

金银分析资料汇编

吉林省冶金研究所技术情报室

一九七四年十月

毛主席语录

坚持政治挂帅，加强党的领导，大搞群众运动，
实行两参一改三结合，大搞技术革新和技术革命。

开发矿业。

世界一切事物中，人是第一个可宝贵的。在共
产党领导下，只要有了人，什么人间奇迹也可以造
出来。



目 录

测定微量金的硫代米蚰萃取比色法	1
金的测定——活性炭吸附氢醌滴定法	9
硒共沉淀湿法连测矿石中微量金、铂、钯	13
离子交换树脂分离测定金的试验报告	23
矿石中金的测定（活性炭吸附碘量法）	29
金银快速湿法分析	37
金的化探分析方法	41
金矿石中金的分析	48
银铋中银的测定	55
二硫脲目视比色法测定矿石中银	57
银的测定——二硫脲比色滴定法	67
原子吸收分光光度法测定矿石中银	70
原子吸收光谱法测定银	77
化学光谱同时测定矿石中的金、铂、钯	83

测定微量金的硫代米蚰酮萃取比色法

物探研究所化学分析组

近年来在地球化学探矿工作中，要求制定微量金的快速分析方法甚为迫切。金是在金矿床地球化学普查中最直接可靠的指标，而在过去工作中却多采用间接的指示元素，如铜、铅、锌、砷、锑、钴、钼等，这是由于缺少适当的分析方法可供利用之故。

过去应用测定微量金的化学比色方法中大都是以三苯基甲烷的氨基衍生物如乙基紫，罗丹明B及灿烂绿等作为试剂。而且已制定用灿烂绿测金的地球化学方法[1]。但这类试剂测定的空白值高，且很不稳定，灵敏度也不高。参考资料[2]对硫代米蚰酮与金的显色反应作了详细研究，指出它是已有显色剂中对金最灵敏的试剂，干扰也最少。

1965年冶金工业部地质研究所制定了硫代米蚰酮测定金的地球化学分析方法[3]较简单快速，称样量1~2克，灵敏度为0.03微克/克。我们根据他们的方法增加了萃取分离步骤，将金以氯化物形式预先萃取到有机液中，以与其它金属分离后，再加入硫代米蚰酮显色，如此则可保持显色后颜色稳定、正常，并将灵敏度提高到0.01微克/克。我们认为此法可以在缺乏光谱分析设备，或光谱分析资料不及时地区试用。此法是否可以满足当前化探工作之要求，尚有待野外生产工作之进一步考验。

分析方法

(一)、试剂配制:

1. $\text{pH} 3.8$ 缓冲溶液: 将 200 毫升冰醋酸加 200 毫升水及 15 毫升氨水混合。并用 pH 试纸检验。

2. 混合掩蔽剂: (分析纯)

柠檬酸: 40% JK 溶液。

六次甲基四胺: 30% 水溶液。

乙二胺四乙酸: 10% JK 溶液。

以上三种试剂可按等体积混合后加入。

3. 王水: 1:2, 将 3 份盐酸, 1 份硝酸和 8 份水混合 (必须新鲜配制)。

4. 硫代米蚩酮 (TMK): 0.01% 无水乙醇溶液 (水浴上加热溶解), 贮藏暗处可保存 1~2 周。

5. 硫代米蚩酮 (TMK): 0.002% 无水乙醇溶液 (用 0.01% 浓度的溶液稀释制备), 临时配制只供当日使用。

6. 标准金溶液:

(1). 1 毫克/毫升 (蓄存液): 称取纯金箔 100 毫克溶解于 10 毫升王水中, 加 15% 氯化钾 3 滴蒸发近于干 (如果金没有溶解完全, 则需继续加王水直至金完全溶解), 加入 5 毫升浓盐酸, 再蒸发近于干, 用 2N 盐酸稀释至 100 毫升容量瓶中。

(2). 10 微克/毫升: 用 1 毫克/毫升标准溶液以 3% 盐酸稀释成 10 微克/毫升, 然后用后者再稀释制备 1 微克/毫升, 0.1 微克/毫升的工作液。(1 微克以下的工作液每两天配制一次。)

7. 稀盐酸: 3% 水溶液。

8. 硫代米蚩酮的制取:

本方法用硫代米蚩酮(学名 4,4-双[二甲胺]二苯甲硫酮)是按参考资料[4]自己合成的。北京化学试剂公司最近已有产品出售。

(二) 分析步骤:

1. 称取 5 克样品于磁坩埚中 (25~30 毫升), 置于高温炉中 (600~700°C) 灼烧 60 分钟取出冷却。

2. 将样品转入 50 毫升小烧杯中, 加入 1:2 王水 (新鲜配制) 30 毫升, 搅拌后在沸水浴上加热蒸干。

3. 向小烧杯中加入 3% 盐酸 25 毫升, 搅匀, 在沸水浴上热 1~2 分钟取出, 放置过夜澄清。

4. 取出 15 毫升清液于 50 毫升分液漏斗中, 加入 1.5 毫升异戊醇, 猛摇 200 次静置分层。

5. 弃去水液, 在有机液中加入 3% 盐酸 5 毫升 (不能过多) 摇动 20 次静置分层 (不要多摇)。

6. 弃去水液, 将有机液放入 15 或 25 毫升比色管中, 加入 3 毫升混合掩蔽剂和 2 毫升缓冲液及 0.002% 硫代米蚩酮溶液 0.3 毫升, 猛摇 100 次进行比色。

结果计算如下式:

$$\text{金含量 (微克/克)} = \frac{S \times V_1}{W \times V}$$

式中 S 系与标准对比测得含量 (微克);

V_1 为试液总体积 (毫升);

V 系测定分取溶液体积 (毫升);

W 为样品重量 (克)。

(三) 标准系列的配制:

~ 4 ~

配制标准系列应与测定样品溶液同时进行。

1. 向 50 毫升分液漏斗中加入 3% 盐酸 15 毫升, 分别加入含有 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2 微克标准金溶液。

2. 向分液漏斗中加入 1.5 毫升异戊醇, 猛摇 200 次静置分层。

3. 弃去水液, 在有机液中加入 3% 盐酸 5 毫升 (不能过多) 摇动 20 次静置分层 (不要多摇)。

4. 弃去水液, 将有机液放入 15 或 25 毫升比色管中, 加入 3 毫升混合掩蔽剂和 2 毫升缓冲液及 0.002% 硫代米蚩酮溶液 0.3 毫升, 猛摇 100 次分层后即可使用。

实验结果及讨论

(一)、显色条件:

1. 显色剂影响:

硫代米蚩酮的浓度对测定有影响, 金含量在 2 微克以下时用量以 0.002% 的溶液 0.25 到 0.5 毫升之间为适宜。浓度再低色阶不稳定, 系列不清楚, 高于 0.5 毫升, 测定灵敏度降低为 0.07 微克。金量高于 2 微克时需相应增加显色剂用量。

2. pH 对显色的影响:

硫代米蚩酮在高酸度中易为空气或微量氧氧化成绿色氧化产物。金与硫代米蚩酮显色反应在 pH 2.5 ~ 3 最灵敏, 但在 pH 3 以下加入混合掩蔽剂后, 乙二胺四乙酸易成白色沉淀析出, 使测定不便, 因此我们选用 pH 3.6。

3. 混合掩蔽剂用量:

混合液用量一般在 3.5 毫升以内无影响, 4 毫升以上由

于乙二胺四乙酸及柠檬酸的作用，金有偏低现象。

4. 有色络合物稳定：

硫代米蚩酮与金的显色反应在异戊醇中呈红色。不经分离直接显色萃取的颜色稳定性较差，一小时后即退色。预先用异戊醇萃取分离出金再显色，在室温下颜色在3小时内无变化，7小时内有微小变化。因此能满足成批分析的要求。

(二)、金的萃取分离：

参考资料[2]指出用异戊醇萃取时，与硫代米蚩酮有显色反应的金属离子除金外仅有钼(IV)、汞(II)、银和铜(I)，且银的干扰可用氟离子部分掩蔽。据冶金部地质研究所资料指出：汞大于50微克，银大于10微克，金的结果偏高；大量铁、铝存在结果偏低。考虑到测定时称样量大，样品组分变化大，所以用硫代米蚩酮测定时将金预先分离富集一次仍是必要的。

经实验证明，我们选用异戊醇作溶剂将金以氯化物形式萃取分离比醋酸乙酯及乙醚合适。然后不经反萃取直接在异戊醇中进行显色测定。方法简单，低含量金测定结果也较稳定。

1、萃取酸度：萃取时合适的盐酸浓度为2.5%到10%。低于2%时金萃取率低。在20~30%盐酸中萃取时，硫代米蚩酮显色不正常，异戊醇在溶解度增大，且铁及其它干扰离子也被萃取，所以本文选用3%盐酸中萃取。

2、两液相体积比：异戊醇于水相中的溶解量与水相体积成正比。为保持显色后有机相体积适中且恒定，萃取时两液相体积比必须适当。适宜之比是在3%盐酸水相15毫升，异戊醇1.5毫升，水相超过20毫升，异戊醇应为2毫升。

3、洗涤：异戊醇萃取分离后虽与大部分干扰元素分离，但在分析样品时，发现有机相中有时呈现黄色，显色后易出现色调不正。因此需用3%盐酸洗一次。但洗涤用3%盐酸量及

~6~

摇动次数均不能多，否则结果偏低。

(三)、干扰:

采用异戊醇萃取分离及加入掩蔽剂，可有效地消除样品中各种金属离子对测定的干扰。银高出20微克，铜高出150毫克，锰高出10毫克，汞高出70微克，钨高出200微克时与硫代米唑酮有不同的显色反应，使结果偏高；而铝高出448毫克，砷高出300微克，铁高出0.65克时使结果偏低。但是用本方法测定各种成分样品中的金时，一般不会出现超过允许量的干扰离子存在。

(四) 样品分析结果

1、王水浓度：比较了不同浓度王水溶解样品的情况，结果1:2的最佳。王水浓度愈大则蒸干慢且显色时颜色不正。王水过稀则溶解不完全结果偏低。对于5克样品用30毫升1:2王水较适当。

2、金的回收试验：在几个金含量低的样品中，加入已知量金溶液，用本方法进行测定，以试验本方法对金的回收情况，所得结果见表1。

表1 金的回收

样 品 号	加 入 金 量 (微克)						
	0	0.03		0.10		1.00	
	测 出 金 量 (微克)						
周口店灰岩	0	0.03	0.03	0.07	0.06	1.0	1.2
土 壤	0	0.03	0.03	0.10	0.10	1	1.4
N1001	0	0.04	0.04	0.10	0.12	1.2	1.2
橄榄岩	0	0.03	0.03	0.07	0.10	0.8	0.8
页 岩	0	0.02	0.03	0.07	0.08	1.0	0.9
1547	0	0.05	0.04	0.12	0.12	1.5	1.5
西山花岗岩闪长岩	0	0.04	0.05	0.12	0.12	1.4	1.4
铁 帽	0	0.07	0.07	0.15	0.15	0.8	1.0

3. 方法重现性及与火试金资料之比较:

取 15 个样品各进行了七次测定, 所得结果见表 2。

表 2 方法重现性

样品号	原 编 号	分 析 结 果 (微克/克)						
		1	2	3	4	5	6	7
1	620196	0	0	0	0	0	0	0
2	610167	0.1	0.1	0.1	0.13	0.06	0.05	0.06
3	610218	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13
4	H20	0.1	0.15	0.1	—	—	0.17	0.23
5	500188	0.15	0.15	0.15	—	0.16	0.16	0.14
6	610072	0.2	0.15	0.25	0.13	0.2	0.2	0.33
7	500240	0.35	0.60	0.65	—	0.33	0.4	0.4
8	610076	0.45	0.45	0.45	0.4	0.53	0.57	0.47
9	H13	0.75	0.60	0.50	—	0.67	0.33	0.70
10	500144	0.65	0.60	0.65	0.6	0.60	0.60	0.50
11	H4	0.70	0.80	0.50	—	0.47	0.47	0.70
12	610145	0.60	0.75	0.45	0.65	0.1	0.1	0.1
13	610221	0.75	0.80	0.75	0.75	0.60	0.60	0.70
14	610069	0.75	0.75	0.75	0.65	0.70	0.80	0.70
15	610077	0.75	0.75	0.75	0.75	0.70	0.80	0.70

表 3 方法的精密度及与火试金法之比较

样品号	原 编 号	本方法七次测定平均值 (微克/克)	标准离差	火试金法*结果 (微克/克)
1	610167	0.09	0.03	0.08
2	610218	0.13	0.004	0.10
3	H20	0.15	0.055	0.26
4	500188	0.15	0.008	0.14
5	610072	0.21	0.07	0.26
6	500240	0.46	0.14	0.34
7	610076	0.47	0.06	0.67
8	H13	0.59	0.15	0.52
9	500144	0.60	0.05	0.55
10	H4	0.60	0.13	0.51
11	610221	0.70	0.06	0.77
12	610069	0.73	0.05	0.92
13	610077	0.74	0.03	0.82

* 火试金法结果系北京地质局化验室供给。

由表知，火试金法的结果与本法结果比较，一般说来，两种结果是符合的。

结 论

硫代米唑酮测定金的方法经过萃取分离的步骤，将金以氯化物形式预先萃取到有机相中以与大量其它元素分离，可以提高方法的灵敏度及颜色稳定性。

对样品分解，干扰元素进行了实验，并对用硫代米唑酮测定时，萃取分离的条件进行了研究，认为经过灼烧及一次分离，可以去除汞、砷、铝、铁、银、铅、锰、铈、铬等干扰，并能获得 98% 以上金的回收。

本方法检出下限为 0.03 微克，方法灵敏度为 0.01 微克/克。测定范围为 0.01 ~ 0.7 微克/克。

本方法的重现性尚好。测定结果与火试金等方法比较并大致相符，已初步应用于室内生产，此法是否可以满足当前化探工作之要求，尚有待野外生产工作之进一步考验。

参 考 资 料

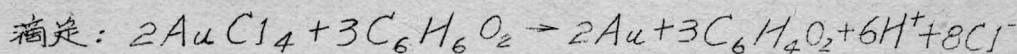
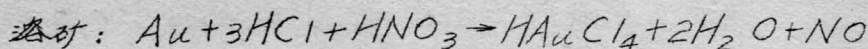
- [1]. Analyst, Vol, 89, no. 1065, 767, (1964).
- [2]. Microchemical Techniques, vol. 2, P. 317, (1961).
- [3]. 冶金部地质研究所化探室，测定微量金的硫代米唑酮方法（内部资料）1965年。
- [4]. J. Am. Chem. Soc. vol. 68, P. 2110, (1946).
- [5]. Solvent Extraction in Analytical Chemistry, P. 129, (1957).

金的测定——活性炭吸附氢醌滴定法

方法提要：

矿样的灼烧后，经稀王水溶解、抽滤，用活性炭吸附金，灰化活性炭，再用王水溶解金，并将溶液中的金完全氧化成三价，蒸干，以联苯胺为指示剂，用氢醌滴定至无色为终点。

其主要反应如下：



需用试剂：

1. 王水：三体积盐酸与一体积硝酸混合而成（用时新鲜配制）。
2. 稀王水（1:1）：新配制的王水用等体积的水稀释而成（用时配制）。
3. 盐酸：三级，比重 1.19
4. 硝酸：三级，比重 1.42
5. 活性炭：二级（200号伟固）。
6. 20% 的氯化钾：20克 KCl 溶于 80 毫升水中。
7. $\text{PH} = 2.5$ 磷酸缓冲液，称取 100 克磷酸氢二钠溶于 950 毫升水中，加入浓磷酸 30 毫升（磷酸应事先检查确无还原性物质），借 PH 计用磷酸或 NaOH 溶液调节 PH 为 2.5，用水冲至一升。
8. 联苯胺指示剂：0.1%，称取 0.1 克联苯胺溶于 1 毫升

~10~

醋酸中(微热使溶解),加水冲至100毫升。

9. 氢醌规定液:称取氢醌(对苯二酚)0.8376克,溶于400毫升水中(加盐酸20毫升,加水冲至一升,以此作为储备液($1\text{ml}=1\text{mg Au}$)).分取此储备液,用水稀释10或20倍,制成1毫升约100 γ Au或1毫升约50 γ Au的工作液。用标准金液准确标定其浓度。

10. 金标准液的配制:

(1) $1\text{ml}=500\gamma\text{Au}$ 之标准液:予先将金于 600°C 灼烧10分钟,冷却后称取0.2500克,于200毫升烧杯中,加10毫升王水在水浴上溶解,待溶解后加入0.1克氯化钾继续蒸干加入1—2毫升盐酸湿润再蒸干,以除硝酸,至复蒸发三次后,加入50毫升盐酸移入500毫升容量瓶,以二次蒸馏水稀释至刻度摇匀备用。

(2) $1\text{ml}=100\gamma\text{Au}$ 之标准液:与 $1\text{ml}=50\gamma\text{Au}$ 之标准液:吸取上述 $1\text{ml}=500\gamma\text{Au}$ 标准液100毫升与50毫升,加入40毫升和45毫升盐酸移入500毫升容量瓶,并用二次蒸馏水稀释至刻度即可。

2. 氢醌规定溶液浓度的标定:标定 $1\text{ml}=50\gamma\text{Au}$ 的氢醌规定溶液时吸取 $1\text{ml}=50\gamma\text{Au}$ 的金标准溶液10毫升;标定 $1\text{ml}=100\gamma\text{Au}$ 的氢醌规定溶液时吸取 $1\text{ml}=50\gamma\text{Au}$ 的金标准溶液10毫升。于50毫升瓷坩锅中,加入20%氯化钾溶液3滴,王水5滴于水浴上蒸干,再加浓盐酸5滴蒸干,以下手续与分析步骤同。

操作手续:

称取通过200号筛的试样30克于瓷皿中铺平,在 550° — 600°C 的马弗炉内灼烧1小时,冷却后,移入250毫升烧

杯中，加入 1:1 的稀王水 60 毫升，搅匀，盖上表皿，在电热板上加热煮沸 20—30 分钟，取下，吹洗表皿，加水冲至 100 毫升，用布氏漏斗和 500 毫升抽气瓶抽气过滤。用蒸馏水冲洗烧杯，擦净，再用水洗净漏斗上矿渣至滤液无色，将滤液倒入预先放有 0.5 克活性炭的原容矿烧杯中，用水冲洗抽气瓶，洗出液与母液合并，稀释至 200 毫升左右，搅动两次，（每次间隔 15 分钟），再加入 0.5 克活性炭，搅匀放置片刻，用定性滤纸过滤，用小片滤纸擦净玻璃棒及烧杯内壁，用 5% 的盐酸洗杯及滤纸 5 次，再用蒸馏水洗滤纸 5 次，将滤纸连同沉淀移入 50 毫升瓷坩埚中，低温烘干，灰化，于 600℃ 将活性炭烧净，取出冷却，加入 1 毫升王水及 3 滴 20% KCl，在水浴上蒸干，加盐酸数滴再蒸干，取下，加 $\text{PH}=2.5$ 的磷酸盐缓冲液 5 毫升，联苯胺指示剂 1 滴，用亚砷酸标准液滴定至溶液不再呈现黄绿色即为终点。

$$\text{计式: } Au (\text{克/吨}) = \frac{T \times V}{G}$$

式中：T：亚砷酸标准液滴定度（微克/毫升）

V：滴定时消耗亚砷酸标准液体积（毫升）

G：取矿样量（克）

注意事项：

1. 样品分解后所得滤液，如有白色沉淀析出，应再过滤一次滤掉。若活性炭吸附时仍有白色 PbCl_2 析出，则应采用倾泻法过滤，烧杯中的 PbCl_2 用热水溶解，再用热水洗漏斗中的活性炭。

2. 若为碳酸盐或硫砷矿，即应酌量多加王水。

~12~

3、滴定时加缓冲液后，若溶液有黄色，须用氢醌标准液滴至浅淡黄色方可加入联苯胺指示剂。

4、矿样灼烧时温度不能太高，特别对于硫砷矿，应该灼烧完全，否则一方面多消耗王水，另一方面在溶矿时，硫结成球块，影响结果。但温度过高则矿样烧结成块，也影响分析质量，应重新取样，注意灼烧温度。

5、氢醌滴定时，若反应速度太慢，则可将缓冲溶液适当加热到 $60^{\circ}-70^{\circ}\text{C}$ ，再加入被试坩锅中，以促进反应进行，提高滴定速度。但决不能将缓冲液煮沸，以免影响缓冲液 pH 值。亦不能将缓冲液加入瓷坩锅后再行加热这样会使结果偏低。

6、加活性炭后应充分搅拌，使活性炭将金吸附完全。

7、用布氏漏斗过滤时，在铺上滤纸后应先将滤纸抽紧，然后再将待测滤液倒入漏斗中。如有穿滤应重新过滤。

8、活性炭应完全烧成灰，否则黑色的活性炭存在将严重影响滴定时终点的判断。

硒共沉淀湿法连测

矿石中微量金、铂、钯

唐国强 李幼民

矿石中微量金、铂、钯的测定，大多采用古典的火试金方法进行分离和富集，然后用比色法完成测定。随着分析工作的进展，都在寻找湿法、原子吸收和化学光谱法来代替烦重的火试金操作，如离子交换树脂富集、直接萃取比色法测定铂、钯⁽¹⁾，活性炭吸附分别测定金和铂、钯⁽⁶⁾，砷三沉淀测铂，汞三沉淀测钯⁽³⁾及铂⁽⁷⁾，化学光谱测定金、铂、钯⁽⁵⁾等。对于三元素的连续测定，在国内，一般还是在火试金合粒的基础上进行⁽²⁾。鉴于活性炭吸附，钯对金干扰大，操作较烦；离子交换存在解吸问题且回收率不高；直接萃取法，硒、砷、汞等干扰严重，因此应用不广。A.C. BOB等⁽⁴⁾，介绍用硒共沉淀，原子吸收测定金，并比较了几种沉淀富集的方法，证明硒共沉淀，回收率最高。我们试图用硒作载体共沉淀测定矿石中微量金、铂、钯，实验表明硒共沉淀金、铂、钯，按沉淀金的条件⁽⁴⁾，铂、钯沉淀不完^金，通过试验，当加入银、铜、砷混合接触剂，能使金、铂、钯足量沉淀，并能分离大量的常见元素。硒、汞、钨、锡、砷等干扰元素在灼烧和蒸发过程中均可挥发除去，砷可加入碘化铵于低温升至800℃灼烧1小时挥发除去。本方法经生产和外检初步考验，能满足生产要求。方法简便，重现性好。

一、主要试剂

铂、钯标准溶液：

储备溶液：称取金属铂、钯各0.1000克溶于王水中，加入0.2克氯化钠，于水浴上蒸干，加盐酸3毫升反复蒸干两次，加入10毫升盐酸和20毫升水，溶解后移入100毫升容量瓶中，稀至刻度，摇匀。此溶液每毫升含铂、钯各1毫克。

工作溶液：每毫升含铂、钯各2微克（配于2:1盐酸中）。

金标准溶液：

储备溶液：称取纯金0.1000克溶于王水中，加入10%氯化钠溶液10滴，于水浴上蒸干，加入3毫升盐酸反复蒸干3次，加入盐酸10毫升，移入100毫升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀，此溶液每毫升含金1毫克。

工作溶液：每毫升含金5微克（配于2:1盐酸介质中）。

DDO溶液：0.2% 丙酮溶液（过滤）。

混合萃取液：正辛烷：氯仿或石油醚：氯仿，按3:1混合。

氯化亚锡溶液：50% 2:1 盐酸介质；40% 1:3 盐酸介质。

孔雀绿溶液：0.2% 取0.2克孔雀石绿溶于水中，加入1:1盐酸8.3毫升，摇匀，煮沸，过滤于100毫升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

混酸：在1000毫升水中加入盐酸26.3毫升，氢溴酸26.3毫升，磺基水杨酸5.3克。

盐酸联胺：10% 1:3 盐酸介质。

硒溶液：每毫升含4毫克硒，取0.4克金属硒粉低温加热溶于王水，在水浴上蒸干，加入3毫升盐酸赶硝酸1次，加25