

痕量金分析方法选和金矿碎样技术

杨 俊 主编

地质出版社

痕量金分析方法选和 金矿碎样技术

杨 政 主 编

地 质 出版社

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

目前,痕量金的分析方法很多。本书作者优选了几种经大批量样品实际应用证明是成熟可靠的痕量金分析方法;综合分析研究了各实验室的金矿样品加工流程,提出了一套合理、可行、规范化的金矿碎样流程。本书可供各实验室的分析工作者阅读,也可供高校、研究单位的有关人员参考使用。

痕量金分析方法选和金矿碎样技术

杨 政 主 编

责任编辑:王永奉

地质出版社出版发行

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

开本:850×1168¹/₃₂ 印张:1.625 字数:39000

1992年7月北京第一版·1992年7月北京第一次印刷

印数1—1000册 定价:1.50元

ISBN 7-116-00954-X/P·817

前 言

在地质实验工作者的不懈努力下,1979年我国首次试验成功了用化学光谱法分析地质试样中的痕量金。随后,各种测定地质试样中的痕量、超痕量金的分析方法如雨后春笋般地不断涌出,结束了我国过去地质工作以其他指示元素寻找金矿的历史,开辟了采用以金找金的新篇章,促进了我国金矿地质和找矿工作的迅速发展,大大提高了找矿效果,寻找到不少新的金矿床;同时,使我国这项分析技术也处于世界领先水平。目前报导的分析方法很多,实际应用者往往不知所从。因此,我们将经过实践证明是成熟可靠的方法进行了优选,并适当补做了一些试验验证工作(这些方法的检出限,以10g样品计,一般均能达到 0.3×10^{-9} 或能满足地质工作要求);编写成册,供从事这方面实际工作者结合各自情况选用。

金在矿石中一般均呈元素态金存在。元素态金具有延展性极强、硬度低,且可塑性超过稀有金属等特点。因此,在粉碎金矿试样时,金粒并不与脉石同步被粉碎。这就造成制备的试样不均匀,尤其是矿石中赋存的金粒较大时则更为严重,导致金的测定结果不稳定,质量不佳。多年来,我国各地质实验室在这方面进行了不少研究工作,积累了不少好的经验,但尚不能形成一个测定金质量的稳定可靠、统一的样品加工流程。根据地质矿产部科技司的要求,我们汇总了目前各主要实验室金矿试样加工流程,经过综合分析研究,提出了一个可行、实用和规范化的加工流程,以保证金的分析质量。

地质矿产部科技司周金生同志提出开展这两项工作的设想,并在实践中给予多次指导,谨表感谢。

本书第一部分痕量金分析方法选,由杨政、张肇宏、申玉民

编写，第二部分金矿碎样技术，由杨政、张肇宏编写。

由于作者水平所限，错误之处敬请读者指正。

杨 政

目 录

第一部分 痕量金分析方法选	1
一、概述	1
(一) 试样的预处理	2
(二) 试样的分解	4
(三) 金的分离与富集	5
(四) 金的测定方法	6
二、试验验证	8
(一) 湿法除碳、除硫试验	8
(二) 冷浸和封闭分解试样试验	10
(三) 金的分离和富集试验	13
(四) 金的TBP微珠析出比色测定验证	17
三、样品分析方法优选	18
(一) 野外现场痕量金的快速分析方法	18
(二) 实验室内痕量金的分析方法	21
第二部分 金矿碎样技术	37
一、概述	37
二、制样机械	39
三、缩分公式	40
四、金粒度检查和加工难易判断	41
五、金矿样品的加工流程和分析取样量	42
六、对加工的金试样质量的检查	43
七、对存在问题的探讨	44
八、建议	45
参考文献	46

第一部分 痕量金分析方法选

一、概 述

测定地质样品中痕量金，是分析化学领域中的难题之一。在过去相当长的一个时期里，由于我国对痕量金的测试方法没有解决，在开展金矿地质工作中，只能依靠测定与金伴生的锑、砷、铅、银等元素、提供间接找矿信息。效率低，成本高，找矿效果差，严重影响了我国金矿地质工作的发展。

随着地球化学勘查工作的深入开展、基础地质的深入研究、金矿床成矿规律的深入探索。以及寻找金的矿源层等方面工作的进展，特别是自1978年地质矿产部在全国大规模地开展1:20万区域化探扫面工作以后，迫切要求对痕量金的测试技术取得突破。为此，广大科技工作者进行了攻关研究。70年代末80年代初，地质部门率先研究成功了用化学光谱法测定地质样品中痕量金^[2]，从而结束了我国单纯依靠间接元素寻找金矿的历史，开辟了以金找金的新阶段。

近几年来，痕量金的测定技术不断有新的进展，如化学光谱法测定超痕量金^[6]，催化分光光度法测定痕量金^[13]等。“六五”期间，地质矿产部引进了一批石墨炉原子吸收分光光度计；随后，研究成功不少好的测定痕量金的分析方法。火焰原子吸收法也在改进雾化器、缩小试样溶液体积等综合措施下能测定出纳克级的痕量金^[3]。分光光度法由于采用了高灵敏度的显色剂，如硫代米蚩酮及其衍生物等，并在分析技巧方面加以改进和加入第二配位体等，使其检出限也降低到纳克级^①。采用微珠析出的办

① 地质矿产部，金银的测试方法汇编，1985。

法，巧妙地将比色法中的有机萃取相高度地集中，大大降低了检出限，从而达到对化探样品测定金的要求^{①②}。最近，根据催化分光光度法中的动力学反应，研究出一种催化滴定法^③，也成功地应用于痕量金的测定中。总之，我国分析化学工作者已研究出了一套适用于地质样品中不同浓度范围的金测定技术。这一套技术促进了我国近几年金矿找矿和金矿地质工作的迅速发展，有效地提高了找矿效果，达到了国际领先水平。

目前，报道的金分析方法很多，其检出限也各不相同。为了集中各种测试方法的优点，笔者从实用出发，适当补作了一些条件试验，然后选择出适合室内和野外分析的最佳组合方案，其检出限一般均能达到 0.3×10^{-9} （按 10 g 取样量计）的要求。这套测试方法具有以下特点：

1. 流程简单，容易掌握，适合于大批量检测工作要求。

2. 成本低，效率高，设备不复杂，便于推广和普及。

3. 包括不同分析原理的测试方法，其方法检出限、准确度及精密度均可达到或优于地质矿产部有关规范的要求。其中，有些方法设备简单，分析速度快，适于野外现场快速分析，这些方法的特点是：（1）无污染操作。从溶矿、灰化到显色测定，均不需要专门的排风设备，不用有机试剂萃取。（2）在没有电源情况下，可用煤气炉等加热进行测试。（3）目视系列颜色稳定，色调正常。

由于时间短，不可能汇总全部优秀的痕量金测试方法进行优选试验。对优选分析方案中提出的样品的除碳除硫、样品的分解、金的分离富集、金的测定等，读者可根据仪器设备情况、技术力量，以及对金的测试精确度及检出限要求等具体情况，采用不同的组合形式，以满足地质找矿的需要^④。

（一）试样的预处理

① 盛绍基等，痕量金的微珠析出比色法研究报告，1987。

② 梁永庆，吴桂流，硫化米蚰酮水相——析相法比色测定化探试样中的金。

③ 杨政，河北地质情报，1，43，1985。

收到地质样品后，一般都要进行粉碎加工，制成分析试样，然后取部分分析试样进行预处理。

1. 样品的粉碎和分析取样量

由于金在地质样品中一般均以单体元素状态形成存在，金又具有比重大、延展性强等特性，因此，在粉碎样品时，它不易被粉碎，使试样中金不能均匀地分布。这种不均匀性又与样品中赋存的金粒大小有关。对含较粗金粒的样品，如制备成一个很均匀，并具有代表性的分析试样，目前尚是一个难题。因此，为使测定结果正确，对样品粉碎过程应有较合理的严格规定，同时也应考虑样品分析的取样量。愈不均匀的试样，取样量应愈大。对痕量金的测定，也同样存在此问题，但一般不均匀的样品只是极少数。金的比重大，成单体金属存在。有人计算过，在痕量金测定中，金被粉碎到325目(0.044mm)，以10g取样计，若含有1粒这样粒度的金，则含量约为 80×10^{-9} 。根据此推断，化探样品中的金，大多数是以吸附状态而较均匀地存在。所以，目前我们常采用的10—20g分析取样量基本能达到地质分析要求，并已取得了好的地质效果。但这并不表示这一问题已得到解决。相反，还需要在今后工作中加强这方面的研究。基于上述原因，我们认为，目前的分析检出限达到 0.3×10^{-7} 左右可基本满足地质要求。如再进一步研究降低方法的检出限，除了空白较难解决外，对固体地质样品，不解决制备试样的均匀性问题，则意义不是太大。

2. 分析试样的预处理——除碳、硫、砷

采用湿法酸分解试样，若样品中含有碳(活性炭、腐植质碳和石墨碳等)，不预先除去，则会使结果偏低。这是因为炭能吸附金所致。除去的方法，常采用600—650℃焙烧法，但在这一温度是很难将石墨碳除去的。近年研究的湿法除碳也是一个很好的方法，其消除石墨碳的效果远优于焙烧法应推广应用。同焙烧法一样，湿法除碳的同时也能将试样中的硫、砷等干扰元素同时除去。

(二) 试样的分解

目前，常用的分解试样中金的方法有干法和湿法两大类。

1. 干法分解

干法分解也称火法试金，常用的有铅试金法和锑试金法。前者常用于较高含量的常量金分析，用于痕量金的测定时，因使用的铅试剂中一般均含一定量的金，因此需反复地提纯试剂，这一手续很繁琐，但这一方法仍是一个非常好的方法。因此，我们建议在对林样定值和进行仲裁分析时使用此法。锑试金用于痕量金的测定则是一非常合适的方法，因为其采用的试剂较易提纯。火试金方法的优点是其分解试样完全，金的测定结果是全部金的含量，同时，又将焙烧预处理试样和后面的分离富集都集中在一步进行，所以锑试金仍不失为一较优秀的痕量金测定方法。

2. 湿法分解

湿法分解又可分为热溶解和冷浸取两类。热溶解最常用的溶剂为王水，在应用时应根据试样性质的不同而分别采用直接加入王水、先加盐酸后再加硝酸（含铁高试样）、先加硝酸后再加盐酸（含硫高试样）等不同次序，以提高分解试样能力。也有采用以食盐代替盐酸而分解试样^[9]，或用盐酸和过氧化氢等氧化剂为混合溶剂分解试样。有人做过王水用量的试验，认为10g取样量加入1+1王水40—60mL已能使试样分解完全^①。采用冷浸取分解试样中的金也有多种方法，此法尤其适用于野外现场测定。

常用的湿法只能分解试样中可被酸分解的金，而被硅包裹的金则较难将其完全分解。所以，一般湿法分解的仅为酸可溶金，而不是金的全量。虽然酸不溶金所占比例一般不大，不影响地质评价，但对精确分析或特殊样品则应进行校正测定工作。当然，采用火试金法代替也可，但精确分析时，应考虑熔渣中残留金和灰吹损失金的校正。

● 刘洪林，溶解金矿样品王水用量的研究，地矿部黄金测试情报会议资料，1987。

(三) 金的分离与富集

金的分离富集方法很多，目前还在不断研究出新的方法，现仅作一简单介绍。

1. 火试金法

火试金法基本都是将试样与熔剂在高温下进行熔融，由于存在大量的还原剂将加入的金属试剂还原为金属状态，被还原的金属同金有较强的亲和性能，而将熔融体中的金捕集在一起形成合金，此合金的密度较大，沉积在底部，同上层较轻的熔融矿渣分离。合金粒常称为扣，在常用的铅试金或锑试金法中都采用灰吹的方法，即在一定的高温条件下将铅或锑氧化除去，最后只留下金与其他贵金属（主要是银）的合粒，再采用化学法将银等贵金属除去而留下金，从而实现了金的分离与富集。火试金法的优点是将试样的预处理、分解、分离富集三步集中为一步进行，而且是全金量。本法分解试样完全，可以取较大的试样量，但在操作中首先要根据不同类型的试样采用不同的熔剂配料，以达到熔融体的流动性好，捕收金完全，扣重量正常等，才能使金分离富集完全。灰吹时，为避免金的损失，常加入一定量的银作保护，同时也有采用“留铅法”等（即不将铅等完全除尽）来减小金的损失。总之，这一方法虽然是较优的，也需在操作时掌握好各步的关键，才能取得良好的结果。

2. 活性炭吸附法

早在1935年，Кропачев就已提出活性炭富集金。过去，我们一般是采用静态吸附法富集分离金，自1974年，山东招远金矿的分析工作者设计的动态吸附法实验成功，由于将过滤除去酸不溶残渣和吸附富集分离在一步操作中进行，方便易行，该方法现已成为分离富集金的最主要方法之一。使用时，要注意活性炭的质量，并要加入一定量的滤纸浆。滤纸浆需用酸浸泡再经洗净后使用，以降低其灰分和除去杂质。

3. 泡沫塑料吸附法

1970年，Bowen已观察到泡沫塑料对金等元素的吸附，1976

年，我国冶金部湖北勘查局 604 地质队等的分析人员将此富集分离技术引入金的测定中。泡塑具有良好的热稳定性和化学惰性，操作手续简便，易于掌握，并可用一定溶剂将金溶解洗脱，所以该法迅速获得推广，也是目前主要富集分离金的方法之一。一般常采用静态吸附，而动态吸附引入的杂质，尤其是硅等可能较少，因此，可在这方面加强试验以取得更多的应用效果。另外，要注意选用质量较好的泡塑，在使用新产品时，最好先做条件试验。静态吸附也有采用二次吸附，这样则会使金吸附更完全。

4. 有机溶剂萃取法

有机溶剂萃取法分离富集金多用于原子吸收和分光光度法。用有机相直接进行测定，不但分离富集了金，消除了干扰，而且还可降低检出限。目前常用的有机溶剂有甲基异丁基甲酮、醋酸丁酯、异戊醇等含氧的中性萃取剂。碱性萃取剂中高分子叔胺和季胺盐也有不少应用报导。总之，萃取溶剂很多，并不断有新的报导。但一般有机溶剂均有不受欢迎的气味，所以它在其他分析方法中应用较少。目前，该法仍不失为主要方法之一。

5. 其他分离富集金方法

棉纤维吸附法，即巯基棉吸附法和黄原酯棉吸附法^[3]等，是将金以还原剂还原至元素状态，预先加入的碲或硒也同时被还原为元素状态，碲或硒和金共沉淀下来，从而实现金的分离富集。这种共沉淀法过去也常使用。采用树脂，如 717 强碱性阴离子交换树脂或巯基树脂^[1]等也能将金分离富集。以聚四氟乙烯、硅球等为载体，用磷酸三丁酯等反相萃取色谱法分离富集金也有不少报导，其应用效果也很好。另外，采用电解等方法分离富集金的方法也有报导。

具体采用哪一种方法合适，应根据选用的测定方法和各单位的具体条件而定，要在保证质量的前提下选用最简便易行、成本低廉、污染小的方法。

(四) 金的测定方法

1. 常量金的测定方法

一般所谓“常量金”是指金的含量在 0.01×10^{-6} (0.01 g/t) 以上的试样。为使读者对金的测定有一整体了解, 故对常量金的测定作一简介, 以便在痕量金测定时, 偶遇常量金含量的试样进行测定时选用。

(1) 重量法

铅试金的铅扣, 经灰吹后金银合粒用稀硝酸溶解银除去后, 剩下的金粒用称重的重量法进行测定, 此为高含量金的经典可靠分析方法。

(2) 滴定法

将金分离富集后, 再用王水溶解, 并除去多余酸, 制备成三价金溶液, 调节适当酸度, 目前多采用氢醌或碘量滴定法进行测定, 现仍为常用方法, 尤其适合地质队实验室。

(3) 原子吸收分光光度法

一般都采用火焰法, 目前常用的可分为两类: 一类是用有机溶剂萃取分离后, 用有机相直接测定; 另一类是用泡塑分离富集后, 用硫脲等试剂将金解脱, 在解脱的水相溶液中测定。原子吸收法简便快速、经济可靠, 有仪器者可作为主要方法之一。

(4) 分光光度法

已经研究可用的显色剂很多, 常用的仍为硫代米蚰酮和三苯甲烷类的孔雀绿、结晶紫等染料。一般都要经萃取在有机相中显色, 这是不足, 但对普查样, 尤其在野外, 仍为简便可靠方法。

2. 痕量金的测定方法

目前, 痕量金的测试任务主要来自化探和区调的试样, 供圈定异常区和寻找金矿体服务。选择一个准确、快速、简便的分析痕量金方法是搞好这项工作的关键。目前方法很多, 研究工作也进展较快, 出现了不少新的分析方法。但经大批量实际工作考验的尚不多, 本材料就是将已经过大量样品实际考验的方法选编成册。

目前, 痕量金的检出限要求是 0.3×10^{-9} , 再高的要求对固体地质样品的意义已不太大。目前一般的分离富集以及测定过程中所引入的空白值约为 0.1×10^{-7} 左右, 只有在真正降低了空白

值后,降低方法检出限才有实际意义。对一个已圈定的较大异常区,为缩小靶区而进行的测试,此时金的含量一般较高,均在 $\times \cdot 10^{-9}$ 以上,其检出限要求则应根据其新的实际情况而重新确定,但该分析方法检测结果的报出率应大于80%以上,以满足地质工作的要求。否则就会因方法的检出限太高,而使分析结果误差太大,掩盖了异常的圈定。

二、试验验证

(一) 湿法除碳、除硫试验

1. 硫酸等混合酸除碳、除硫

主要试剂

硫酸,高氯酸,硝酸。

混合酸:硫酸+高氯酸+硝酸为8+2+0.4。

实验方法

称取10g试样于400mL烧杯中,加入10mL混合酸,调成糊状(注意不要粘在烧杯壁上),于电热板上加热至冒白烟30min。稍冷,加1+1王水40—50mL,微热溶解50min,以活性炭吸附富集金。

条件试验

(1) 除碳、硫试验:取标样10g(20g/t)若干份,加入不同量的活性炭、硫(以闪锌矿加入)、石墨,用实验方法操作测得金,结果见表1。从表中可以看出:10mL混合酸处理,可消除200mg以下活性炭、800mg以下的硫及20mg以下石墨的影响。

(2) 15mL混合酸试验:若采用15mL混合酸除碳,可消除500mg活性炭的影响,结果见表2。

(3) 国家一级金标准物质中除碳、硫试验:以桂林地质研究院研制的国家一级金标准物质进行试验,GBW 07203—07206四个标样中的碳等成分含量见表3。直接取试样10g,以王水溶

表 1 除碳、硫试验结果(Au20g/t)

加入活性炭量(mg)	100	200	300	400	500
测得金(g/t)	19.8	19.6	18.6	18.7	17.8
加入硫量(mg)	200	400	600	800	1000
测得金(g/t)	19.7	19.1	19.6	19.8	18.2
加入石墨量(mg)	10	20	50	100	200
测得金(g/t)	19.6	19.6	18.2	17.5	16.6

表 2 15mL混合酸除碳试验结果(Au20g/t)

加入活性炭量(mg)	300	400	500
测得金(g/t)	19.1	19.5	19.9

表 3 金标样成分

含量% 元素	样号	GBW-07203	GBW-07204	GBW-07205	GBW-07206
As		0.7	0.7	2.6	3.0
S		1.0	0.8	2.3	2.1
CO ₂		1.8	1.0	4.0	5.3
有机碳		0.2	0.3	0.3	0.3
石 墨		0.05	0.05	0.07	0.05

矿和用实验方法除碳、硫的对照试验,见表4。从表中看出:用10mL混合酸湿法处理可消除上述含量范围内的碳、硫、砷的影响。

表 4 金标样除碳、硫对照试验

	07203	07204	07205	07206
推 荐 值 (g/t)	3.59 ± 0.1	7.16 ± 0.14	14.0 ± 0.2	19.1 ± 0.2
本法处理结果 (g/t)	3.50; 3.50	7.20; 7.20	13.8; 13.7	19.0; 20.1
直接王水结果 (g/t)	1.92	3.14	10.0	12.1

2. 氯酸钾法除碳、除硫

采用 KClO_3 、 HNO_3 溶液为氧化剂，在溶样过程中同时除碳、硫，并也可除砷。试样经此处理已基本分解，再补加适量的 HCl 则可使试样进一步分解完全，手续简便，可取代现常用的先焙烧再分解试样的方法^[10]。此法可除去非晶质碳（活性炭、腐殖质碳），对含晶质石墨的试样则效果较差，但仍优于通常在 650°C 左右的焙烧氧化法。本方法可适用于各种含碳质、硫、砷试样中金的测定。

实 验 手 续

称取试样 10 g 于 400 ml 烧杯中，加入 1.5 g KClO_3 、10 mL 水，摇匀，缓慢注入 20 ml HNO_3 ，搅匀，加盖表皿，放在电热板上加热，保持溶液微沸状态 60 min，取下稍冷，加入 1 + 1 HCl 30 mL，继续加热微沸 60 min，取下用水稀释至 300 mL，搅匀，静置澄清，用活性炭或泡塑等常规方法富集金，并进行测定。

(二) 冷浸和封闭分解试样试验

主要试剂和仪器

硫脲混合溶液：80 g 硫脲加水 700 mL，搅拌下加高氯酸 250 mL，搅溶后加过氧化氢 10 mL。现用现配^[11]。

洗涤液：约含 20 g/L 硫脲，5% 盐酸，0.2% 过氧化氢。

聚碳酸酯溶样瓶：150 mL。

实 验 方 法

(1) 冷浸分解试样: 我们试图优选出适合于地质样品经灼烧后, 冷浸出金的溶剂。为此, 试验了 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{KClO}_3$, Br 水- HCl , HBr -饱和 Br_2 水, $\text{HCl}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KMnO}_4$, $\text{HCl}-\text{KBr}$ 及 1 + 1 王水等溶剂, 冷浸后用泡塑富集金。采用硫脲-高氯酸-过氧化氢-氟化物冷浸可以达到浸出目的。方法如下: 取样 10 g, 灼烧除碳和硫后, 转入烧杯中, 加 NH_4HF_2 1.5 g, 硫脲混合溶剂 25 mL, 搅拌, 放置过夜 (中途搅拌 2 次)。以活性炭吸附柱动态吸附, 以洗涤液洗烧杯 2—3 次, 漏斗 2—3 次。取下漏斗, 以 1% NH_4HF_2 、2% HCl 及水 (都是热的) 各洗 2—3 次。将纸饼置于瓷坩埚中, 灰化后测定。结果见表 5。实验表明样品灼烧后用本法冷浸是可行的。另外, 采用 1 + 1 王水

表 5 硫脲-高氯酸冷浸金标样试验

结果 (10 ⁻⁹) 方法	样号	GAu-1	GAu-2	GAu-3	GAu-4	GAu-5	GAu-6	GAu-7
冷浸分解		14;14	0.8;0.7	5.9;5.8	38;35	2.9;3.5	28;25	85;90
推荐值		13	0.8	6.2	36	3.3	25	87

冷浸也可以达到浸出目的。方法如下: 取样 10 g, 灼烧后, 加 1 + 1 王水 25 mL, 摇匀, 放置过夜 (中间摇动两次), 加水至 80 mL, 用活性炭动态吸附或泡塑富集金。结果见表 6。

(2) 封闭分解试样^[4]: 采用 1 + 1 王水热溶。特点是速度快, 溶解完全。但用酸量大, 不经济; 又在烧杯中反应, 逸出的 NO_2 和酸气污染环境。

如果在封闭系统中用聚碳酸酯溶矿瓶水浴溶矿, 可以达到溶矿快, 用酸少, 不污染环境等目的。目前是有效的热溶方法。操作方法如下: 取样 10 g, 灼烧后, 移入 150 mL 聚碳酸酯溶样瓶中, 加 1 + 1 王水 20—25 mL, 盖紧盖子, 于沸水浴上加热 45—