

金矿石的化学物相分析方法研究

张 华

(中国人民武装警察部队黄金第八支队, 新疆 乌鲁木齐 830057)

摘 要 根据金的主要矿物类型及其化学性质, 确定了金的化学物相分析的相态, 并选择适当的相态分离溶剂和测定方法, 分离和测定各相态中的金, 查明了样品中金呈游离自然金状态以及在各载体矿物中呈连生或包裹状态的量。使用国家标准物质对方法进行评价, 本法火焰原子吸收法测定金的检出限是 0.05×10^{-6} , 石墨炉原子吸收法测定金的检出限是 0.17×10^{-9} , 方法的精密度为 0.70%, 准确度为 1.32%; 同时进行了样品重复分析, 各相中金量测定结果的精密度符合测试质量规范要求。

关键词 地质学; 化学物相分析; 金矿石

含金矿体工业价值的大小, 不仅决定于矿石中的金含量, 还与其在矿石中的赋存状态密切相关。为了给选冶提金提供重要依据, 查明矿石中金的赋存状态, 需进行金矿石的化学物相分析(王岚等, 1989)。该项分析在金矿地质勘探、矿床评价以及资源的综合利用方面起到了十分重要的指导作用。然而, 金矿石化学物相分析方法报道却较少, 中南冶金研究所在研制金矿石物相分析的国家标准物质时采用的分析方法是: 以混汞法分离游离自然金; 以碘-碘化钾选择浸取溶解与各矿物连生的金; 分离连生金后的矿物经焙烧分离包裹金的硫化物, 以碘-碘化钾选择浸取硫化物中金; 最后的残渣测定其他矿物中金(王峰等, 2006)。其不足是其中的混汞法因使用汞而存在污染, 且分析的相态少, 不能完全满足地质需要。因此, 笔者选择实验室常用的相相分离溶剂, 测定了某金矿区的样品和国家标准物质中游离自然金、氧化相、硫化相、铋金相、脉石相、碲金相中金的含量, 样品测定的相对偏差达到规范要求, 方法的精密度和准确度令人满意。

1 试验部分

1.1 主要试剂

金标准溶液: 将浓度为 1 000 $\mu\text{g/ml}$ 的国家标准金储备液逐级稀释为 $\rho_{\text{Au}}=100 \mu\text{g/ml}$ 和 $\rho_{\text{Au}}=10 \mu\text{g/ml}$ 的工作溶液备用。

活性炭处理: 将粒度近 200 目的活性炭用 20 g/L 的氟化氢铵浸泡 7 天后, 用 2% 的盐酸洗去氟根, 然后用水洗多次至中性, 晾干备用。

HCl、HNO₃、H₂O₂、H₂SO₄、HF、NH₄HF₂、HClO₄、EDTA (乙二胺四乙酸二钠)、酒石酸均为分析纯; 水为蒸馏水。

1.2 仪器及工作参数

加热磁力搅拌器 (江苏金坛峰华仪器厂); 控温电热板; 马弗炉; 真空抽滤装置; 恒温水浴锅; 金空心阴极灯 (中国电子科技第十二研究所); Z-2000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计 (日本日立公司), 该仪器工作参数见表 1、表 2。

表1 火焰原子吸收仪器工作参数

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	乙炔流量/(L·min ⁻¹)	空气流量/(L·min ⁻¹)	燃烧器高度/cm	背景校正	延迟时间/s	时间常数/s	计算方式
Au	242.8	5.0	1.3	1.5	15	8	Zeem	1	1	峰面积

表2 石墨炉原子吸收仪器工作参数

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	干燥			灰化			原子化			净化		
				$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/s	氩气流量/(mL·min ⁻¹)	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/s	氩气流量/(mL·min ⁻¹)	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/s	氩气流量/(mL·min ⁻¹)	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/s	氩气流量/(mL·min ⁻¹)
Au	242.8	5.0	1.3	80-160	40	200	160-400	10	200	2300	3	停气	2500	12	200

1.3 分析步骤

1.3.1 样品处理

铈金相：称取加工至200目的样品10 g置于250 ml的烧杯中，加入100ml浓度为2 mol/L的酒石酸溶液在沸水浴中溶解1 h，过滤分离收集滤液。滤液加15 ml浓王水酸化加热处理后，用活性炭动态富集分离金。吸附金的活性炭纸饼置于箱式电炉中由低温升至650℃灰化完全。冷却取出坩埚，加入3滴20%氯化钾溶液、1~2 ml现配制的浓王水，置于水浴上蒸干，然后加浓HCl 7~9 滴再次蒸干赶尽残留HNO₃。取下冷却后，准确加入10 ml浓度为10%的HCl溶液，待测。同时做空白实验。

氧化相：将沉淀用100 ml浓度为2 mol/L的HCl洗入烧杯中，在沸水浴中溶解1 h，过滤分离收集滤液。滤液处理方法同上。

硫化相：将沉淀用混合溶剂100 ml（15% EDTA : 30%H₂O₂=2 : 1）洗入烧杯中，盖表面皿置于磁力搅拌器上搅拌4 h，放置过夜后，过滤分离收集滤液。滤液处理方法同上。

脉石相：将沉淀用5% H₂SO₄ 100 ml洗入烧杯中，再加20 ml的HF，沸水浴中溶解2 h，过滤分离收集滤液。滤液处理方法同上。

碲金相：将沉淀用100 ml HNO₃（1+1）洗入烧杯中，电热板加热溶解1 h，过滤分离收集滤液。滤液处理方法同上。

游离自然金：将沉淀用100 ml（1+1）的王水洗入烧杯中，电热板加热溶解1 h后，用活性炭动态富集分离金，后续步骤同上。

总金：称取加工至200目的样品10 g置于250 ml的烧杯中，加入100 ml（1+1）的王水，NH₄HF₂固体1 g，置于电热板加热溶解1 h，用活性炭动态富集分离金，后续步骤同上。

1.3.2 样品测定

由于有的相态金含量低，有的含量高，为了减小校准曲线所带来的偏差，提高低含量样品测定的准确度，用金标准工作溶液配制3套标准系列：0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/ml；0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/ml及0、5.0、10.0、15.0、25.0、50.0 ng/ml，根据样品含量情况选择火焰法（岩石和矿石测试规程，DZG93-09）或石墨炉法（GFAAS）测量。在仪器最佳工作条件下选择合适的标准系列建立校准曲线，然后对试样溶液进行测定。

2 结果与讨论

2.1 取样量的选择和影响

样品的均匀性和代表性，决定最终测定结果是否准确可靠。金矿样品除用有效的加工方法将样品粒度加工至200目，只有取足够质量的样品，才能将不均匀性的影响降至最小。国家标准物质证书上显示，该样品分析取样量5~20 g均可，但这并不代表本室加工的样品也能选择该取样量。因此，样品取样量分别为5.0、10.0、20.0、30.0 g时进行分析实验。测定结果见表3。

由表3结果可见,该矿区样品分析取样量至少应为10 g。但取样量过大,造成常压过滤困难,沉淀也不易洗涤干净。因此取样量大于10 g时,用抽气负压过滤的办法可以有效解决这个困难,这样分析结果的精密度更高。

2.2 相态的确定

已知金矿物共有30多种,它们主要以自然金、合金、金属互化物、碲化物-硒化物、铋化物、硫化物等产出(薛光,1990)。主要的金矿物及含金矿物有自然金、银金矿、金银矿、碲金矿;金矿床中主要的载金矿物有铋化物、硫化物、碲化物、碲硫化物等,如黄铁矿、黄铜矿、辉铋矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂、硅酸盐和石英脉石等(王岚等,1989)。根据金在岩石中的存在形式和载金矿物的可分离性,将样品中可能存在的相态划分为游离自然金、氧化相、硫化相、铋金相、脉石相、碲金相六个相态。

如果进一步根据岩矿鉴定结果,以及金矿石化学全分析和化学多元素分析结果来确定分析哪些相态,这样更有利于查明金矿石中金的赋存状态。如:试样确定为碳酸盐型矿物时,则氧化相可以认为是碳酸盐相,这时应将称取的样品加入150 ml HClO_4 (1+99)置于沸水浴加热1 h,需要时滴加 HClO_4 ,保持 $\text{pH}=1\sim 2$,然后过滤分离收集滤液;试样中不含或极少有铋元素,则可以不测定铋金相。因此,相态的选择具有相对的灵活性,也可以根据需求来确定。用于选冶的物相分析一般只需测定游离自然金、硫化金、连生金相、其它矿物中金的含量即可;而用于成矿规律研究的物相分析则需根据研究目的确定分析哪些相态,如褐铁矿中金量、黄铁矿中金量、石英中金量,针对性更强,其分离方法也就需要进一步研究了。

2.3 相态分离溶剂的选择及应注意的问题

在选择相态分离溶剂时,紧紧把握金溶于王水而不溶于其它溶剂的特性,以及主要载体矿物的化学性质而选择矿物溶出相相分离的方法(岩石矿物分析编写组,1991)。各种溶剂对矿物的作用情况见表4(杭州大学化学系分析化学教研室,1989)。分析步骤依据表4制定。

表4 各种溶剂对矿物的作用

相 态	矿物化学式	溶 剂						
		2 mol/L $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	2 mol/L HCl	5%EDTA + H_2O_2	5% H_2SO_4 + HF	HNO_3 (1+1)	(1+1) 王水	(1+1)王水+ NH_4HF_2
铋金相	Sb_2O_3 等铋的氧化物	+	+	+	+	+	+	+
氧化相	CaCO_3 MoO_3 NiO MgO Fe_2O_3 As_2O_3 等	-	+	+	+	+	+	+
硫化相	CuS FeS ZnS As_2S_3 Sb_2S_3 、 MoS_2 、 NiS PbS	-	-	+	+	+	+	+
脉石相	石英及硅酸盐	-	-	-	+	-	-	+
碲金相	AuTe_2 AuAgPd	-	-	-	-	+	+	+
游离自然金	Au	-	-	-	-	-	+	+
总金	各种类型的金矿石	-	-	-	-	-	-	+

在使用上述溶剂进行相相分离的过程中,应注意严格控制溶液浓度、加热温度、室温、搅拌速度、溶解时间,否则就会造成分离不完全。使用氢氟酸分解时应在塑料烧杯中进行,用塑料棒搅拌;磁力搅拌机的搅拌速度不能过快,否则会使内容物溅出;缓慢加入过氧化氢,防止反应剧烈发热,在冷水浴中搅拌4h,因为溶液发热可使自然金部分分解;每次过滤要用热水充分洗涤沉淀,防止残留、沾污。

2.4 富集和测定方法的选择

由于活性碳对金的吸附性、选择性优于泡沫塑料,因此使用活性炭动态分离富集金。然而,有些含金低的相态,使用FAAS法测定由于检出限达不到要求,会出现偏差大或测不出的问题,这时可以使用GFAAS测定,结果良好(叶家瑜等,2004)。亦可将待测溶液转入10 ml比色管中,加入2 ml甲基异丁酮(MIBK)萃取富集1 min,标准系列也同法操作,然后使用FAAS法测定有机相,这样可提高测定灵敏度,降低检出限(郑民奇,1993)。

2.5 方法的检出限、精密度和准确度

表3 取样量试验结果

取样量/g	测定值 $W_{\text{总金}}/10^{-6}$						
	样品1			样品2			
5.0	7.86	9.08	7.28	0.86	0.60	1.25	
10.0	9.00	8.20	9.10	0.82	1.12	1.08	
20.0	8.40	8.70	8.90	1.05	0.92	0.90	
30.0	8.80	8.62	8.70	0.92	0.98	1.00	

按国际纯粹及应用化学联合会(IUPAC)规定,对空白样品进行连续11次测定,以3倍的标准偏差除以校准曲线的斜率计算方法的检出限。计算得到火焰原子吸收法测定金的检出限是 0.05×10^{-6} ;石墨炉原子吸收法测定金的检出限是 0.17×10^{-9} 。

利用该测定方法,测定金物相国家标准物质GBW07192,测定结果与标准值进行比对验证,结果见表5。可以看到,不同测定方法之间测定结果基本一致,表明本方法具有较好的准确度和精密度。

表5 方法的精密度和准确度试验结果

相态	GBW07192					
	$w_{Au(m)}/10^{-6}$			平均 $w_{Au(m)}/10^{-6}$	RSD/%	$w_{Au(S)}/10^{-6}/10^{-6}$
硫化相	0.35	0.40	0.30	0.35	14.3	0.34
氧化相	0.045	0.050	0.055	0.050	10.0	0.15 (含碲金相)
碲金相	0.080	0.072	0.088	0.080	10.0	
脉石相	4.68	4.50	4.32	4.50	4.00	
碲金相	0.070	0.080	0.060	0.070	14.3	4.54
游离自然金	9.98	10.1	10.2	10.1	1.60	10.0
各相态含量	15.2	15.2	15.0	15.1	0.70	15.0
测定总金量	15.5	15.0	15.4	15.3	0.60	15.1

注:下角标m代表测量值,下角标S代表标准值。

2.6 样品分析

选2件金矿样品各平行3份进行分析,测定结果见表6。

表6 样品各相态中金的测定结果

相态	样品1		样品2	
	平均 $w_{Au(m)}/10^{-6}$	RSD/%	平均 $w_{Au(m)}/10^{-6}$	RSD/%
硫化相	0.24	23.2	0.36	10.0
氧化相	0.023	28.4	0.018	14.2
碲金相	0.18	11.7	0.28	7.50
脉石相	2.49	6.70	1.66	9.10
碲金相	0.030	13.3	0.045	13.7
游离自然金	5.53	3.80	2.83	4.10
各相态含量	8.49	相对偏差1.28%	5.19	相对偏差2.64%?
测定总金量	8.71		4.92	

注:下角标m代表测量值。

3 结 语

本文在已有的金化学物相分析方法的基础上,进一步研究了金矿石中金的常见相态及其分离、测定方法,并用金物相国家标准物质进行了评价,为选冶工艺研究提供了依据,可用于金矿石的化学物相分析。但还需根据样品测定结果的使用目的进行灵活运用和进一步完善,以适用各类金样品所需相态的分析。

参 考 文 献

- 杭州大学化学系分析化学教研室. 1989. 分析化学手册第二分册[M]. 北京: 化学工业出版社. 49-50, 327.
- 王 峰, 郭茂生, 王 凯. 2006. 金矿石化学物相分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 25(3): 263-269.
- 王 岚, 刘大为. 1989. 黄金生产技术[M]. 中国金属学会. 14-16, 18-20, 283-285.
- 薛 光. 1990. 金的分析化学[M]. 宇航出版社. 4-7.
- 岩石矿物分析编写组. 1991. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社. 567-568.
- 叶家瑜, 江宝林. 2004. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社. 129.
- 郑民奇. 1993. 某金矿五种单矿物中金的分析方法研究[J]. 地质实验室, 15(3): 171-173.