

文章编号: 0254-5357(2015)03-0314-05

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.03.009

载炭泡塑吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定金矿石的金量

陈景伟, 李玉明, 宋双喜, 宋江涛, 初琳
(山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021)

摘要: 载炭泡塑吸附法对金有良好的吸附性能,但只能用于抽滤吸附不能振荡吸附,分析手续繁杂。本文以载炭泡塑振荡吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定金矿石的金量。样品在650℃高温灼烧2 h,用50%王水和10%氯化铁加热溶解,溶液冷却后加入5%高锰酸钾氧化,用中密度规格的载炭泡塑两次振荡吸附溶液中的金,然后于580℃高温灼烧后以50%王水溶解灰分,直接用ICP-OES测定金量。方法检出限(3σ)为0.002 μg/g,精密度(RSD, n = 11)小于3.7%。本方法对金的吸附率大于99.9%,测定范围为0.01~90 μg/g,对不同类型金矿石的适应性强,解决了以往泡塑吸附法吸附率较低、标准系列与样品需同时预处理的问题,对低含量和高含量样品均有较高的准确度。

关键词: 金矿石; 金; 载炭泡塑振荡吸附; 电感耦合等离子体发射光谱法; 高锰酸钾; 氯化铁

中图分类号: O657.31; P578.11 **文献标识码:** B

目前金矿石中金的分析方法,在富集方法方面,国家标准GB/T 20899.1—2007《金矿石化学分析方法》规定的火法富集准确度高,但分析手续繁杂;活性炭吸附法^[1]具有较高的回收率,但劳动强度大,分析效率低;泡塑吸附法简便易行,载入合适的载体可以提高金的吸附率,增强泡塑的抗干扰能力,此方法已经有较多的研究^[2-7],载炭泡塑吸附法对金有较高的吸附率和对共存元素高的抗干扰能力,但只能用于抽滤吸附不能振荡吸附,吸附手续多、劳动强度大,与活性炭吸附法相比没有较强的优势,应用日渐减少。纯泡塑或泡塑载入有机载体吸附金回收率低,干扰元素多,必须将金标准溶液与样品同时吸附,以抵消分析过程中产生的误差。在测定方法方面,容量法对低含量样品的准确度差,对高含量样品的反应速度慢;原子吸收光谱法对低含量样品的稳定性和精密度较差,对高含量样品金的测定线性窄,易出现曲线弯曲,样品必须稀释后才能测定,增大了测定结果的不确定度。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6-7]对金的分析性能好、检出限低、线性范围宽,可以用一条校准曲线分析较宽浓度范围的试样,有利于提高低含量样品的准确度,对高含量样品也不需要稀释,适于测定含量跨度达4个数

量级的金矿石样品。

近年来学者对金的分析方法研究较多,周红等^[3]用载炭泡塑抽滤吸附-原子吸收光谱法测定地质样品中的金;陈佩锋等^[4]用甲基异丁基酮负载泡塑富集-原子吸收光谱法测定地质样品中的金;谈建安等^[6]采用泡塑吸附硫脲解脱-ICP-OES法测定金矿石的金量,方法检出限为0.138 μg/g,金回收率在95%~118%之间,对金量<0.2 μg/g的样品的测定尚不能满足规范要求。本文将金矿石样品经650℃高温灼烧后,用50%王水和10%氯化铁在电热板上加热溶解,溶液冷却后加入高锰酸钾氧化,在选定的吸附条件下用载炭泡塑两次吸附金,将两块载炭泡塑于580℃高温灼烧至无黑色炭粒后,以50%王水溶解灰分,直接用ICP-OES测定金量,实现了载炭泡塑对金的振荡吸附,吸附率高,对共存元素的抗干扰能力强,对低含量和高含量的样品均有较高的准确度,具有较好的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪

(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作条件为:分析波长 267.6 nm,高频功率 1300 W,等离子体气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,雾化气流量 0.8 L/min,泵流量 1.5 mL/min,轴向观测距离 15 mm,溶液提升量 1.5 mL/min,读数延迟时间 20 s,自动积分时间 1~5 s。

1.2 标准溶液与材料

金标准储备溶液(1.0 g/L):称取 1.0000 g 高纯金(纯度大于 99.99%)于 100 mL 烧杯中,加入 50%的王水 10 mL,沸水浴蒸发至干。取下加入 10 mL 浓盐酸,继续在沸水浴上蒸干,用盐酸和水溶解,移入盛有 10 mL 盐酸的 1 L 容量瓶中,用水准确稀释至刻度,摇匀备用。

金标准溶液(20.0 mg/L):用 10% 王水稀释以上金标准储备溶液配制而成。

泡沫塑料的准备:将大张泡塑剪去周边发黄的边皮,剪成约 4 cm×4 cm×0.5 cm(约 0.25 g)的小块备用。

活性炭及预处理:粉状医药级活性炭 1 kg,以 2%的氟化氢铵溶液 5000 mL 于塑料桶中浸泡 5~7 天,不时搅拌。澄清,倾出清液,以 2% 盐酸浸泡一天,抽滤并以去离子水洗至微酸性,烘干后在棒磨机上棒磨 8 h 至 -0.074 mm,备用。

载炭泡塑的制备方法:称取处理过的活性炭粉 10 g 于 1000 mL 新鲜配制的 5% 王水中,加入 4 cm×4 cm×0.5 cm 泡塑 100 块,浸泡 4 h 后揉搓 10 min 至均匀,流水揉洗约 10 次,至无活性炭颗粒脱落为止,挤干、置于塑料瓶中备用。

1.3 实验方法

(1)金标准溶液实验:吸取 20 mg/L 金标准溶液 4.00 mL 于 250 mL 三角瓶中,加 50% 王水 20 mL、10% 氯化铁溶液 3.0 mL,在电热板上加热煮沸 5 min,取下,加入 5% 高锰酸钾 0.15 mL,加水至 100 mL,加入载炭泡塑一块,振荡吸附 40 min,取出后用流水揉洗,挤干水分,置于 30 mL 坩埚中,在原溶液中再加入载炭泡塑一块,重新振荡吸附一次,用水洗净,挤干,放入原溶液对应的坩埚中,于 580℃ 灰化灼烧至无黑色炭粒,取出冷却,加 50% 王水 2 mL,在电热板上煮沸 1 min,转移到 10 mL 比色管中,定容,摇匀。按 ICP-OES 仪器工作条件测定。

(2)样品分析:称取样品 20.0 g 于瓷烧烧皿中 650℃ 灼烧 2 h,取出冷却,转移到 250 mL 三角瓶中,加 50% 王水 100 mL、10% 氯化铁溶液 3.0 mL,在电热板上加热溶解到约 30 mL 时取下冷却,加 5% 高

锰酸钾 0.15 mL,加水至 100 mL,摇匀,以下同(1)的实验方法。

(3)标准曲线绘制:准确移取金标准溶液 0、10、20、50、100、200、500、1000、2000、5000、8000 μg 于 50 mL 容量瓶中,加 50% 王水 10 mL,以水稀释至刻度,摇匀。按仪器工作条件进行测定,绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 泡塑预处理条件对金吸附率的影响

2.1.1 泡塑的规格

选择不同产地、不同规格的泡塑,以 5% 王水浸泡 4 h,按实验方法测定金的回收率。结果表明:不同泡塑对金的吸附率与泡塑的纯度不呈正相关,而与泡塑的密度及泡塑结构关系密切,低密度和高密度泡塑均对金的吸附率较低,以中密度泡塑(规格,4 cm×4 cm×0.5 cm)对金的吸附率最高,所选 3 种泡塑对金的两次吸附率均大于 99%,本研究选用南通产 0.5 cm 厚的中密度泡塑。

2.1.2 泡塑预处理方法

文献[4]研究证明:普通泡塑在载入合适的金吸附载体后,会提高金的吸附率以及对于干扰元素的抗干扰能力。选用南通产 5 mm 厚的中密度泡塑,以不同方法处理泡塑,在相同实验条件下进行对比研究。表 1 分析结果表明:经磷酸三丁脂(TBP)处理的泡塑软滑无形,金的吸附率较低;泡塑载双硫脲、载炭、载甲基异丁基酮(MIBK)和以 5% 王水处理后金的吸附率较高,但多次实验表明载双硫脲泡塑对金的吸附率不稳定,因此未对其进行进一步实验。

表 1 不同泡塑处理方法对金的吸附率
Table 1 Adsorption rate of Au with different processing methods of foam plastic

泡塑处理方法	Au 标准加入量 (μg)	Au 回收量 (μg)	Au 吸附率 (%)
不处理	80	76.86	96.08
水煮 1 h	80	76.67	95.84
2% 氢氧化钠煮 1 h	80	76.09	95.12
5% 王水处理	80	78.15	97.69
酒精浸 4 h	80	75.91	94.89
MIBK 浸 4 h	80	78.34	97.93
0.05% 双硫脲酒精浸 12 h	80	79.53	99.41
0.05% 双硫脲 MIBK 浸 12 h	80	79.45	99.31
MIBK-TBP 浸 12 h	80	75.24	94.05
TBP 浸 12 h	80	52.43	65.54
载炭泡塑	80	79.60	99.50

继续以金矿石标准物质按样品分析方法对泡塑处理方法进行了验证,结果表明载 MIBK 泡塑和以 5% 王水处理的泡塑对高含量金矿石的吸附效果不佳,本文选择载炭泡塑法做进一步研究。

2.1.3 氧化剂的确定

研究认为:载炭泡塑只对 Au^{3+} 定量吸附,而对 Au^+ 和 Au^0 不产生吸附效应,在 10% 王水介质中 Au^0 无存在的可能性,而在王水溶样后的矿石溶液中,具还原性的元素极有可能将 Au^{3+} 还原为 Au^+ ,从而降低了回收率,因而加入适当的氧化剂将 Au^+ 氧化为 Au^{3+} 可以提高载炭泡塑的吸附率。

按实验方法在矿样溶液中加入不同氧化剂,考察对金吸附率的影响。结果表明:加入王水、浓硝酸作氧化剂,对金的回收率几乎无影响;加入溴水、高锰酸钾、双氧水均会使金的回收率保持在较高水平;以高锰酸钾作氧化剂,金的回收率最高,且加入高锰酸钾易操作。本法选用加入 5% 高锰酸钾 0.15 mL。

2.1.4 氯化铁加入量

文献[5]证明:加入 Fe^{3+} 会提高泡沫塑料对金的吸附能力。按实验方法改变氯化铁溶液的加入量,考察对金分析结果的影响。实验证实了吸附体系中引入氯化铁会提高金的回收率,10% 的氯化铁溶液加入量为 3 mL 时金的回收率最高,达到 99.8%。

2.1.5 振荡吸附时间

按实验方法改变振荡吸附时间考察金的回收率。结果表明:吸附时间在 40 min 以内金的回收率呈上升趋势;当吸附时间达到 50 min 时金的回收率开始下降。载炭泡塑的吸附过程是金的吸附与溶解同时进行的相对平衡。当吸附时间小于 40 min 时王水的溶解速度小于载炭泡塑的吸附速度,载炭泡塑的吸附率逐步提高;吸附时间在 40 min 时吸附和溶解趋于平衡;吸附时间大于 50 min 时载炭泡塑的吸附速度小于王水的溶解速度,载炭泡塑的吸附率逐渐下降。故振荡吸附时间选用 40 min。

2.1.6 吸附体积

按实验方法改变吸附体积考察金的回收率。结果表明:吸附体积为 100 mL 时金的回收率最高;吸附体积过小,不利于泡塑与溶液完全接触,金的回收率较低;吸附体积大于 100 mL 时金的回收率呈下降趋势。故吸附体积选用 100 mL。

2.1.7 王水浓度

王水浓度是影响金吸附率的重要因素。按实验方法改变王水浓度考察金的回收率。结果表明:王

水浓度小于 10% 时金的吸附率偏低;王水浓度在 10% 时载炭泡塑对金的回收率最高;王水浓度大于 10% 时泡塑开始受腐蚀,金的吸附率缓慢下降。故王水浓度选用 10%。

2.1.8 载炭泡塑的吸附容量

多次吸附是提高泡塑对金回收率的有效途径,对于载炭泡塑 2 次吸附的容量,以高含量样品的测定上限值更能准确表现载炭泡塑的吸附容量。实验表明:取样量为 20 g,测定金量小于 92.36 $\mu\text{g/g}$ 的不同类型矿石样品,均可得到满意结果;而测定金量大于 92.36 $\mu\text{g/g}$ 的样品,其测定值偏低,由此确定载炭泡塑两次吸附的容量为 1840 μg 。本方法在称取 20g 样品的测定时上限确定为 92 $\mu\text{g/g}$ (表 2)。

表 2 不同矿石类型样品的分析结果
Table 2 Analytical results of Au in different ore samples

样品编号	矿石类型	Au 的含量($\mu\text{g/g}$)	
		参考值	本法测定值
样品 1	矽卡岩型	20.45	20.28
样品 2	矽卡岩型	30.57	28.44
样品 3	矽卡岩型	64.88	61.62
样品 4	蚀变岩型	41.92	41.65
样品 5	蚀变岩型	89.92	90.13
样品 6	石英脉型	61.02	61.62
样品 7	石英脉型	92.36	92.17
样品 8	石英脉型	100.36	95.43
样品 9	石英脉型	130.01	95.03
GBW07299	石英脉型	53	52.35

2.2 矿石中共生元素的干扰情况

矿石中的共生元素尤其是 Pb、W、Mo 通过与金产生竞争吸附、堵塞泡塑微孔等方式,会产生严重干扰从而降低泡塑对金的吸附率。部分多金属样品分析结果比对见表 3,Ag、Cu、Zn、Fe 等元素对结果的影响较小,方法对干扰元素的容忍量较大,<6% 的 Pb、<4% 的 W、<6% 的 Mo 对分析无影响,大于该含量会导致金的测定值偏低。

2.3 方法检出限

在 0~5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内金的线性方程为 $y = 4 \times 10^{-6}x - 0.0719$,相关系数为 0.9991,在仪器最佳条件下测量标准系列,对样品空白进行平行测定,12 次空白平均值为 498.82 $\mu\text{g/g}$,计算测量值的标准偏差为 135.27 $\mu\text{g/g}$,以 3 倍的标准偏差除以标准曲线斜率计算本方法检出限为 0.002 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4 方法精密度和准确度

在选定条件下,对 8 种金矿石标准物质分别平行测定 6 次,结果见表 4。各标准物质的相对误差

均小于相应的相对误差允许限(Y_G),满足DZ/T 0130—2006 规范要求。不同含量金的相对标准偏差(RSD)为 0.7% ~ 3.7%,证明本法的重现性较好。

表 3 共存元素含量及应用本法测定金的含量

Table 3 Content of coexistence elements and the analytical results of Au with this method

样品编号	元素含量(%)					元素含量(μg/g)		
	Cu	Pb	Zn	Mo	W	Ag	活性炭吸附法测定的 Au 量	本法测定的 Au 量
样品 10	2.77	11.99	0.85	-	-	105.87	6.47	4.81
样品 11	0.31	3.2	0.18	-	-	68.79	92.36	92.27
样品 12	-	3.84	-	4.99	-	139.28	9.92	10.1
样品 13	-	1.8	-	6.27	-	25.16	6.86	6.85
样品 14	2.64	-	-	-	-	95.28	61.02	61.62
样品 15	-	5.1	3.13	-	-	78.52	4.2	4.23
样品 16	-	5.49	8.76	-	-	77.87	13.95	13.83
样品 17	-	-	-	-	22.5	3.96	1.39	1.13
样品 18	-	-	-	-	3.6	-	20.45	20.28
样品 19	0.62	-	-	-	-	-	1.21	1.28

注:“-”表示该元素对 Au 的检测结果未达到干扰含量,未检测。

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质名称	金量的标准值(μg/g)	金量的测定值(μg/g)	相对误差(%)	Y_G (%)	RSD(%)
GBW07247	0.05	0.051	2.00	11.3	3.7
GBW07248	0.1	0.103	3.00	9.81	2.6
GBW(E)070012	0.3	0.31	3.33	7.7	1.5
GBW07807	1.1	1.08	1.82	5.55	1.0
GBW07808	3.2	3.14	1.88	4.03	0.7
GBW07809	10.6	10.8	1.89	2.55	1.4
GBW07801	57.2	56.9	0.52	0.82	1.4
GBW07802	37.3	37	0.80	1.22	2.0

3 结论

本方法用王水溶矿后,联合使用氯化铁、高锰酸钾氧化,采用载炭泡塑两次振荡吸附可将金量的吸附率提高到 99.9% 以上,稍高于文献[4]的回收率(99.8%)。共存元素银铜锌铁的干扰较小,铅钨钼的干扰容忍量大。本方法取样量为 20 g 时,无需稀释可以直接测定 0.01 ~ 90 μg/g 矿石样品中的金,对石英脉型、矽卡岩型、蚀变岩型金矿石的适应性强。样品富集处理快速简便,分析效率提高了 2 倍,解决了以往方法中标准系列必须与样品同时吸附以及低含量、高含量样品精密度不能满足规范要求的问题。

对含金量大于 92 μg/g 的样品、含钨量大于 20% 的钨矿石样品、含铅量大于 12% (溶液冷却后有大量针状氯化铅析出)的铅矿石样品,需减少取样量重新测定,本分析方法在这方面还需作进一步研究。

4 参考文献

[1] Chakrapani G, Mahanta P L, Murty D S R, et al. Preconcentration of Traces of Gold, Silver and Palladium on Activated Carbon and Its Determination in Geological Samples by Flame AAS after Wet Ashing [J]. Talanta, 2001, 53(6): 1139 - 1147.

[2] 何小辉, 白金峰, 陈卫明, 等. 流动注射-火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的常量金[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 79 - 82.

He X H, Bai J F, Chen W M, et al. Determination of Gold in Geological Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 79 - 82.

[3] 周红, 宋艳合, 李红霞, 等. 用载炭泡塑吸附原子吸收法测定地质样品中金[J]. 黄金地质, 2001, 7(2): 64 - 66.

Zhou H, Song Y H, Li H X, et al. Gold Determination in Geological Samples by AAS after Their Enrichment on Carbon-loaded Foam Plastic [J]. Gold Geology, 2001, 7(2): 64 - 66.

[4] 陈佩锋, 徐文胜, 魏连喜. 甲基异丁基酮负载泡塑富集-原子吸收法测定金[J]. 矿产与地质, 2004, 18(3): 291 - 292.

Chen P F, Xu W S, Wei L X. Flame AAS Determination of Gold after concentration by Polyuerthane Foam Loaded with Methyl Isobutyl Ketone [J]. Mineral Resources and Geology, 2004, 18(3): 291 - 292.

[5] 孙晓玲, 于兆水, 张勤. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法测定勘查地球化学样品中超痕量金[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 266 - 270.

Sun X L, Yu Z S, Zhang Q. Determination of Ultra-trace Gold in Geochemical Exploration Samples by GFAAS after Preconcentration with Polyurethane Foam [J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21(4): 266 - 270.

[6] 谈建安, 黑文龙, 黄兴华, 等. 泡塑吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中的金[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 147 - 150.

Tan J A, Hei W L, Huang X H, et al. Determination of Gold in Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Plastic Foam Absorption [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2): 147 - 150.

[7] Xu L Q, Schramel P. Determination of Gold in Sludge and Soil by Sequential ICP-AES after Preconcentration and

Separation with Thiol-cotton Fibre[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 342(1-2):179-182.

Determination of Gold in Gold Ores by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Carbon-loaded Foam Plastic Adsorption

CHEN Jing-wei, LI Yu-ming, SONG Shuang-xi, SONG Jiang-tao, CHU lin

(The Fourth Exploration Institute of Geology and Mineral Resources of Shandong Province, Weifang 261021, China)

Abstract: The method of carbon-loaded foam plastic adsorption has good adsorption properties of gold, but is only suitable for filtration adsorption with complicated analytical procedures. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with carbon-loaded foam plastic adsorption was used to determine the content of gold in gold ore and is described in this paper. The gold ore sample was firstly burned at 650℃ for 2 h, followed by dissolution with 50% aqua regia and 10% ferric chloride, then oxidated with 5% potassium permanganate. Gold in the solution was adsorbed twice by carbon-loaded foam plastic. The carbon-loaded foam plastic with gold was burned at 580℃ and dissolved in 50% aqua regia, after which the content of gold could be measured by ICP-OES. The detection limit is 0.002 μg/g and precision (RSD, $n = 11$) is less than 3.7%. The method of gold adsorption rate is greater than 99.9% and the measured range is 0.01 – 90 μg/g. The method has a strong adaptability to different types of gold ore with higher accuracy for low content and high content of the samples than the previous method.

Key words: gold ores; gold; vibration adsorption with carbon-loaded foam plastic; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; potassium permanganate; ferric chloride