

化学光谱法测定超痕量的金

蒋建华 马重光 陈方伦

(河南省地质局实验室)

提要: 本法改用新型活性炭吸附柱减小灰分量, 以石墨粉作活性炭灰分的分散剂, 采用快速曝光, 于国产一米平面光栅摄谱仪上获得测金的绝对灵敏度为1—2毫微克, 为测定地质试样中低于地壳丰度量度的金提供了一个精确、快速的分析方法。线性范围为2毫微克—30微克, 测定 $0.x$ - x ppb样品的变动系数20—27%, 可用以分析含金0.1—3000ppb的试样。

金矿地质研究和地球化学探矿都要求精确测定试样中接近或低于地壳丰度量度的金。对此, 国内外分析家作了不少工作。现将作者所见文献中报导的测定方法及其灵敏度概列如表1。

活性炭吸附富集金后以发射光谱法进行测金技术, 我室从六十年代以来已应用多年, 几经改进使测金的绝对灵敏度提高到10ng^[8,10]。考察整个方法的全过程可知: 光谱背景的深浅直接影响灵敏度。为降低背景, 作

表 1

序号	富集手段	测定方法	灵敏度	文献
1	萃取	TMK比色	~30ng	1—3
2	—	鲁米那化学发光法	10ng/ml	4
3	萃取—电解	阳极溶出一级谱	2ppb	5
4	萃取, 活性炭吸附, 共沉淀	发射光谱	5—10ng	6—8
5	试金—萃取, 共沉淀	原子吸收光谱	1.5—50ppb	7
6	萃取	石墨炉原子吸收	0.4ng/ml	9
7	化学予富集	等离子发射光谱	1ng/ml	10
8	化学予富集	中子活化法	0.3—0.6ng/ml	7,10

者经试验对化学处理及光谱测定过程中的装置和措施作了改进, 将测定的绝对灵敏度提高到1—2ng。在活性炭中加入不易灰化的石墨碳粉作灰分的分散剂, 改善金和内标元素钯的分布状况, 提高测定的精密性。测定含金 $0.x$ - x ppb地质试样时变动系数20—27%。

试 验 部 分

一、仪器与试剂

(一) 仪器

1. 摄谱仪 北京第二光学仪器厂WPG

-100型平面光栅摄谱仪。

2. 测微光度计

3. 微量液体取样器 上海求精玻璃仪器厂(50微升)。

(二) 试剂

1. 活性炭 取粒度小于160目的国产三级纯活性炭(灰分率2—4%)，经5% NH_4HF_2 和5% 王水反复处理，得灰分率为0.05—0.1%的活性炭。

2. 石墨碳粉 光谱纯，<160目筛。

3. 滤纸浆 30克定量滤纸浸湿后撕碎于3升1—2%盐酸中，加热，电动搅拌一小时，得0.1克滤纸/10毫升的滤纸浆。取此滤纸浆1000毫升，在电动搅拌下加入300毫克石墨碳粉和15克活性炭，搅拌半小时，即为吸附用的活性炭石墨粉纸浆。

二、化学处理部份

改用新型活性炭吸附柱富集金以减小灰分量，是降低光谱背景采取的首要措施，有关试验情况如下：

(一) 新型活性炭吸附柱 按图1所示制成含滤纸浆和活性炭各0.15克及石墨碳粉3毫克的吸附纸饼。

截去布氏漏斗颈部的多余长度，将予制有吸附纸饼的吸附柱按图2所示装在同一橡皮塞孔的上下孔端减压抽滤吸附。

(二) 新型吸附柱吸附金的回收率 活

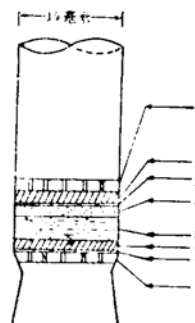


图1 新型吸附柱示意图

1. 多孔塑料板 2. 纯滤纸浆 3. 滤纸 4. 石墨碳粉纸浆 5. 活性炭石墨碳粉纸浆 6. 纯滤纸浆 7. 滤纸 8. 多孔塑料板

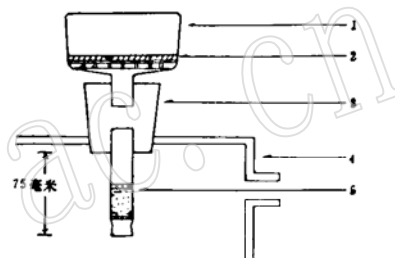


图2 抽滤吸近装置示意图

1. $\phi 60\text{mm}$ 布氏漏斗 2. 滤纸和滤纸浆 3. 橡皮塞 4. 减压抽滤合 5. 新型吸附柱

性炭对 $[\text{AuX}_4]^-$ 的吸附性能极佳。在1—50%的王水溶液中，不同粒度、不同活性的活性炭对金的吸附量可达20—30毫克金/克。本文介绍的新型吸附柱(活性炭用量仅0.15克)所作吸附金的回收试验结果如表2。

平均回收率99.29%，在本法测定范围

表2

金加入量(微克)	0	5	10	25	50	200	400	600	800
金残留量(微克)	0	0.033	0.019	0.23	0.17	0.29	4.2	6.2	10.4
回收率	—	99.34	99.81	99.08	99.66	99.85	98.95	98.96	98.70

内回收率为99.47%，只要活性炭用量适当，此吸附柱可以富集高量金。

为验测此装置控制灰分的效果，作者测定了120份经过溶矿、抽滤、吸附等全部处

理过程的灰分重量^{*1}，数据见表3。

120份灰分的平均重量为0.12毫克。

*1 测定灰分重量的试验中，纸浆里不加石墨碳粉。

表 3

灰分重 (毫克)	<0.1	0.1—0.15	0.15—0.2	>0.2
份 数	36	59	22	3

(三) 灰分分散剂

配制活性炭纸浆时要加入适量石墨碳粉为分散剂。否则, 由于得到的灰分量很小, 向电极中装样时既不易磨匀, 也容易损失, 会使光谱测定的偏差太大难以控制。作者曾从

同一试液中分取九份同量溶液按不加分散剂的方式做了试验, 得如下结果:

$\bar{X}=37.9\text{ng}$, 标准偏差=24.82 ng, 变动系数=65.5%

如果在活性炭纸浆中加入适量石墨碳粉并控制灰化温度为550—600℃, 半小时后活性炭完全灰化, 石墨碳粉则烧失很少。此时活性炭的灰分均匀附着在石墨碳粉上, 大大改变了电极装样的操作条件。再检测光谱测定的精密性, 数据见表4。

表 4

试 液	测 得 金 量 (ng)	\bar{x}	标准偏差	变动系数 (%)
1	96, 100, 117, 98, 107, 96, 98, 98, 91, 100	100.1	7.17	7.16
2	88, 76, 81, 94, 81, 90, 79, 79, 86, 85	83.9	5.67	6.75

(四) 标准回收

分取10、100、1000ng的金标准溶液各10份, 经分析全过程测定其回收率, 见表5。

表 5

金加入量 (ng)	10	100	1000
金平均回收量 (ng)	11.6	98.3	1141
标准偏差	2.67	10.2	213.7
变动系数 (%)	23.08	10.26	18.73

三、光谱测定部份

降低光谱背景和增强金线强度为本文的基点。发射光谱测定金, 通常采用纯石墨碳粉或含氯化物的石墨碳粉作缓冲剂, 以Pt或Ge为内标, 从其蒸发曲线可知金和内标的蒸发需时60—80秒。由于曝光时间长, 光源中的分子连续光谱加深了背景, 降低了灵敏度。作者在控制灰分~0.15毫克的前提下, 经试验加入5% ZnO的石墨碳粉缓冲剂, 于浅孔电极中使金的蒸发集中在开始的4秒钟

内, 6秒钟则>99%的已被激发的金已显示完全(见表6), 从而大大缩短了曝光时间, 有效地降低了光谱背景, 1ng的金在2676 Å线处也能看到清晰的谱线, 提高了灵敏度。

表 6

金 量 (ng)	100	1000	10000
6秒曝光金回收 (%)	100	100	98.9

金、钯、铍、铂的蒸发曲线见图3。选择内标时, 考虑到内标系在活性炭灰化前以溶液形式加入, 需经550—600℃灼烧, Ge的氯化物易挥发不能应用; Pt则因其激发延续甚长配合不佳; Be从蒸发曲线来看配合尚好, 但Be被活性炭吸附的性能很差。Pd与Au同为贵金属, 活性炭吸附性能相似, 且蒸发配合也好, 故选Pd作内标。作者并拟进一步将Pd以吸附形式加入, 保证Au与Pd间分布得充分均匀效果更好。

光谱分析通常是将内标元素加在缓冲剂中磨匀后逐份称重加入。本文所用电极容纳

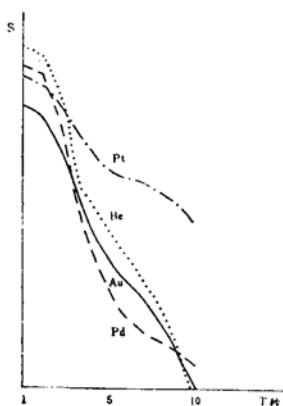


图 3 蒸发曲线示意图

量较小 (~3毫克), 若以称重方式加此 3 毫克含内标的缓冲剂, 需用微量天平才能将称重误差控制在 5% (0.15 毫克) 以内, 且耗时过多。对此, 作者改用向尚待灰化的载金吸附纸饼上滴加溶液的方式加入内标 (用 50 微升微量液体取样器滴入含 Pd 内标及 Zn 缓冲剂的溶液, 后加 1 滴 4% 盐酸浸润), 而后灰化。省去微量称重步骤又提高了金钯分布的均匀性。经 30 次称重液滴的重量可知, 此方式滴加 50 微升的标准偏差为 0.87 毫克, 变动系数为 1.74%。

分 析 手 续

一、化学处理步骤

称取 10 克样品*¹ 置于烧杯中 (同时作空白一份), 以少量水润湿, 加入 30 毫升新配王水*² 温热 1 小时, 加热微沸至溶液体积近半, 用水冲洗杯皿使体积 ~40 毫升, 摇起残渣, 在吸附过滤装置上抽气过滤并吸附, 以 3—5% 王水洗烧杯及漏斗 4—5 次。取下布氏漏斗, 先后用 3—4% NH_4HF_2 热溶液、4% 盐酸和水洗吸附柱各 4 次, 每次 5—6 毫升。取出活性炭纸饼, 剥除图 1 中的 1, 2, 3 三部份, 放入 5 毫升瓷坩埚。以微量液体取样器向活性炭纸饼的石墨碳粉纸浆层的面上准确滴加

50 微升内标溶液, 再加一滴 4% 盐酸, 于 550 ~ 600 °C 灰化。到温度后 30 分钟即灰化完全。搅匀后全量装入电极, 进行光谱测定*。

二、光谱测定步骤

1. 摄谱条件: WPG-100 型平面光栅摄谱仪。光栅刻线 1200/毫米, 中间波长 3000 Å, 中间光栏 2 毫米, 狭缝 12', 交流电弧 12 A, 曝光 6 秒。

2. 内标: 以王水溶解 120 毫克钯粉, 稀释至 100 毫升, 得 Pd 浓溶液。分取 10 毫升 Pd 浓溶液, 再溶解 3 克 ZnO, 制成含 30% 王水的溶液 100 毫升。将此溶液稀释 10 倍得含 Pd 12 ppm, ZnO 0.3% 的操作内标溶液。按手续准确滴加 50 微升内标溶液, 每个样品电极含 Pd 0.6 微克, ZnO 0.15 毫克。

3. 电极: 上电极圆锥形, 下电极孔径 2 毫米, 孔深 1.2 毫米, 壁厚 0.5 毫米, 细颈长 2 毫米。

4. 感光板: 天津 II 型, A, B 显影液 20 °C 显影 3.5 分钟。

5. 标准配制: 分别吸取含金 0.05 ppm 溶液 0, 1, 2, 3, 5, 10, 30 毫升及含金 1, 10, 100 ppm 溶液各 5, 15 毫升于 12 个烧杯中, 加入 10—20% 的稀王水使溶液体积约 40 毫升, 将此溶液分别倒入含 100 毫克石墨碳粉、0.5 克活性炭及滤纸浆制成的吸附柱。按分析手续洗涤。取出活性炭纸饼置于 10 毫升瓷坩埚中。准确滴入 250 微升含 Pd 120 ppm, ZnO 3% 的溶液。灰化后称入未经浸洗的活性炭的灰分 6 毫克, 并以石墨碳粉补足至 150 毫克。磨匀

*¹ 含炭质、有机质或含硫化物高的样品应先于 550—600 °C 焙烧一小时。样品粒度要求通过 200 目筛。

*² 若要测定被硅酸盐包裹的“顽固金”需用 HF-王水溶矿。

*³ 超痕量分析中试剂空白至关重要, 但金为稀贵元素, 若在分析中严格注意器皿洗涤, 对各种试剂进行检查, 是可以防止外界金进入的。作者经 30 份空白全过程分析, 28 份未发现金, 2 份发现 ~0.5 ng 的金。且在多次与试样平行分析的空白中亦未发现金。

后即得 50 份量的 0、1、2、3、10、30、100、300、3000、10000、30000ng 的金标准。一般只用低量标准，若金含量高则增用高量标准。

6. 测量条件：测微光度计狭缝宽 0.10 毫米，高 12 毫米，P 或 W 标尺，以 $\Delta P(\Delta W)$ — $\log C$ 作图测算。

7. 分析线对：

Au2676 Å / Pd3065 Å 2ng—100ng

Au3122 Å / Pd3065 Å 30ng—1000ng

Au2387 Å / Pd3065 Å 1000ng—30000 ng

测算用的工作曲线（示意图）见图 4。

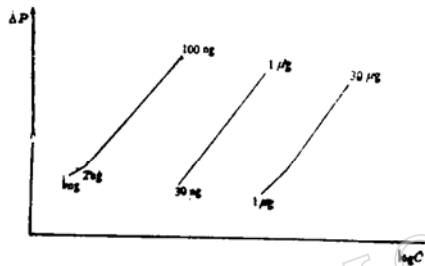


图 4 工作曲线（示意图）

三、测定结果与不同方法的对照

表 7 中无火焰原子吸收法结果为地质部测试所陈友祥同志协助验测。ICP 和 TMK 比色项中“Δ”为辽宁省地质局实验室结果。并由刘景清同志大力协助，在此一并致谢。

表 7

金(ppb) 样号	无火焰 AAS	ICP	化 学 光谱(Δ)	TMK 比 色	本法
1	15.9	15.8	16	12.5Δ	13.6
2	3.5	9.6	6.7	11Δ	5.3
3	36.3	29	19.5	30Δ	32
4	4.8	4.0	2.4	3.0Δ	4.6
5	1.3	1.9	2.8	—	1.2
6	15.1	12.5	10.3	11Δ	16

参 考 文 献

1. Iwao Tsukahaya, (1977), Talanta, 24, 633.
2. В.Г.Скрипчук, Л. Н. Дзюбо, (1976), зав. лаб, 781.
3. 姚继扬, (1980) 黄金, 3, 62.
4. Н. М. Луковкая等 (1974), Ж. А. Х. 29 (11), 2268.
5. 张寿松等, (1976), 分析化学, 5, 348
6. Г. М. Валл 等 (1979), Ж. А. Х. 34 (5), 885.
7. 地科院情报所一室, (1975), 国内地质科技动态, 7, 79
8. 陈绍仁, (1980), 物探与化探, 2
9. A. L. Meier (1980), J. Geochem. Explor., 13 (1), 77.
10. J. D. Winefordner, (1976), Trace Analysis, Spectroscopic Methods for Elements, 144.
11. “应用化学吸附光谱法测定矿石中金”, 全国金矿分析会议交流资料, 1965年10月郑州。

Determination of Ultratrace of Gold by Chemical Spectrographic Method

Jiang Jianhua, Ma Chongguang, Chen Fanglun

Abstract

An accurate and highly sensitive spectrographic method for the determination of ultratrace gold was reported. This method was based on the use of a small activated carbon column for collecting gold. The quantity of the activated carbon used in the column was so arranged that the weight of the ash formed after ignition was about 0.1—0.15mg. The ash was then subjected to spectrographic determination. This method can be applied in the concentration range of 0.1—3000 ppb of gold. The coefficient of variation of gold was 20—27% for geological materials containing 0.x-xppb of gold. Calibration curve was linear in the range of 2 ng—30ng of gold. The detection limit was 1—2ng.