

金的分析化学

薛 光 著

内 容 简 介

本书全面系统地论述金的分析化学。全书共分十五章，内容包括：金的地球化学性质和物理化学性质，金矿样的加工、焙烧和分解，金的各种富集与分离方法，金的各种测定方法。本书取材丰富实用，包括了近年来在生产实践中得到实际应用的各种行之有效的方法。

本书可供化学化工、地质勘探和选冶、分析测试等专业技术人员和大专院校相关专业的师生参考。

金的分析化学

薛 光 著

责任编辑：宋兆武

*

宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

通县建新印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：19.125 字数：512 千字

1990年4月第1版第1次印刷 印数：1—2000册

ISBN7-80034-192-5/TQ·004 定价：10.80元

序 言

金是一种微量元素，地壳中金的平均含量仅 $5.0 \times 10^{-7}\%$ ，是贵金属矿产中最低的一个。现今，由于金及其化合物的昂贵性、重要性和应用范围日益扩大，需要量大大增加。因此，对金的分析化学科学研究、金矿的地质科研以及金矿的普查勘探等工作，均具有特殊的重要意义。然而，能够针对这些问题系统介绍这支学科的现状的书籍，可以说实在太少了。迄今为止，国内出版的金的分析化学著作仅有一本从А.И.Бусев和В.М.Иванов著的《Аналитическая Химия Золота》（1973年版）翻译为《金的分析化学》。基于上述原因，出版一本有关近年来在金的分析化学方面获得的重要成就的书籍，是完全必要的。而且从某种意义上来说，编著此书即可弥补这支学科的空白点。

本书比较系统地论述了金的分析化学，内容共分四大部分（共分十五章）：金的地球化学性质和物理化学性质，金试样的分解，金的富集与分离，金的各种测定法。其中，尤以金的富集与分离以及测定方法中的分光光度法（介绍80多种显色剂和40多个应用实例）和原子吸收分光光度法（介绍20多个应用实例及40多种分析对象中金的测定）等部分编写得系统全面而且深入。此外，其他测定方法，如催化光度法、发射光谱法、极谱法、离子选择性电极法、萤光法、中子活化法、化学发光法、X-射线萤光法、反电位法等，作者亦作了概括的论述或介绍。各章后列举了有参考价值的国内外文献资料共计800多篇。

为了便于读者理论与实际结合，本书对有关的富集与分离原理、测定方法的原理、矿样的分解等作了概括介绍。且书中所介

绍的分析方法，大多是近几年在生产实践中得到应用的行之有效的方法。

本书作者薛光同志长期从事金的分析化学基础理论的研究和实际工作，积累了丰富的实践经验和大量的文献资料。本书内容丰富、文字简炼、方法新颖，有独创性和特色。该书的出版将弥补这支学科出书的空白点，对从事化学化工、选冶地质和地质勘探、分析化学等专业的科技人员以及高等院校、中等专业学校的师生有所帮助和启发。

沈乃葵 朱盈权

1986年5月1日

前 言

目前国内有关黄金分析方面的著作甚少。为了适应在全国出现的黄金生产的好形势，满足金矿普查、勘探及选矿、冶炼对金分析的要求，广大黄金生产战线的分析工作者急需一本有关金的分析化学方面的专门著作。

为此，作者依照理论联系实际的原则，着重论述分析与测试的实际技术，编著了这本《金的分析化学》，以期对广大黄金分析工作者有所帮助。

本书在编著过程中，武警黄金指挥部领导给予了热情地关怀和支持，并得到了王明德、慈云祥、刘长松、李玲颖教授，常文保、潘教麦副教授的指导和帮助，以及张肇宏、丁跃炜、宋磊高级工程师的大力支持。全书由中国科技大学沈乃葵教授和朱盈权高级工程师审阅并作序，在此一并致谢。

由于作者水平所限，书中难免存在一些错误和不妥之处，希望读者批评指正。

作 者

1987年2月25日

目 录

第一章 金的地球化学性质和物理化学性质.....	(1)
1.1 金的地球化学性质.....	(1)
1.1.1 金在地壳中的分布.....	(1)
1.1.2 金的地球化学特征.....	(2)
1.1.3 金在岩石中的存在形式.....	(4)
1.1.4 金的主要矿物.....	(6)
1.1.5 金在岩石中的分布.....	(7)
1.1.6 金在各类矿物中的分布.....	(8)
1.1.7 金在自然界水中的分布.....	(12)
1.1.8 金在土壤及风化产物和各种沉积物质中的分布.....	(14)
1.1.9 金在生物有机体中的分布.....	(15)
1.2 金的物理化学性质.....	(16)
1.2.1 金的物理性质.....	(16)
1.2.2 金的化学性质.....	(16)
1.2.3 金的化合物.....	(21)
参考文献	(45)
第二章 金矿样的加工、焙烧和分解.....	(47)
2.1 金矿样的加工.....	(47)
2.1.1 切乔特公式.....	(47)
2.1.2 加工程序.....	(50)
2.1.3 影响金矿样加工的主要因素.....	(53)
2.1.4 区别金矿样品加工难易度的方法.....	(56)
2.1.5 金样加工的注意事项.....	(56)
2.2 分析取样量.....	(57)
2.3 试样的焙烧.....	(59)

2.3.1	试样焙烧的目的	(59)
2.3.2	焙烧温度对测定结果的影响	(60)
2.3.3	不同硫化矿物的焙烧温度	(61)
2.3.4	不同类型试样的焙烧	(62)
2.4	试样的分解	(65)
2.4.1	概述	(65)
2.4.2	干法分解法	(67)
2.4.3	湿法分解法	(75)
2.4.4	封闭式分解法	(82)
2.4.5	氯化分解法	(84)
2.4.6	其他分解方法	(85)
2.4.7	几种特殊矿样类型的分解	(86)
	参考文献	(91)
	第三章 金的富集与分离	(94)
3.1	沉淀富集分离法	(94)
3.1.1	方法原理	(95)
3.1.2	方法评价和应用范围	(96)
3.1.3	发展概况和应用实例	(96)
3.2	活性炭富集分离法	(101)
3.2.1	方法原理	(101)
3.2.2	方法评价和应用范围	(103)
3.2.3	发展概况和应用实例	(103)
3.3	离子交换树脂富集分离法	(112)
3.3.1	方法原理	(112)
3.3.2	方法评价和应用范围	(116)
3.3.3	发展概况和应用实例	(117)
3.4	溶剂萃取富集分离法	(128)
3.4.1	方法原理	(129)
3.4.2	方法评价和应用范围	(131)
3.4.3	发展概况和应用实例	(131)
3.5	聚氨酯泡沫塑料富集分离	(174)
3.5.1	方法原理	(174)

3.5.2	方法评价和应用范围	(178)
3.5.3	应用实例和发展概况	(178)
3.6	萃取色层富集分离	(184)
3.6.1	方法原理	(185)
3.6.2	方法评价和应用范围	(194)
3.6.3	发展概况和应用实例	(195)
3.7	巯基棉富集分离	(212)
3.7.1	方法原理	(212)
3.7.2	方法评价和应用范围	(213)
3.7.3	发展概况和应用实例	(214)
3.8	其他富集分离法	(217)
3.8.1	锌粉置还富集分离法	(217)
3.8.2	试剂滤纸富集分离法	(218)
3.8.3	钨丝电解富集分离法	(219)
3.8.4	原子捕集富集分离法	(220)
3.8.5	铁粉还原富集分离法	(221)
3.8.6	地电化学富集分离法	(221)
	参考文献	(225)
	第四章 重量法	(234)
4.1	火试金富集分离重量法	(234)
4.1.1	方法原理	(234)
4.1.2	方法评价和应用范围	(234)
4.1.3	发展概况和应用实例	(235)
4.2	湿法富集分离重量法	(237)
4.2.1	方法原理	(237)
4.2.2	方法评价和应用范围	(237)
4.2.3	发展概况和应用实例	(238)
	参考文献	(239)
	第五章 容量法	(240)
5.1	方法原理	(240)
5.2	方法评价和应用范围	(240)
5.3	发展概况和应用实例	(241)

5.3.1 碘量法	(241)
5.3.2 氢醌容量法	(247)
5.3.3 硫酸高锰容量法	(254)
5.3.4 重铬酸钾容量法	(256)
5.3.5 氯胺T容量法	(257)
5.3.6 催化容量法	(258)
5.3.7 其他容量法	(259)
参考文献	(263)
第六章 分光光度法	(265)
6.1 方法原理	(265)
6.2 方法评价和应用范围	(266)
6.3 发展概况和应用实例	(267)
6.3.1 三苯甲烷碱性染料光度法	(268)
6.3.2 吖啶类染料光度法	(278)
6.3.3 靛蓝类染料光度法	(285)
6.3.4 含巯基类染料光度法	(288)
6.3.5 若丹宁类染料光度法	(302)
6.3.6 伯胺喹啉光度法	(308)
6.3.7 蔷薇2S阳离子萃取光度法	(309)
6.3.8 苝喹醇萃取光度法	(310)
6.3.9 雅努斯蓝萃取光度法	(311)
6.3.10 4-(4-安替比林偶氮)-5-甲基-2-异丙基酚萃取光度法	(313)
6.3.11 1-萘二硫代羧基四乙胺萃取光度法	(314)
6.3.12 5-对二甲氨基肉桂叉-1-苯基-2-硫代巴比土酸萃取光度法	(314)
6.3.13 玫瑰红2C光度法	(315)
6.3.14 Propionicazine 光度法	(316)
6.3.15 三氟乙基黄酸盐光度法	(317)
6.3.16 维多利亚蓝(B)光度法	(319)
6.3.17 1,2,4,6-四苯基吡啶过氯酸光度法	(320)
6.3.18 2',4',6'-三氯-PTP-T 萃取光度法	(322)

6.3.19	2-羟基-萘醛-4-苯基-3-缩氨基硫脲萃取光度法	(323)
6.3.20	隐色二甲苯蓝 FF 光度法	(324)
6.3.21	三元络合物光度法	(325)
6.3.22	浮选-分光光度法	(341)
6.3.23	载体分光光度法	(347)
6.3.24	全差示分光光度法	(352)
6.3.25	其他分光光度法	(362)
参考文献		(379)
第七章 催化动力学分析法		(387)
7.1	方法原理	(387)
7.2	方法评价和应用范围	(394)
7.3	发展概况和应用实例	(394)
7.3.1	铈-亚汞-硫酸体系催化光度法	(394)
7.3.2	钴-锡-硒体系催化光度法	(397)
7.3.3	甲酸-磷酸-钼酸体系催化光度法	(399)
7.3.4	甲酸-磷酸-钼酸铵体系催化光度法	(400)
7.3.5	过硫酸铵-变胺蓝体系催化光度法	(402)
7.3.6	高碘酸钾-变胺蓝体系催化光度法	(404)
7.3.7	铁氰化钾-EDTA 体系催化动力学离子选择电极法	(405)
7.3.8	其他催化动力学分析法	(411)
参考文献		(411)
第八章 原子吸收分光光度法		(413)
8.1	方法原理	(413)
8.2	方法评价和应用范围	(417)
8.3	发展概况和应用实例	(418)
8.3.1	萃取-原子吸收法	(420)
8.3.2	萃取色层-原子吸收法	(446)
8.3.3	离子交换-原子吸收法	(455)
8.3.4	聚氨酯泡沫塑料吸附-原子吸收法	(462)
8.3.5	巯基棉富集分离-原子吸收法	(473)
8.3.6	其他富集分离-原子吸收法	(481)

参考文献	(489)
第九章 发射光谱分析法	(495)
9.1 方法原理	(495)
9.2 方法评价和应用范围	(497)
9.3 发展概况和应用实例	(498)
9.3.1 以氧化锌为载体的熔珠蒸馏直接光谱法	(502)
9.3.2 氧化锌-结晶碘为载体的熔珠蒸馏直接光谱法	(512)
9.3.3 活性碳吸附-化学光谱法	(513)
9.3.4 甲基异丁酮萃取-化学光谱法	(518)
9.3.5 泡沫塑料富集-化学光谱法	(520)
参考文献	(522)
第十章 极谱分析法	(525)
10.1 方法原理	(525)
10.2 方法评价和应用范围	(527)
10.3 发展概况及应用实例	(527)
10.3.1 泡沫塑料吸附富集分离示波极谱法	(531)
10.3.2 活性碳吸附富集分离阳极溶出法	(533)
10.3.3 甲基异丁酮萃取富集分离阴极溶出催化极谱法	(535)
10.3.4 单扫描示波极谱法	(537)
10.3.5 巯基棉富集分离极谱吸附波测定矿石中微量金	(538)
参考文献	(539)
第十一章 离子选择电极分析法	(541)
11.1 方法原理	(541)
11.2 方法评价和应用范围	(542)
11.3 发展概况和应用实例	(543)
11.3.1 十六烷基吡啶PVC膜金离子选择性电极测定 矿石中的痕量金	(547)
11.3.2 Aliquat 336-S PVC 膜金离子选择性电极测定氰化 物溶液中的金	(549)
11.3.3 $N^{+}_{203}-AuCl_4^-$ PVC膜金离子选择电 极测定金矿浸提贵液中的金	(550)
11.3.4 1.2.4.6 四苯基吡啶高氯酸PVC膜金离子选择电极测定	

合金中的金	(552)
参考文献	(553)
第十二章 化学发光分析法	(554)
12.1 方法原理	(554)
12.2 方法评价和应用范围	(555)
12.3 发展概况和应用实例	(555)
12.3.1 巯基棉富集分离-流动注射液相化学发光法 测定化探样品中的金	(557)
12.3.2 活性碳富集分离-化学发光法测定矿石中的金	(559)
参考文献	(560)
第十三章 萤光光度分析法	(562)
13.1 方法原理	(562)
13.2 方法评价和应用范围	(563)
13.3 发展概况和应用实例	(563)
13.3.1 丁基罗丹明萃取-萤光法	(567)
13.3.2 吡啶橙萃取-萤光法	(568)
13.3.3 PQPP 萃取-萤光法	(569)
参考文献	(571)
第十四章 中子活化分析法	(572)
14.1 方法原理	(572)
14.2 方法评价和应用范围	(574)
14.3 发展概况和应用实例	(574)
14.3.1 中子活化分析法测定金	(579)
14.3.2 中子活化法测定阳极泥中金、银、铋	(580)
参考文献	(582)
第十五章 其他分析方法	(583)
15.1 电位分析法	(583)
15.1.1 直接电位法	(583)
15.1.2 电位滴定法	(585)
15.2 纸色层分析法	(587)
15.2.1 方法原理	(587)

15.2.2 方法评价和应用范围	(588)
15.2.3 应用实例	(588)
15.3 库仑分析法	(591)
15.4 X 射线荧光分析法	(595)
参考文献	(596)

第一章

金的地球化学性质和物理化学性质

1.1 金的地球化学性质^[1~6]

1.1.1 金在地壳中的分布

地壳中分布最多的元素是：O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na。这7种元素的含量约占地壳总成分的99.4%，其余的80多种元素仅占地壳总成分的0.4%左右。金按其在地壳中的分布情况属于微量元素，在地壳中的平均含量为 $5.0 \times 10^{-7}\%$ 。由于金具有高度的化学稳定性，在自然界主要以元素状态分布在岩石层和砂矿中。

金在地壳中的丰度为0.003~0.004PPm，相当于银的1/20，铂的1/13，是贵金属矿产中丰度最低的。金在地球及其各层中的平均含量见表1-1。

表1-1 金在地球及地壳各层中的平均含量

地球各部分	地壳	地幔(上、下)	地核	整个地球
金的丰度ppm	0.004	0.005	2.6	0.008

金矿形成于所有的地质时期(表1-2)，从太古代到新生代，由稳定的地质区到活动带都有金的分布。但从金的储量来看，主

要集中在一些前寒武纪的地质和地台区，约占世界金储量的70%。

表1-2 各地质时期的金储量比

地质时代	储量比(%)
太古代~元古代(前寒武纪)	70
古生代(加里东~海西)	5
中生代(燕山)	15
新生代(喜马拉雅山)	10

1.1.2 金的地球化学特征

金的原子序数是79，在元素周期表中位于第六周期的1B族，其原子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ ，它与同一副族的Cu、Ag元素相同。金原子结构的特点是具有充满的5d电子亚层，它与4f电子产生的屏蔽很微弱，因而在6s电子亚层和原子核之间结合力很强。金的电离能比较大(9.223)，电子的亲合力较强(2.43)，电负性较大(2.40)。这些性质决定了金元素既不易失去电子，也不易获得电子，使其成为惰性元素，这就决定了金在自然界主要呈自然元素(自然金)存在。由于金的不活泼性，在自然界中几乎不受pH的影响，在多种水溶液中的溶解度均较小，使金不容易迁移富集，因而金在岩石矿物中的含量较低。

在自然界金呈三种主要状态产出：

(1) 自然金。

(2) 金与银的固溶体系列矿物。金与银的键性相同，均为金属键。其原子半径($\sim 0.144\text{nm}$)、电子层结构、晶胞单位等

性质均完全近似。在自然界中，两者可以成完全类质同象替换，形成连续的固溶体（混合晶体）系列，形成了一系列 Au-Ag 系列矿物，如银金矿、金银矿等各种 Au、Ag 不同量比的过渡矿物。

(3) 金的碲化物，如碲金矿、碲金银矿、针碲金矿和叶碲金矿等。

上述三种类型的金矿物，是金的主要工业矿物。另外金在硫化矿床中常常与 Cu、Pd、Rh 形成固溶体矿物，如铜金矿、钯金矿、铑金矿等。但这些矿物一般数量较少，通常不具有工业意义。

虽然金通常与下列矿石矿物伴生：辉银矿、毒砂、方铅矿、黄铜矿、辉铜矿、闪锌矿、磁铁矿、黝铜矿、硫锑铅矿、辉砷钴矿、红锑铜矿、辉钼矿、辉锑矿、碲化物、铋矿物等。含金最普遍的废石矿物有：石英、碳酸盐、绿泥石、石墨（包括其他碳质材料）及电气石等。因而金的伴生元素有：硫、银、铜、铅、铁、锌、锑、铋、碲、钼、砷、钴等。

从主要伴生矿物和伴生元素可看出：金与硫化物有密切关系。金通常与黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿伴生，并以固溶体的形式溶解在黄铁矿或其他矿物中。

当金呈离子状态时，则易与碲化合，而不与硫化合，这是由于它们的共价半径和离子半径决定的（表1-3）。从表1-3可见，金与碲的共价半径和离子半径相同（0.137nm），因而金与碲容易结合而形成较稳定的晶格。

金的另一地球化学特性是再生能力强，如在砂金中，常常发现有较大的“狗头金”。这种狗头金并不是原生沉淀的，而是由于金晶体的聚合作用，即金离子或分子浓度扩散、电化学反应和次生作用，使之再生长形成的。1963年6月，在湖南益阳发现的重达2100.8g“狗头金”，是我国解放以来采到的一块最重的、纯度最高的砂金。

表 1-3

元 素	共价半径(nm)	元 素	离子半径(nm)
Te^{2-}	0.137	Au^+	0.137
S^{2-}	0.117	Ag	0.126
S^{2-}	0.103	Cu^+	0.096

1.1.3 金在岩石中的存在形式

金以脉金矿和砂金矿存在于各种类型的岩石中，主要与中酸性和酸性花岗岩有密切关系，偶尔也与碱性、基性和超基性岩有关。当来源于地幔或地壳岩石重熔的含金岩浆从地球深处上升到地壳的过程中，随着物理化学条件的变化，致使岩浆的物理化学性质不断地发生变化，其物质成分随之产生变化。在岩浆的焖化过程中，由于金不具有形成离子键和共价键的性质，也不具有与硅酸盐矿物形成类质同象的条件，所以金通常不参加到造岩矿物中去，也不能形成大量的独立矿物。在中性或酸性岩石中影响金的迁移和沉淀的组分有： H_2S 、 HCl 、 NH_3 、 SO_3 、 H_2O 、 P_2O_5 、 HF 、 LiO_2 、 B_2O_5 等。由于金对 H_2S 、 HCl 、 NH_3 、 SO_3 有较强的亲合力，所以金易于以稳定的氯、硫、氢络阴离子以及碱金属络合物从熔浆中渗透出来的溶液中迁移析出。在岩浆熔离过程中，金易于富集在金属硫化物相中，但一般只作为 Cu 、 Ni 、 Pt 矿床的副产品。大量金的富集主要发生在岩浆期后的“热液阶段”，即富集在岩浆分离出来的热水溶液中。此时岩浆中挥发性组分熔点低，挥发性高，特别能与 Cu 、 Pb 、 Zn 、 Au 、 Ag 等成矿元素组成易溶络合物。在热水溶液中，金能够呈易溶的 $[\text{AuCl}_2]^-$ 、 $[\text{AuCl}]^-$ 、 $[\text{AuS}]^-$ 、 $[\text{AuS}_2]^{2-}$ 、 $[\text{AuO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HAuNO}_3]^{2-}$ 等络合物存在。在迁移过程中，还可以形成溶解度很大的碱属金