

## 用离子交换法或与碲共沉淀法后用石墨炉原子吸收光谱法测定岩石矿物中的微量与超微量贵金属

本文介绍了矿石、精矿、铋和硅酸盐与铁系岩石中 $10^{-6}$ 与 $10^{-9}$ 含量的贵金属(除钼外)的两种测定方法。用氢氟酸和王水分解试样后,随即把任何不溶渣与过氧化钠一起熔化,用阳离子交换法或与碲共沉淀法,使贵金属与脉石元素分离。把所得洗脱液或碲沉淀物溶解后获得的溶液蒸发至干,最后,在1M盐酸介质中,用石墨炉原子吸收光谱法测定贵金属。推荐用离子交换法测定 $10^{-6}$ 含量的金、银与铂族金属,同时,推荐碲共沉淀法测定 $10^{-9}$ 含量的铂族金属。不推荐后一种方法测定岩矿中 $10^{-9}$ 级的银与金,因为在石墨炉内雾化时,碲会发生干扰。用这些方法获得的15种国际参考样品(包括4种加拿大铁系岩矿)的结果与其它发表的数据作了比较。

以前的研究工作者用电热AAS法测定岩矿与天然水中的金,岩矿中的银,土壤与岩矿中的钯,土壤、岩矿与海产品中的铂,岩矿中的铋和岩矿与海产品中的铀。但是,这些方法多数只用于测定一种或最多三种贵金属,尚无可应用于全部贵金属的方法。因此,研究了石墨炉AAS法对于测定所研究的物质中的全部贵金属的适用性。

在所提出的方法中,用阳离子交换法还是用碲共沉淀法使贵金属与脉石元素分离,取决于它们的浓度级,把洗脱液或把碲沉淀物溶解后获得的溶液蒸发至干,最后,在1M盐酸介质中用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定贵金属。除钼外,已应用本法测定15种国际参考物质中的多数贵金属。

### 1 实验

#### 1.1 设备

全部原子吸收测定都使用装配有程序可控样品分配器和8个操作参数程序的记忆存储器的VarianGTA-95型石墨管雾化器,同时装备有VarianAA-475光谱仪和EpsonMX-82型打印机。表1列出了本研究所采用的仪器参数。采用裂解覆盖的石墨管与高纯氩(99.999%),用每份 $10\mu\text{l}$ 试液喷入,需要时按 $10\times$ 标度扩大,以峰高模式进行测定。用1秒的积分时间使光谱仪上成为吸光度为0。表2给出干燥、灰化和雾化步骤的仪器条件。

按前文介绍的方法,制作一个26cm长的Dowex50W-XB阳离子交换树脂(50-100目)交换柱。用3M盐酸洗涤交换柱,直至流出液无 $\text{Fe}(\text{III})$ ,滴入硫代氰酸铵,未呈现红色,然后,用去矿化水洗涤,直至洗水对石蕊试纸呈中性。

① 本文1996年4月1日收到,张静编辑

表1 仪器参数

元素	波长 (nm)	varian 空心阴极灯片流 (mA)	光谱带宽 (nm)
Ru	349.9	8	0.2
Rh	343.5	5	0.5
Pd	244.8	5	0.2
Ag	328.1	3	0.5
Os	290.9	20	0.2
Ir	208.9	10	0.2
Pt	266.0	10	0.2
Au	242.8	4	0.5

表2 测定贵金属的操作参数

元素	步骤数	温度	时间	氦气流速 (l/min)
Ru、Rh	1	75	15	3
Pd、Ag	2	90	16	3
Zr、Pt	3	120	10	3
和 Au	4	850*	10	3
	5+	1800≠	10	3
	6	1800*≠	2	0
	7	2700§	1.3	0△
	8	2700§	2	0△
	9	2800#	3	3

\*—Ag 为 500℃, Au 为 1000℃; +-Ag 与 Au 略去此步; ≠—Pd、Rh 和 Ru 为 1400℃; §—Ag 为 2000℃, Au 为 2400℃, Rh 与 Pd 为 2600℃; △—读数的初始指令; #—Ag 为 2100℃, Au 为 2500℃, Rh 与 Pd 为 2100℃

1.2 试剂

标准贵金属溶液 (1000μg/ml)。在王水中溶解适量的纯金、铂与钯的海绵金属,接着反复加入浓盐酸以除去氧化亚氮,并在蒸气浴器上蒸发湿的残渣,从而制得金(Ⅲ),铂(Ⅳ)和钯(Ⅱ)的标准溶液。把此盐溶于 1M 盐酸中,再用同样的酸把溶液稀释至适当体积。银的标准溶液的配制方法是:在稀硝酸中溶解适量纯银,然后,在蒸气浴器上把溶液蒸发至干,接着把此盐溶于硝酸中,并用相同的酸稀释至适当体积。从氯钼酸铵、水氯亚钨酸铵、氯亚铈酸铵与氯铈酸铵配制 1M 盐酸的钼(Ⅴ)、钨(Ⅵ)、铈(Ⅲ)和铈(Ⅳ)的溶液,并标定,在小瓷坩埚中,把适当等份的溶液蒸发至干,在 600℃ 的氯气流下还原这些盐类,在氮气中冷却,并称量所得金属。在要使用以前,用 1M 盐酸适当稀释贮备液,以配制含 5—1000ng/ml 贵金属的工作溶液。用 1M 硝酸稀释银溶液。把所得溶液贮存于塑料瓶中。

把 0.5g 纯碲粉溶于 50ml 王水中,把溶液蒸发至干,并移入四氯化碲中,用 10ml 一份的浓盐酸分三次蒸发至干。把残渣溶于 2M 盐酸中,用同样的酸把溶液稀释至 500ml,把它贮存在塑料瓶中。

氯化亚锡溶液 (40%W/V)。当场配制,把 80g 无水氯化亚锡溶解,与 33ml 浓盐酸一起加热,然后用水把溶液稀释至 200ml,贮存于塑料瓶中。

氯化钠溶液 2%W/V。

氢氧化钠溶液 20%W/V。

盐酸洗涤液 1%V/V。

### 1.3 实验步骤

**1.3.1 样品分解** 把准确标量的细粉状和均匀样品(2g 矿石、精矿和铀; 5g 硅酸盐和铁系岩矿)移入 100ml 或 250ml 的聚四氟乙烯烧瓶中(见注意事项 1), 加入浓氢氟酸和王水各 25ml, 然后用聚四氟乙烯棒搅拌该混合物。用聚四氟乙烯盖盖住烧杯, 在砂浴器上加热几小时, 然后移去盖子, 在砂浴器上把溶液蒸干。冷却, 加入 20ml 浓硝酸, 用聚四氟乙烯棒弄碎任何团块, 然后把溶液蒸干, 并重复进行。向残渣加入 20ml 王水和 5ml 2% 的氯化钠溶液(见注意事项 2), 按上述方法把任何团块弄碎, 然后盖住烧杯, 并在蒸气浴器上加热溶液, 以使可溶盐溶解(见注意事项 3)。去盖, 在砂浴器上把溶液蒸发至湿渣, 然后加入 10ml 浓盐酸, 再次把溶液蒸发至湿渣, 并重复进行以保证把该贵金属盐完全变成氯化物。向残渣添加 5ml 浓盐酸和 50ml 水, 加热使盐溶解, 然后, 如果需要, 把溶液过滤(9cm Whatman No. 40 滤纸), 用 1M 热盐酸彻底洗涤滤纸及残渣。保留滤液。

把滤纸移入 5ml 的 Coors 瓷坩埚中, 在 450℃ 下燃烧滤纸, 在 800℃ 下灼烧残渣 30 分钟。把残渣移入研钵中, 彻底研磨, 然后把它移入碳玻璃坩埚中。把残渣与 2g 过氧化钠彻底混合, 用石墨盖盖住坩埚, 然后, 把它放在一个用烟筒封闭的三角架上, 再用 Meker 喷灯加热熔化混合物。让熔体冷却, 把残渣溶于热的浓盐酸中, 把此溶液加到主要溶液中去。把所得溶液移入 100ml 标准烧瓶中, 用水稀至刻度, 然后把溶液转入塑料瓶中, 整个实验过程都进行空白试验。

**1.3.2 用离子交换法分离贵金属** 把用上述方法获得的试液分每份 50ml 移入 400ml 的烧杯中(见注意事项 4), 用水稀释至 300ml, 然后用 2% 氢氧化钠溶液(用 pH 计)把 pH 调节至  $1.5 \pm 0.3$ 。让所得溶液以 2ml/min 的速度流过离子交换柱, 把洗涤液收集在 1 升的塑料量筒中。用 250ml 1% 盐酸洗液洗涤交换柱, 把洗液收集在装有洗脱液的量筒中。把洗脱液加洗液移入 600ml 硼硅酸盐烧杯中, 用 1% 盐酸淋洗量筒, 加入 1ml 2% 氯化钠溶液并把溶液蒸发到 5ml。用少量的 1M 盐酸洗涤烧杯, 把溶液转入 10ml 烧杯中, 并在蒸气浴器上蒸至湿渣。加入 0.5ml 1M 盐酸, 在蒸气浴器上缓慢加热溶解盐类, 把此溶液移入适当大小的标准烧瓶中(1 或 2ml), 用少量的 1M 盐酸淋洗烧杯, 然后, 用同样的酸稀至刻度, 并把所得溶液贮存于有塞的塑料小瓶中。

测定试液中贵金属的高峰吸光度, 在“设备”部分及表 1 与表 2 所介绍的条件下进行测定(见注意事项 5)。参照同时由校准溶液得到的峰高值绘成的适当校准曲线来确定每种元素的浓度(见注意事项 6)。

**1.3.3 用碲共沉淀法分离贵金属** 依据贵金属的浓度(见注意事项 7), 如果需要, 吸取 50ml 或更多的按“样品分解”部分所述方法制备的试液放入 250ml 的烧杯中(见注意事项 4), 加入 5ml 碲溶液(1mg/ml), 把溶液加热至沸点。滴加 40% 的氯化亚锡溶液, 直到生成大量黑色沉淀, 再加入过量 10ml。使溶液激烈沸腾 15 分钟或更长, 直到沉淀凝聚, 并使上清液变成清澈, 然后, 使用缓慢吸取法与 1 升的 Millipore 真空过滤瓶, 把溶液滤过 Millipore Type HA0.45 $\mu$ m 滤膜。用 1M 盐酸液流把沉淀物定量地转入滤膜, 然后, 用酸彻底洗涤沉淀物。把滤膜移入 5ml 的烧杯中, 盖住烧杯, 加入 3ml 王水并缓慢加热以溶解滤膜和沉淀物。去盖, 加入 1ml 2% 氯化钠溶液(见注意事项 2), 在加热板上把溶液蒸发至 1ml, 然后在蒸气浴器上蒸发至干。如果保留任何黑色残渣, 则加入 3ml 浓硝酸, 加热破坏残渣, 然后在加热板上把溶

液蒸干。加入 1 ml 王水, 用表面皿盖住并缓慢加热溶解盐类。去盖, 用水下侧淋入烧杯, 并在蒸气浴器上把溶液蒸干。向残渣添加 2ml 浓盐酸, 在蒸气浴器上把溶液蒸干, 再重复此步, 以保证所有的盐都转为氯化物。用 0.5ml 1M 盐酸在蒸气浴器上加热溶解盐类, 把溶液移入适当大小的标准烧瓶中 (1ml 或 2ml), 然后, 按上述方法进行贵金属测定。

**1.3.4 校准曲线** 绘出增加每种金属的数量 (标准溶液的体积由  $5\mu\text{l}$  变化至  $30\mu\text{l}$ , 加上试剂空白溶液  $10\mu\text{l}$ , 见注意事项 6) 时所获得的高峰吸光度曲线, 以制得每一系列实验的校准曲线, 以便确定未知试液中的贵金属。对于岩矿试样, 达到  $10\text{ng/ml}$  Ru, Rh 或 Pd 和  $100\text{ng/ml}$  Pt 或 Ir, 对于铀矿石和精矿, 达到  $10\text{ng/ml}$  Ag,  $25\text{ng/ml}$  Au,  $50\text{ng/ml}$  Rh,  $100\text{ng/ml}$  Ru, Pd 或 Ir 和  $1000\text{ng/ml}$  Pt。

#### 1.4 注意事项

1. 使用前, 烧杯应用适当的洗涤剂彻底清洗, 再用热的王水处理, 并用去矿化水彻底清洗。如果采用离子交换分离法, 则一个交换柱不应取 2g 以上试样。

2. 加入氯化钠以形成贵金属氯络合物, 并防止蒸发时由于分解成游离金属 (尤其是金与铂) 的可能损失。

3. 在本研究工作中, 像 CCRMP 铁系岩矿这样的试样 (见表 7) 在此步产生清澈的溶液。

4. 不应让试液在硼硅酸盐烧杯中静置太久, 因为会发生不完全分离的氢氟酸浸蚀烧杯, 导致烧杯底部分离出二氧化硅。

5. 如果需要稀释, 特别是对于金、银与钯的测定, 就用 1M 盐酸稀释适当等份的试液。在有些情况下, 可能需要稀释 5 至 100 倍。

6. 无需校正试剂空白, 因为这是对于在绘制校正曲线时对校正所取标准溶液添加  $10\mu\text{l}$  (每份) 的空白溶液产生每次增量的补偿。

7. 对于测定银, 不推荐采用这种分离法。

## 2 结果与讨论

初步研究 (表 3) 表明, GFAAS (采用高温覆盖的石墨管) 的测定结果具有测定多数岩矿和有关物料中所有贵金属的足够灵敏度, 只要采用适当的分离预富集步骤。由于这些元素 (除钼外) 在以氟化物挥发除硅和用王水和盐酸反复蒸发把氟化物转化成氯化物后, 可用阳离子交换色谱法方便的分离, 用接近于 CCRMP 参考矿石、硫化精矿、镍铜铀、含铂黑砂 (即分别为 SU-1a, PTC-1, PTM-1 和 PTA-1) 成分的四种模拟试液 (相当于 1g 真实试样), 研究了这种分离方法。把所需体积的铁、铝、镁、钙、铜、镍和钴的稀盐酸溶液与硝酸铅水溶液混合配制这类溶液。省去了硅、硫和钼, 因为它们在样品分解阶段就被除去了。表 4 表明在这些试验中, 获得了贵金属基本上不完全的回收率。但是, 后来用 3-5g 真实硅酸盐岩矿样品进行的试验表明, 铂与铀的结果较高, 因为采用离子交换法, 各种元素如钛、钙、镁与铈分离不完全。进一步的研究表明, 如果像以前那样先用碲共沉淀法把贵金属与脉石元素分离, 按着用王水溶解沉淀, 最后把盐转变成氯化物, 再进行 GFAAS 测定, 可取 5g 物料进行分析。

表3 用高温复盖石墨管测定贵金属的灵敏度

元 素	雾化温度℃	灵敏度*	
		本研究	制造厂的值
Ru	2700	$3 \times 10^{-11}$	$2.5 \times 10^{-11}$ (在 2600℃)
Rh	2600	$1 \times 10^{-11}$	
Pd	2600	$7 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-11}$ (在 2500℃)
Ag	2000	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$
Os	2700	$1 \times 10^{-9}$	
Ir	2700	$4 \times 10^{-11}$	
Pt	2700	$8 \times 10^{-11}$	$9 \times 10^{-11}$
Au	2400	$3.7 \times 10^{-12}$	$4 \times 10^{-12}$

\* 一发生变化的元素重量 (g) 与吸光度为 0.0044 的纯溶剂或空白的比较

表4 阳离子交换分离后石墨炉 AAS 法测定模拟溶液中的贵金属 ( $\times 10^{-6}$ )

模 拟 样 品	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt		Au		Ag	
	加入	测得	加入	测得										
SU-1a	0.45	0.43	0.10	0.10	1.2	1.1	0.67	0.65	1.0	1.1	0.20	0.20	5.0	5.0
PTC-1	0.45	0.45	0.60	0.63	27	26	0.67	0.65	6.6	6.7	0.70	0.67	6.0	5.9
PTM-1	1.6	1.6	0.90	0.92	18.5	18.3	0.67	0.67	12.8	12.5	1.8	1.8		
PTA-1	0.45	0.46	0.05	0.05	0.92	0.86	0.67	0.66	6.6	6.7	0.30	0.29		

所得结果是两个值的平均

表5 用离子交换 (IX) 或碲共沉淀 (Te) 法分离后 CCRMP 和其它参考物料中的贵金属的测定, 重复测定的平均值或选择值 ( $\times 10^{-6}$ )

元 素	SU-1a			PTC-1			PTM-1			PTA-1			SARM-7	
	本研究		其它值	本研究		其它值	本研究		其它值	本研究		其它值	本研究	其它值
	IX	Te		IX	Te		IX	Te		IX	Te	IX	Te	
Ru	0.2	0.1	-	0.4	0.6	0.59*	0.7	0.63	0.7+	0.2	<0.2	0.35+	0.3	0.4≠§
Rh	0.1	0.1	0.08 <sup>△</sup>	0.6	0.6	0.62±0.07 <sup>△</sup>	1	0.9	0.9±0.2 <sup>△</sup>	0.05	0.02	<0.1+	0.2	0.2≠§
Pd	0.4	0.34	0.37±0.03 <sup>△</sup>	11.3	11	12.7±0.7 <sup>△</sup>	8	7	8.1±0.7 <sup>△</sup>	<0.1	0.02	<0.1+	1.2	1.5≠1.3§
Ag	5	-#	4.3±0.3 <sup>△</sup>	3	-#	5.8±0.4 <sup>△</sup>	15	-#	66±7 <sup>△</sup>	15	-#	-	-	-
Zr	-	0.03	-	0.2	0.2	0.2*	0.2	0.2	0.6+	-	0.1	0.3+	0.04	0.07≠0.06§
Pt	1	1	0.41±0.06 <sup>△</sup>	3.2	3.1	3.0±0.2 <sup>△</sup>	5.6	6	5.8±0.4 <sup>△</sup>	3.3	3.2	3.05±0.14 <sup>△</sup>	3.7	3.7≠, 3.2§
Au	0.2	0.17	0.15 <sup>△</sup>	0.7	0.7	0.65±0.10 <sup>△</sup>	1.8	1.8	1.8±0.2 <sup>△</sup>	0.3	0.3	-	0.3	0.31≠

\*—Hoffman 等人的值; +—Sen Gupta 的值; ≠—Steele 等人的值; §—Date 等人的值; △—Steger 的值; #—由于碲发生干扰而不能测定

应用:

表5说明, 用离子交换法分离后获得的CCRMP参考物料中的贵金属结果, 在多数情况下及可应用的地方, 与用碲共沉淀法分离后获得的结果十分符合。用这两种方法获得的结果也与保证值或仅据资料所给值十分符合, 同时与其它研究者所报道的值很一致。用南非参考物料SARM-7获得的结果也与早期报道的值相符。表6表明, 用碲共沉淀法获得的两种中国参考物料和四种美国地质局岩矿中钌、铑、钯、铱和铂的结果大部分与其它报道值相当接近。表7也说明, 用此法获得的四种CCRMP铁系岩矿中钌、钯和铱的结果与最近在此实验室中

用同位素稀释电感耦合等离子体质谱法获得的结果相符。用此法不能得到岩矿中铑和铂的结果，因为铑是单一同位素，且未鉴别的干扰效应会引起铂的结果变高。

表6 用碲共沉淀法预富集后，中国和美国地质局参考岩矿中  
五种铂族金属的测定结果（单次测定）

样品*	测得贵金属 ( $\times 10^{-9}$ )									
	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt	
	本研究	其它值	本研究	其它值	本研究	其它值	本研究	其它值	本研究	其它值
DZE-1	10	10 <sup>+</sup>	1.8	0.6 <sup>+</sup>	5	5 <sup>+</sup>	3	3 <sup>+</sup>	7	4 <sup>+</sup>
DZE-2	20	9 <sup>+</sup>	1.6	1.2 <sup>+</sup>	5	2 <sup>+</sup>	3	3 <sup>+</sup>	10	6 <sup>+</sup>
W-1	2.3	<400 <sup>≠</sup>	1	<1000 <sup>≠</sup>	11	14±3 <sup>≠</sup>	2	0.26-2.3 <sup>§</sup>	12	14±14 <sup>≠</sup> 12 <sup>△</sup>
DTS-1	2.8	2.5 <sup>≠</sup>	1	0.9 <sup>△</sup>	18	6.1±1.3 <sup>a</sup>	1	0.67±0.24 <sup>≠</sup> 1 <sup>#</sup>	15	5.7±3.2 <sup>≠</sup> 10±5 <sup>b</sup>
PCC-1	3	10±2 <sup>≠</sup>	2	1 <sup>△#</sup>	18	6-13 <sup>§#</sup>	3.2	4.8±1.9 <sup>≠</sup> 3.2±0.4 <sup>c</sup>	13	10±15 <sup>≠</sup> 8 <sup>#</sup>
AGV-1	3	<4000 <sup>≠</sup>	0.9	<5 <sup>≠</sup>	3	0.92-2.5 <sup>≠</sup>	—	—	1.2	1 <sup>△</sup>

\*—第一二个样品是中国参考物料，其余为美国地质局参考岩矿；+—Abbey的“可用值”；≠—Gladney等人的值；§—Ahmad等人的值；△—Abbey的可用值；#—Flanagan的值；a—Nadkarni与Morrison的值；b—Gilbert等人的值；c—Hodgt等人的值

表7 碲共沉淀后四种加拿大铁系参考样品中五种铂族金属的测定结果

样品	测得的贵金属 ( $\times 10^{-9}$ )								
	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt
	GFAAS*	ICP-MS <sup>+</sup>	GFAAS*	GFAAS*	ICP-MS <sup>+</sup>	GFAAS*	ICP-MS <sup>+</sup>	GFAAS*	
FeR-1	12	9	1.7	3	1	8	5	<3	
FeR-2	9	8	0.6	2	2	3	5	18	
FeR-3	24	14	3.6	6	5	10	5	24	
FeR-4	4	4	0.6	3	4	4	5	<3	

\*—本研究的值；+—Sen Gupta和Gregoire的值

不能用所推荐的碲共沉淀法测定银，因为测定银所用的较低灰化温度下（500℃）碲的挥发不完全，结果偏高。可应用离子交换法测定含微量及超微量银的样品，但对银含量高的样品如PTM-1（ $66 \times 10^{-6}$ 银）则不能用，因为在样品分解时，大部分银以氯化物形式沉淀出来，结果产生像表5所示的低回收率。对于中等含量（ $>150 \times 10^{-9}$ ）金的矿石、铈和精矿，碲共沉淀法产生良好结果，因为在使用GFAAS法测定金时，在需要稀释变高（50—100倍）时，碲的浓度较低，且使用较高灰化温度（1000℃）。但是，此法不能用于含金较少的硅酸盐岩矿样品（ $<10 \times 10^{-9}$ ），因为无需稀释或稍为稀释最终的试液。在这种情况下，碲干扰金的测定。对于任何其它贵金属，未观测到碲的干扰，因为测定这些金属时，采用较高热解温度（1400—1800℃）。

本研究不包括钼，因为在所推荐的样品分解条件下，钼以四氧化物形式挥发损失掉。但是如果用高氯酸挥发四氧化钼使其与脉石元素分离，再把它吸收在适当的还原介质如氢溴酸中，然后把溶液蒸发至少量(0.5—1ml)，则用GFAAS法测定钼是比较灵敏的，而且可能利用这种技术快速测定岩矿和有关物料中的钼。

译自 *Talanta* 1989 第 6 期

译编 许菱 柯醒

(上接 227 页)

Cu—As—Mo. The content of lead in ore may be used as a discrimination index of ore type. The research of minor elements shows that gold mineralization related to the ratios of Co/Ni, Cu+Pb and Rb/Sr. Gold has positive correlation to the elements; Mo, Ag, Hg, As, Pb, on vein X, but has no correlation to any elements on vein I. Based on the cluster analysis and correlation, gold mineralization were polystage on vein X and mineralizing process can be divided into three epoches with geologic setting; but only one epoch of mineralizing process were on vein I. Then, the study on the minor elements indicated that the gold mineralization on vein X verges downwards.

**Key words** Bankuan gold deposit minor element distribution pattern metallogenic prognosis Henan province

**作者简介** 孙丽娜 女 1960年生，1982年毕业于长春地质学院，地球化学找矿专业，1990年获长春地质学院矿床地球化学硕士学位。现任沈阳黄金学院副教授。通讯地址：沈阳市文化东路89号。沈阳黄金学院地质系矿床教研室；邮政编码：110015。