时，毋需灼烧树脂，仅用2%的硫脲解吸即可。此新方式大大简化了分析手续^[41]，引起人们的注意。

Sundberg等^[28]采用整合树脂吸附金，由于它具有对金的选择性功能团，故吸附效果好，吸附率近100%。^[29]

而离子交换纤维素因表面活性大，较粒状树脂的吸附力强，可用来填充交换柱，动态吸附金，或直接加入纤维素，静态吸附金^[30-36]。离子交换纤维素国内已有生产。

4. 活性炭吸附富集法：

活性炭是一种较强的吸附剂，价格便宜，对金等贵金属吸附能力较强，而对其它金属离子吸附力较弱，可使金与它们分离，操作步骤也较简便，故国内外使用也较广泛^[4, 42-44]。

用活性炭吸附的方式有静态和动态两种，两者吸附效果均好。在保证金被完全吸附的前提下，应尽量少用活性炭，以减少对于干扰元素吸附的绝对量。

动态吸附时，金是否被完全吸附，取决于活性炭的厚度，试液通过活性炭层的速度，活性炭层的密度。如前两者大体相同，则金被吸附的完全程度就仅决定于活性炭用量的多少。为使活性炭层厚度大体不变，可用固定量的纸浆为基体，加不同量的活性炭，使其得到不同程度的稀释，就可得到不同密度的活性炭。

有人用活性炭加少量纸浆，快速吸附金，一分钟就可吸附完全^[45]。

王耀震等^[46]认为金是以 $[\text{AuCl}_4]^-$ ($\text{pk}=21.3$)被活性炭吸附的，故溶液中应有足够量的 Cl^- ，此时，铅和银呈 $[\text{PbCl}_3]^-$ ($\text{pk}=1.3$)， $[\text{AgCl}_2]^-$ ($\text{pk}=5.57$)而不会形成 PbCl_2 和 AgCl 沉淀，惜活性炭吸附金的机理，至今尚未弄清^[47]。

目前多采用将活性炭于600~700℃灰化，使金解吸。MapkoBa等^[48]则在硫和硫酸存在下，用硝酸处理分离活性炭^[48]。

5. 其它富集方法：

如粗铜、银中金的分离和富集，就可利用金不溶于一般氧化性酸（如硝酸）的性质，而使铜、银等主体元素分离，金富集于残渣中^[49]。

由于湿法劳动条件较干法优越，不需试金设备，便于应用等优点，现在国内外似有用湿法取代干法的趋势。

但湿法碰到的最大问题是取样问题，取样少，易处理，但试样的代表性差；取样多，则对处理造成很大困难。故多年来人们试图甩掉试金炉，用湿法完全代替的想法，终因此问题未能圆满解决而未能实现。

有人提出用“重液沉淀法”，使含贵金属的大量原矿经初步的物理富集后，可定量地将贵金属富集到几克精矿中的设想，是可取的。如能采用人工加重非均匀磁场中的顺磁性重液，估计会收到更好的效果^[50-51]。

此外尚有电解分离和离子浮选等方法。

三、金的测定方法:

(一) 重量法:

金的重量法可分为三类,一为:干法所得合粒,经分金后,称重;二为:利用 $[\text{AuCl}_4]^-$ 易被还原成元素状态而称量。所用还原剂有 SO_2 , 硫酸亚铁铵, 草酸, 氢醌、亚硝酸钠等,而以后者较佳。这些还原剂多在盐酸溶液中还原金。当在碱性溶液中沉淀金时则用过氧化氢或甲醛。如用草酸,则应在 $\text{pH} 1 \sim 2$ 的溶液中进行^[52];三为:用有机沉淀剂,如硫代水杨酸^[53], 硝酸灵^[54], 溴代三甲基苯胺^[55], 2、4、6—三苯氯化恶英鎓^[56], 四氢硼化钠^[57]及沉淀富集中介绍的那些含硫有机试剂等,使 $\text{Au}(\text{III})$ 沉淀并进行重量测定。

前两类方法国内时有采用,而国外则把主要精力放在寻找灵敏的、选择性好的有机沉淀剂上。

重量法的缺点是手续冗繁,分析周期长,故在金的测定中,重要性不大。

(二) 容量法:

容量法是高含量金测定的重要方法,其中又以氧化还原法为主。

1. 基于 $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$ 的反应 ($E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1.42$ 伏)

这类方法的典型代表是氢醌法。由于滴定方式不同,它又分成直接法与返滴定法。前者系于 $\text{pH} 2.0 \sim 2.5$ 的磷酸盐缓冲溶液中,以联苯胺作指示剂,用氢醌直接滴定之;后者则是加入过量的氢醌标液使 Au^{3+} 还原至 Au^0 后,用重铬酸钾反滴定剩余的氢醌^[58]。

氢醌法的优点是干扰元素少,缺点是滴定反应进行缓慢,终点转变迟缓。为克服此弊,或于滴定前,将试液加热至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$,指示剂在滴定至 Au^{3+} 的黄色消失后加入,且控制滴定时间为 $1 \sim 2$ 分钟^[59];或用N—甲基三苯胺—4—磺酸作新氧化—还原指示剂^[60]。

铬酸盐法也属此类^[61]。

但氢醌法、铬酸盐法均未从根本上解决反应速度的问题。为此,有人建议用高铈酸盐法^[42],此法优点是标准溶液稳定,反应速度快、终点变化明显。

2. 基于 $\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$ 的反应 ($E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au}^+ = \sim 1.20$ 伏)

此类方法的典型代表是碘量法,即在微酸性溶液中, Au^{3+} 氧化碘化钾,析出碘,用淀粉作指示剂,以硫代硫酸钠滴定^[39]。其优点是:终点变化敏锐,缺点是干扰元素较多,故滴定时常加入EDTA以消除Cu、Fe、Pb、Bi的干扰,加入硫氰酸钾以消除Pt、Pd的影响^[63]。

除上述方法外,尚有草酸容量法^[64],抗坏血酸容量法等^[65]。

(三) 光度法:

这是国内外测定微量金的主要方法。Beamish^[66—69]等曾作过评述。

光度法可分为以下几种类型:

1. 利用 $[\text{AuBr}_4]^-$ 作光度测定——氢溴酸法^[70-71]

在 $\text{pH} = 2$ 时, $[\text{AuCl}_4]^-$ 与 HBr 反应, 形成橙色的 $[\text{AuBr}_4]^-$, 此络合物最大吸收波长在 380nm , 克分子吸光系数为 4.8×10^3 , 含量在 $2 \sim 40 \text{ p.p.m}$ 范围内遵从比尔定律。

Fe^{3+} 由于也能与 HBr 生成橙色的 $[\text{FeBr}_4]^-$ 而干扰, 但可用 PO_4^{3-} 或 F^- 消除之。但 Ca 、 Ni 、 Cr^{3+} 、 Os 干扰测定, 产生正误差。大量 Cl^- 不利于反应的定量进行, 由于 $\text{Au(III)} - \text{Br}^- - \text{Cl}^-$ 络合物的形成而导致灵敏度降低。

此法优点是操作简便, 但因其灵敏度低, 故仅适于较高含量金的测定。

2. 基于金(Ⅲ)使某些有机试剂氧化的光度测定:

(1) $[\text{AuCl}_4]^-$ 氧化鲁米诺 (luminol) 的化学发光反应^[72-74], 即在 $\text{pH} 12.2$ 时, 鲁米诺被 $[\text{AuCl}_4]^-$ 氧化, 利用此测定金, 方法灵敏度 10^{-2} 微克金(Ⅲ)/毫升。

(2) 金(Ⅲ)将某些碱性染料无色母体(隐色体)氧化成染料而显色, 如孔雀绿或结晶紫隐色体被金氧化成孔雀绿或结晶紫而进行光度测定。

Shahine 等^[78] 提出 Au(III) 将无色的 Kastle-Meyer 试剂(酚酞酮)氧化成红色的酚酞酮, 含量小于 8 微克/毫升时, 服从比尔定律, 此法快速, 精确度也好。

(3) 利用金(Ⅲ)的氧化能力, 将某些有机试剂从还原型氧化至深色的氧化型。如: 双硫脲^[79], 变胺兰^[80], 邻-苯撑二胺^[81] 及表 1 所列试剂等^[82]。

表 1 金(Ⅲ)氧化某些有机试剂测定金的条件

试 剂	测定条件 (pH, 溶剂)	$\lambda_{\text{最大}}$ 及 ϵ	浓度范围	干扰离子	资料
邻-联甲苯胺 <chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccc(N)cc2</chem>	$1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 水	$435, \text{nm}$	$0.02 \sim 0.4$ (ppm)	$\text{Fe(III)}, \text{Ru(III)}$ $\text{V(V)}, \text{W(V)}$ Os(V) $(\text{VII})\text{Cl}_2\text{NO}_2^-$	^[83] ^[84]
N, N' -四甲基-邻-联甲苯胺 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)-c2ccc(N(C)C)cc2</chem>	硫酸酸性 水	$485, \text{nm}$ 5.0×10^4	$0.2 \sim 1.0$ (ppm)	$\text{Ce(IV)}, \text{Mn(VII)}$ $\text{V(V)}, \text{Cr(VI)}$ $\text{Ir(IV)}\text{NO}_2^-$	^[85] ^[87]
硫代米蚩酮 (Thio-Michler's Ketone, 缩写为 TMK) <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=S)N(C)C</chem>	$\text{pH} 3.0 \pm 0.2$ 异戊醇或三辛胺	545 nm 1.5×10^5	$0.5 \sim 2.0$ (ppm)	$\text{Ag(I)}, \text{Hg(I)}$ Pd(I)	^[27] ^[88]

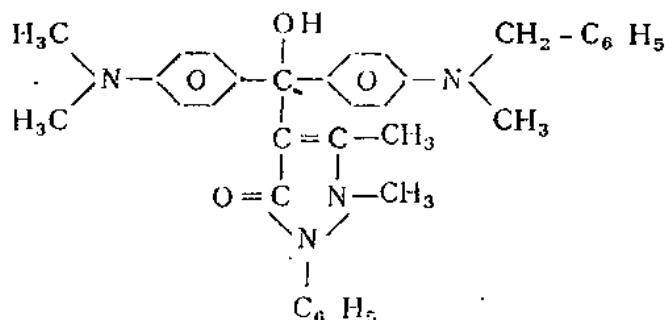
3. 形成有色离子络合物的方法:

$[\text{AuBr}_4]^-$ 与聚乙二醇^(99~102)吡啶—N—氧化物⁽⁹¹⁾, 三—正辛基—氧化磷 (TOPO)⁽⁹²⁾, 二安替比林甲烷 (DAM)⁽⁹³⁾, 试亚铁灵⁽⁹⁴⁾ 等均能形成有色的离子络合物, 而最重要的是 $\text{Au}(\text{I})$ 的卤络阴离子与一般的碱性染料阳离子所形成的三元离子络合物, 用于金的光度测定的常用碱性染料如表 2 所示:

表 2 常用碱性染料光度法测定金的条件

试剂	测定条件	浓度范围	λ_{max} 及 ϵ	干扰离子	资料
孔雀绿	0.3~0.5N HCl 苯、甲苯、醋酸 戊酯等萃取	小 于 30微克/10毫升	630 nm $\epsilon_{\text{甲苯}} 8.9 \times 10^4$	Fe, W, Si, Ti, Hg, Ag, Mo, NO_3^-	[99, 95]
亮 绿	0.05~1.0N HCl 苯萃取	小 于 20微克/10毫升	630 nm $\epsilon_{\text{苯}} 1.07 \times 10^5$	Fe, Se(IV), Ti(IV), Sb(III), Pt(IV), Pd(II), Mo(VI), Sn(IV), Ag(I), Bi(III), Ga(III)及 氧化剂等	[96~98]
结晶紫	0.05 N HCl 苯、甲苯、丙酮 丁酯等萃取	小 于 50微克/10毫升	615 nm $\epsilon_{\text{苯}} 1.06 \times 10^5$	同孔雀绿	[99]
乙基紫	0.15N HCl 苯萃取	小 于 50微克/10毫升	606 nm $\epsilon_{\text{苯}} 7.03 \times 10^4$	Fe(II), Co, Ni(II), Cr(III), Ti, Sb	[100]
罗 丹 明 B	0.5N HCl 苯或异丙醚	小 于 30微克/10毫升	565 nm $\epsilon_{\text{苯}} 9.7 \times 10^4$	Pt, Ti(III), V, Ga, Sb(V), Sn(II), U(VI)	[101]
亚甲兰	2~3N H_2SO_4 , [Cl ⁻] = 0.03M, 氯仿		560 nm	Hg, Sb,	[102]
阿斯特 拉玫红 FG	~ 2 N HCl 苯或苯—乙醚, 苯—丙酮, 苯— 甲乙酮、苯—环 己酮 (2:1) 混合溶剂中		530 nm $\epsilon 5 \times 10^4 \sim 7.2 \times 10^4$	Fe(II), Ti(II), Ga, Sb(III)	[103b]

除上述碱性染料外，还应提到铬吡唑 I (Chrompyrazole I)，它是 Живонискич 合成的安替比林类染料，学名是：4-二甲氨基苯-4'-甲苄氨基苯安替比林甲醇，结构式为：



在 PH 1 ~ 2 时，铬吡唑 I 与 $[\text{AuCl}_4]^-$ 生成之络合物，易为苯、甲苯等非极性溶剂所萃取（试剂本身几乎不被萃取），最大吸收位于 580 nm 处，克分子吸光系数 $(6.8 \pm 0.07) \times 10^4$ 。金量在 0.5 ~ 2.5 微克/毫升时，遵守比尔定律。

此法选择性很高，试样溶解后，一般毋需分离共存离子，即可测定金^[102-104]。

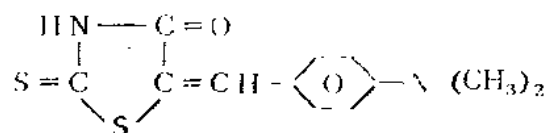
Набуханов 等^[105] 对于 20 种碱性染料和不同萃取剂，萃取—光度法测定金的灵敏度作了比较，认为罗丹明 B—异戊醇，结晶紫——醋酸丁酯，甲基紫——醋酸丁酯的灵敏度最高^[105]。

也有人将碱性染料直接在有机相中，与金的三元离子络合物进行配位体交换，而得到更高的灵敏度。如用苯萃取金——硫氰酸盐——氯化四苯砷络合物后，于苯层中加入丁基罗丹明 B^[107]；或于氯仿萃取 $[\text{AuCl}_4]^-$ —硝酸灵络合物后，于氯仿层加亚甲兰^[108] 进行配位体交换后光度测定，可提高灵敏度和选择性。

4. 形成有色螯合物的方法：

金与许多有机试剂可形成有色螯合物，其中包括 8-巯基喹啉及其 5-溴，5-氯，三溴衍生物^[101-110]；肟腈类化合物（如烟酸肟腈、苯甲酸肟腈^[111] 等）；酰胺类化合物（如硫代水杨酰胺、二硫代丙二酰胺或己内酰胺^[112-114] 等）；偶氮化合物（如 PAN, PAR, TAN, TAR^[115] 等）；胍类化合物（如顺苯基- α -吡啶胍^[116] 2, 2'-联吡啶- α -乙二醛二胍^[117]）；罗丹宁类化合物；此外，抗坏血酸也曾用于 Au 的光度测定。

较常用的是对-二甲氨基苯基罗丹宁 (DMABR) 又叫玫瑰红试剂，其结构如下：

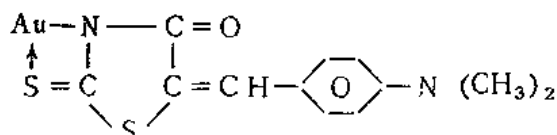


用此试剂测定金，包括直接法和萃取法两种。直接法是，在稀盐酸溶液中，DMABR 与 Au (III) 形成紫红色螯合物，最大吸收位于 562 nm，金量在 0.05 ~ 0.6 ppm 范围内符合

比尔定律, Pd (Ⅰ)、Ag、Fe (Ⅲ) 有干扰。萃取法是: 在 0.12N HCl 溶液中, 以异戊醇萃取 Au (Ⅲ) 与 DMABR 的络合物。有机相中最大吸收位于 515nm, 克分子吸光系数为罗丹明 B 法的 $1/3$, 含量在 0.2~1.4 ppm 内服从比尔定律。萃取溶剂也可用氯仿、四氯化碳、硝基苯^[120]、醋酸异戊酯或氯仿—苯 (3:1) 等。

本法的缺点: 一是 DMABR 在水中溶解度小, 二是反应产物易受 PH、共存电解质浓度的影响, 不够稳定。为克服此弊, Borissova 提出在含 20% (V/V) 乙醇的盐酸介质中显色^[121], 或将 DMABR 溶于吡啶, 应用水吡啶体系显色^[122]。

Borissova^[121] 还对 Au (Ⅲ) 与 DMABR 的反应机理作了研究, 认为系 Au (Ⅲ) 还原至 Au (Ⅰ) 后, 与未变化的试剂反应, 生成:



显然, 这与 Sandell 的看法一致。近年来, 二乙氨基苯叉罗丹宁也曾用于金的测定。Caunhui 等^[123], 应用罗丹宁和硫代罗丹宁的偶氮化合物, 如氯磺酚偶氮罗丹宁 (Sulphochlorophenolazorhodanine) 光度法测定金, 其优点是灵敏度较高, $\epsilon \approx 5.2 \times 10^4$, 显色酸度范围宽—6 N HCl 至 PH 1.5。

此外, Au (Ⅲ) 在 pH 1.5 时与 TAR 反应, 形成可被二甲苯—丁醇 (4:1) 混合溶剂萃取的络合物, 最大吸收在 520 nm, Sandell 灵敏度为 $0.013 \mu\text{g cm}^{-2}$, 能够在 Ag、Pt、Ru、Rh、Ir 和 Ni 存在下测定金^[123a]。

二硫代二安替比林甲烷 [4, 4'-甲撑一双-(1, 5-二甲基-2-苯基吡啶-3-硫酮)], 在 $<12\text{N H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 与 Au (Ⅲ) 形成 4:1 络合物, 最大吸收 370nm, ϵ 值 3.5×10^4 , $0.08 \sim 8 \mu\text{g ml}^{-1}$ 遵守比尔定律, 一般金属离子, 包括 Pb、Zr、Ni、Fe、Al、PtⅡ、SbⅢ、和 RuⅡ 不干扰, 但是 Cu、Te (Ⅵ)、Se (Ⅳ) 和等干扰, 可测定矿石中 100 P Pm 的 Au^[123b]。

5. 利用某些还原剂 Au (Ⅲ) 还原至金溶胶进行光度测定:

这种方法包括氯化亚锡法^[124], 邻氨基苯甲酸等^[125]。但是金溶胶的稳定性与 PH 值, 共存电解质浓度等关系很大, 且灵敏度亦低, 故使用较少。

6. 催化光度法:

有人利用金对铈 (Ⅳ) 氧化汞 (Ⅰ) 的催化反应, 可测定 $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ 微克/毫升的金, 催化反应在 30°C 进行, Ir (Ⅳ)、Pt (Ⅳ), Pd (Ⅱ), Ru (Ⅲ) 及 Ga 有干扰^[126]。

也有利用金对铁 (Ⅲ) 氧化硫脲的催化反应来测定金的。Cu (Ⅱ)、Hg (Ⅱ) 和能氧化硫脲或还原铁 (Ⅲ) 的物质有干扰。

光度法测定金的有机试剂达百余种, 但迄今应用最多的仍是碱性染料。此外, 近年来合成的新显色剂如铬吡啶 I、罗丹宁的某些偶氮化合物等也引起了人们的重视。

(四) 原子吸收法与原子荧光法:

用原子吸收法测定金, 开始于 1964 年, 此后, 由于原子吸收分光光度计的大量生

产, 广泛普及, 原子吸收法又具有简便, 快速, 准确等优点, 使其成为测定金的重要方法^[128-129]。

原子吸收测定金的分析线有 $2428\text{\AA}$ 和 $2676\text{\AA}$ 两者都有大的发射强度, 铁在 $2676\text{\AA}$ 时的干扰比 $2428\text{\AA}$ 小, 但此时金的灵敏度却只有 $2428\text{\AA}$ 的一半, 故多用 $2428\text{\AA}$ ^[4]。而火焰则以贫燃气焰为好, 常用空气——乙炔焰。亦有用空气——丙烷火焰^[130-131]。或空气——丙烷——丁烷焰^[132]的。为消除某些元素的干扰Mallett^[133]采用 N_2O —乙炔焰, 但灵敏度降低。

加入铀, 可除去贵金属之间的干扰^[134]; 铀、钒、作释放剂, 则可消除贱金属的干扰^[135]。

原子吸收法测定金的主要问题, 是灵敏度不高, 为此常采用以下措施以提高测定灵敏度: (1) 增加吸收火焰的长度; (2) 提高雾化效率; (3) 用有机溶剂作燃烧火焰; (4) 最细粒干燥²⁰及溶剂的清除^[131]; (5) 无火焰原子化器, 如用炉焰原子化器可直接测定固体试样中的金, 灵敏度达 $3 \times 10^{-6}\%$ ^[136]。

由于无火焰原子吸收测定金的重现性不如火焰原子吸收, 如石墨棒碳丝原子化器, 测定金的变动系数为 $12 \sim 15\%$, 而火焰法仅为 $2 \sim 4\%$, 故迄今仍以火焰原子吸收法为主。

除上述方法外, 最常用的还是金的“分离与富集”一节中所述的那些方法。其中尤以溶剂萃取最为有效, 这是因为萃取物在火焰中可直接雾化, 操作简便, 如选择适当的萃取剂, 还可改善选择性和灵敏度, 故国内外都广泛采用。

常用的萃取剂有甲基异丁酮, 甲基异丁酮——双硫脲^[19], 醋酸丁酯^[17], 异戊醇^[137]等。近来Баков用二苯基硫脲—醋酸丁酯萃取金, 检出限达到 $2 \times 10^{-5}\%$ ^[128]。

金用二丁基硫选择性萃取入甲苯富集, 并以甲苯——空气焰原子吸收测定金, 灵敏度为 0.1 微克/毫升。如用含 12% 硫化亚砷的石油亚砷作萃取剂, 则灵敏度为 0.005 微克金/毫升^[138]。

如用原子荧光法测定金, 则灵敏度较原子吸收提高 2 个数量级^[139]。

(五) 发射光谱法:

在原子吸收法问世以前, 此法曾广泛采用, 现重要性虽有下降, 但迄今仍有使用。光谱法分为直接光谱法与化学光谱法两种。前者因金在试样中的分布特点是分散而不均匀, 现较少采用。而化学光谱法, 则是用化学方法分离, 富集金后, 再用光谱法测定, 虽然灵敏度, 选择性均可提高。常用的分离、富集方法是: 活性炭吸附^[39], 离子交换、火试金法^[140]等。

光谱法测定金的分析线是 $2676\text{\AA}$, 钴作内标, “全能量”法较理想^[37]。

激发光源, 多数用直流电弧, 也有用交流电弧的^[37]。Jaeger用辉光放电^[141-143]方法显示出良好的准确度和重现性。他还试验用辉光放电源, 直读发射光谱分析精炼的金^[140]。

还有使用电感耦合高频等离子体焰炬(ICP)的, 其原理是和高频感应加热金属试样, 使加热的是流经一根石英管的气体。ICP光源目前在国外被认为是溶液分析上的一个突破, 是颇有希望的激发光源之一, 已用于分析地质样品中的金^[158]。

发射光谱法近年来在光源, 分光仪器及检测系统等方面均有一些重要的进展, 使其又增添了新的活力。

(六) 电化学法,

电化学测定金的方法有极谱法, 库仑法, 安培滴定法, 电泳法等 Beamish 对它们有过述评。

目前应用较多的是以玻碳电极或石墨电极阳极溶出极谱法或安培滴定法。

如文昌河等^[146]用国产的脉冲极谱仪与玻碳电极连用, 以溶出法测定痕量金, 检测下限达0.002克/吨, 如用普通极谱仪, 检测下限为0.01克/吨。但均需先用甲基异丁酮萃取金。当金含量为0.0X~X克/吨时, 平行相对误差不大于20%。

有人用玻碳电极, 溶出法在OH-102型极谱仪测定了 10^{-8} M的金。他们用0.12N HCl-0.034N HNO₃作底液, 预电解电位-0.3V, 扫描电压范围+0.3~+1.0V, 峰电位~+0.87V, 加压速度以0.5V/分为宜。

人们还提出了不少的安培滴定方法, 如用, 2-巯基-4, 6-二羟基-5-(4-甲氧基苄基)噻唑^[147], 联苯胺^[148], 3-羟基-1-对-磺基苯-3-苯三氮烯^[149], α -萘胺或 β -萘胺^[150], 巯蔡剂^[151]半胱氨酸^[152], 红氨酸^[153]等。

还有用两个铂电极($\Delta E = 0.1$ V)的双安培滴定法, 可在1N硫酸中测定 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ M的金^[154]。

(七) 中子活化法,

国外用中子活化法测金的报导, 近年颇多,^[155-157]似因具有特别高的灵敏度(达 2×10^{-12} 克)之故。

它们大多先用中子使试样活化后, 再用火试金, 溶剂萃取、离子交换、沉淀分离等方法分离富集金, 以达到消除干扰, 提高灵敏度之目的。

从研究报导看, 活化后的试样, 多采用亚化学计量法。由于此法需特殊设备, 目前国内应用较少。

参 考 资 料

- [1] 奥通 漫话黄金, 1977
- [2] 北大化学系编 化学元素周期表 1978
- [3] Z. Holzbecher et al, "Handbook of Organic reagents in inorganic analysis" P40 (1978)
- [4] 岑映玲, 云南冶金 3, 46 (1977)
- [5] H. H. Попова и др. Зав. лаб., 10, 1061 (1974)
- [6] S. G. Wall et al, Anal. chim. Acta., 70, 425 (1974)
- [7] S. G. Wall et al, Anal. chim. Acta 69, 439 (1973)
- [8] B. H. Пивко и др., ЖАХ., 10, 2327 (1972)
- [9] G. H. Faye et al, Talanta 19, 3 (1972)
- [10] G. H. Faye et al, Chem. Abstr., 78, 92089x (1973)
- [11] А. П. Кузнецов и др., ЖАХ., 29, 2155 (1974)
- [12] R. V. D. Robert et al, Chem. Abstr. 78, P2104y (1973)
- [13] R. Palmer et al, Chem. Abstr. 75, 56205 K (1971)
- [14] 氏平祐雄 日化 81, 642 (1963)
- [15] N. R. Das et al, Talanta 23, 535 (1976)
- [16] А. С. Бажов ЖАХ 31, 1098 (1977)
- [17] 河北省地质局实验室 河北地质实验 9 (1976)
- [18] А. С. Бажов и др. ЖАХ 32, 65 (1977)

- [19] 李震球 冶金地质研究 1 34 (1977)
- [20] 株洲冶炼厂 铜铅锌冶金分析 1973年, 湖南人民出版社
- [21] V. A. Mikhailov et al, Chem. Abstr., 83. 137666 (1975)
- [22] A. S. Cherkhak et al., Chem. Abstr., 80 17739 (1974)
- [23] 地科院情报所 国外地质科技动态 1. 79 (1975)
- [24] O. Bravo et al., Anal. Chim. Acta., 47. 209 (1969)
- [25] 刘世俭译 理化检验通讯 3, 31 (1976)
- [26] 吴水生等 同上 2, 28 (1976)
- [27] I. Tsukahara, Talanta 24. 633 (1977)
- [28] L. J. Sundberg, Anal. Chem., 47. 2037 (1975)
- [29] 张孙玮 分析化学 2. 406 (1975)
- [30] 河津计明 分析化学(日) 25. 137 (1976)
- [31] K. Roharo, Mikrochim Acta., 4. 653 (1974)
- [32] M. C. Ljaskovoi, Zav. lab., 40. 1084 (1974)
- [33] I. Koji et al, Chem. Abstr., 77. 109295 (1972)
- [34] J. Blouri et al., Chem. Abstr., 77. 126966 h (1973)
- [35] P. Christel, Chem Abstr 78 92064k (1973)
- [36] I. I. Likhoidova Chem Abstr 81. 162897 x (1974)
- [37] 黎新 重冶分析 1. 11 (1977)
- [38] 白银矿冶研究所 矿冶情报 2. 16 (1974)
- [39] 吉林冶金研究所 金银分析资料汇编 1974
- [40] 王耀震等 云南冶金 1期 46 (1978)
- [41] 同上 6期 51 (1977)
- [42] 招远金矿 分析化学 4. 445 (1976)
- [43] 湖南冶金237勘探队 湖南冶金地质 4期 32 (1975)
- [44] A. Ф. Панченко и Др Цветные Металлы 4. 25 (1968)
- [45] 湖北省地质局实验室 湖北地质实验 1期 41 (1976)
- [46] 王耀震等 云南冶金 5 49 (1977)
- [47] R. J. Davidson, Chem. Abstr., 82. 173955 Z (1975)
- [48] H. B. Маркова и др., Zav. lab., 40 938 (1974)
- [49] 朱盈权 恒期中金的高灵敏度快速测定 (1974)
- [50] 南开大学化学系, 在贵金属矿石分析中建立以“重液沉淀”为第一步富集的湿法分析方法的一些设想和初步试验
- [51] 国外地质科技动态 9. 32 (1972)
- [52] 江西有色冶金研究所 铋矿石中铜及其伴生元素的分析 394页, 冶金出版社 (1975)
- [53] S. C. Soundar Rajan et al, J. of the Chem Soc. 52. 147 (1975)
- [54] N. Göncher, Укр. Хим. ж. 36. 1184 (1970)
- [55] W. W. White, Anal. Chem., 44. 1513 (1972)
- [56] C. T. Chadwick, Anal. Chem., 46 1326 (1974)
- [57] T. A. Ostryakova et al, Chem. Abstr., 75. 44502 t (1971)
- [58] 贾齐松等, 金矿分析交流会文集 11 (1965)
- [59] 湖北省第七地质大队 矿石中金铜的湿法分析 3 (1975)
- [60] S. N. Eremenko, Chem. Abstr., 82. 67801 Y (1977)
- [61] 金人英, 贵金属冶金 3—4 61 (1974)
- [62] 黑龙江省地质局实验室, 广东地质实验情报 2. 105 (1976)
- [63] 董振声 金矿分析经验交流会文集 1 (1965)
- [64] S. C. S. Rajan et al, Z. Anal. Chem., 268 208 (1974)
- [65] R. Ripan et al, Chem Abstr., 76 67750 x (1972)
- [66] F. E. Beamish, Anal. Chem., 33. 1059 (1961)
- [67] F. E. Beamish Talanta 12. 743 (1965)
- [68] F. E. Beamish Talanta 13. 1053 (1966)
- [69] 刘加采 重冶分析 1期 61 (1977)
- [70] O. G. Koch, Handbuch der Spurenanalyse 1964
- [71] E. P. Shkrobot et al, Zav. lab. 37. 409 (1971)
- [72] И. М. Луковская и Др, укр. хим. ж., 41. 529 (1977)
- [73] И. М. Луковская и Др, укр. хим. ж., 41. 268 (1975)
- [74] И. М. Луковская и Др, ЖАХ 29 2266 (1974)