

酒石酸络合掩蔽铈-氢醌容量法测定铈矿石样品中的常量金

张志刚, 刘凯, 陈泓, 冯瑞, 黄劲, 魏晶晶, 詹宝

(新疆地质矿产勘查开发局第一区域地质调查大队实验室, 新疆乌鲁木齐 830013)

摘要: 应用王水溶样-活性炭富集金-氢醌容量法测定高品位铈矿石的金量时, 通常受到较高含量的铈硫砷汞等元素的干扰, 硫砷汞碳及有机质可以通过阶梯升温焙烧去除, 但是对铈则无明显去除作用。本研究在相关实验环节通过加入酒石酸使铈的干扰问题得到解决, 包括: 王水溶矿时加入酒石酸络合铈, 防止铈的化合物在酸度或温度降低时水解, 保证吸附金的活性炭灰化后的铈量小于 0.3 mg; 活性炭灰化除碳后, 用王水溶解金时再加入酒石酸, 消除了氢醌容量法滴定过程中少量铈的干扰。本方法只需在溶矿时加入一定量酒石酸, 与氢溴酸除铈、盐酸等除铈方法相比具有原理简明、测试快速等特点, 用于分析实际铈矿石的精密度 (RSD) 小于 5%, 加标回收率为 92.0% ~ 107.0%。

关键词: 铈矿石; 金; 铈; 酒石酸; 活性炭富集; 氢醌容量法

中图分类号: O655.2; O614.123

文献标识码: B

金、银、硫、砷、汞等元素常与铈矿石伴生^[1], 按照地质样品中常量金的湿法测试方法^[1-13], 应用王水溶样-活性炭富集金-氢醌容量法测定高品位铈矿石的金量时, 通常受到较高含量的铈硫砷汞等元素的干扰, 如样品直接进行王水溶解往往造成样品中的硫析出并结块, 使样品分解不完全。硫、砷、汞、碳及有机质可以通过阶梯升温方式焙烧去除, 但是焙烧对铈则无明显的去除作用^[14]。铈在王水溶矿时进入样品溶液中, 对金的影响和干扰主要表现在 3 个方面: 一是在样品溶液制备过程中, 当酸度或温度降低时铈的化合物易水解, 其产物会吸附金, 用布氏漏斗抽滤时部分金留在残渣中, 造成金的损失; 二是同时吸附了金和铈或带入铈的活性炭在灰化后, 金与铈都不能完全被王水溶解, 造成分析过程中金的损失; 三是在氢醌容量法滴定时, 样品中的部分铈也进入滴定液, 对金的测试有干扰^[14-15], 使金的测定结果总体偏低。

针对以上提到的铈的干扰问题, 前人通过加入氢溴酸或盐酸予以消除。例如, 吸附金的活性炭在灰化后, 加入溴化氢和王水在电热板上加热蒸干, 利用铈的溴化物易挥发的性质除铈, 但是只考虑了活性炭中铈对金测试的影响, 并没有考虑样品溶矿和分离富集过程中铈的影响, 金的测试结果有可能偏低^[14]。文献^[15]用盐酸反复煮沸样品至糊状, 使铈

的氯化物在煮沸样品过程挥发, 铈基本除尽后再用王水溶样, 但此方法操作冗长。

本文在各实验环节加入酒石酸, 使铈的干扰问题得到了相应的解决, 包括: 在王水溶矿时加入酒石酸络合铈, 防止铈的化合物在酸度或温度降低时水解, 可以保证样品吸附金的活性炭灰化后带入的铈量小于 0.3 mg; 活性炭灰化除碳后, 用王水水浴溶解金时再加入酒石酸, 以消除氢醌容量法滴定过程中少量铈的干扰。实验考察了加入酒石酸前后对铈干扰金测试的影响, 为准确测定铈矿石的金量提供了依据。

1 实验部分

1.1 标准溶液

金标准储备溶液: 500 mg/L, 10% 王水介质。

金标准工作溶液: 金标准储备溶液用 10% 王水稀释至 50.0 mg/L, 10% 王水介质。

氢醌标准储备溶液: 称取分析纯氢醌 0.4188 g 溶于 400 mL 水中, 加 8.3 mL 盐酸, 稀释至 1000 mL, 摇匀。此溶液 1 mL 约相当于 500 μg 金。

氢醌标准溶液: 分取 20.00 mL 氢醌标准储备溶液于 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 约相当于 10 μg 金。使用前用金标准溶液进行标定。

收稿日期: 2014-02-24; 修回日期: 2015-05-24; 接受日期: 2015-06-28

作者简介: 张志刚, 工程师, 从事岩矿分析及分析质量管理工作。E-mail: zzhgg808@sina.com。

1.2 主要试剂

磷酸、磷酸二氢钾、酒石酸、氢氟酸、盐酸、硝酸,均为分析纯。

磷酸-磷酸二氢钾缓冲溶液($\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$):称取 50.0 g 磷酸二氢钾溶于 450 mL 水中,加 10 mL 磷酸,用磷酸将 pH 调至 2.0 ~ 2.5,稀释至 500 mL,摇匀。如果缓冲溶液中含有还原物质可加氯水氧化,然后煮沸除去过量氯气。

酒石酸溶液(100 g/L):络合剂和掩蔽剂。

活性炭(粒度 0.074 mm):用 5% 氟化氢铵浸泡 3 天,用 10% 盐酸和去离子水洗净氟离子后使用。

1.3 实验方法

(1)王水溶样:称 20.0 g 样品于瓷舟中,放入马弗炉,将温度设置为 250℃,焙烧至烟冒尽。再把马弗炉的温度调高 50 ~ 100℃ 后焙烧至样品烟冒尽。如此每升温 50 ~ 100℃ 都焙烧至样品烟冒尽,直至马弗炉阶梯升温至 650℃ 时焙烧 1 h 后取出,冷却后将样品移入 400 mL 烧杯中加入酒石酸(加入样品中铈量两倍的酒石酸,如样品中铈含量为 20% 则加入 8 g 酒石酸),加入 50% 王水 100 mL(如铈含量大于 5.0% 可适当多加王水)。盖上表面皿于电热板上微沸溶解 45 min 左右,取下。

(2)活性炭富集分离:用水稀释至 150 mL,加入 10 g/mL 动物胶 5 ~ 10 mL(使溶液中的胶体沉淀,有利于布氏漏斗抽滤),在带有吸附柱的布氏漏斗上抽气过滤。用 2% 王水洗沉淀数次,取下布氏漏斗。热的 1% 氟化氢铵和 2% 热盐酸和温水洗吸附柱各 4 ~ 5 次,取下吸附柱中的活性炭放在 50 mL 瓷坩锅中,在马弗炉内从室温逐渐升至 580℃ 灼烧至无黑色炭粒为止,取出冷却。加入 50% 王水 2 mL、1 滴饱和氯化钾溶液、2 滴 10% 酒石酸溶液在水浴上蒸干,再加 5 滴盐酸并蒸至无酸味,取下冷却。

(3)氢醌容量法测定:在制备的样品溶液中加入 5 mL 磷酸-磷酸二氢钾缓冲溶液($\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$),立即用氢醌标准溶液滴定至氯化金的黄色几乎褪去后,加 2 滴联苯胺指示剂,继续滴定至黄色褪去为终点,记录消耗氢醌标准溶液的体积,计算样品中金的含量。

2 结果与讨论

2.1 阶梯升温对铈矿石样品焙烧的效果

在焙烧时如果直接将马弗炉的温度设在 650℃ 就会造成硫、砷等含量高的样品结块,而且硫、砷等

元素挥发不完全,采用阶梯升温方式焙烧样品可以消除硫、砷、汞、碳及有机质等物质的干扰。为了验证阶梯升温方式对样品分解的影响,将一个含硫 26.36%、含砷 3.86% 的铈矿石样品(1号)称取 3 份(每份 20.0 g)分别采取不进行样品焙烧和直接升温、阶梯升温的方式焙烧样品进行实验,直接升温焙烧后发现样品有结块,阶梯升温焙烧后的样品则为粉末状。采用 1.3 节实验方法将 3 组样品进行处理与测试,金的测定结果分别为 3.17、4.10、9.12 $\mu\text{g/g}$,可见直接升温焙烧的样品与阶梯升温焙烧的样品相比,测定结果严重偏低。采取不进行焙烧而直接溶解样品,或直接升温焙烧样品,这两种溶样方式造成样品结块或硫、砷挥发不完全,金在溶样时不能完全溶解,与阶梯升温焙烧相比,结果严重偏低且不稳定。采取阶梯升温方式焙烧,硫和砷含量较高的样品也能达到好的焙烧效果,金量的测定结果稳定。

2.2 铈对金量测定的影响

2.2.1 样品溶液制备过程中铈化合物水解吸附的金量

在样品溶液制备过程中,当酸度或温度降低时铈的化合物易水解,其水解产物会吸附金,在布氏漏斗抽滤时部分金与铈的水解产物留在了残渣中,造成金的测试结果偏低。

称取金属铈(纯度 99.99%)各 1.5、3.0、6.0 g 置于 400 mL 烧杯中,加入 50% 王水 100 mL,分别加入 50.0 mg/L 金标准溶液 3.0、6.0、12.0 mL;盖上表面皿于电热板上微沸溶解 1 h 左右,取下冷却,加水至 150 mL 左右,移入 200 mL 容量瓶中摇匀定容。用中速定量滤纸过滤,滤液用电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)测定金量,结果列于表 1。实验中可以观察到,在加热溶样过程中溶液是清亮的,加热停止温度降低和其后稀释过程中产生了大量白色的铈化合物水解产物。铈的化合物发生水解把部分金吸附至沉淀中,金的回收率随着铈含量的增加而降低(72.8% ~ 83.6%,见表 1),所以溶样过程中必须防止铈化合物的水解才能避免金在分析过程中的损失。

2.2.2 氢醌容量法滴定液中的铈对金量测定的影响

吸附了金的活性炭在灰化后,用王水溶金后采用氢醌容量法进行滴定,样品中的部分铈也进入了滴定液中,铈对金的测试有正干扰。

表1 铋化合物水解吸附的金量

Table 1 The adsorption of gold due to antimony compound hydrolysis

样品编号	铋的加入量 (g)	铋的含量 (%)	金的加入量 (μg)	金的测定值 (μg)	金的回收率 (%)
A	1.5	7.50	150	125	83.6
B	3.0	15.0	300	242	80.8
C	6.0	30.0	600	437	72.8

在4个30 mL瓷坩埚中各加入100 μg 的金(相当于样品金含量为5.00 $\mu\text{g}/\text{g}$)和不同量的铋标准溶液,加入50%的王水2 mL和1滴饱和氯化钾溶液,水浴蒸干,再加5滴盐酸并蒸至无酸味,用氢醌容量法测定金量。从表2分析结果可见,金的回收率偏高(113.4%~140.0%),可以判断滴定液中的铋对金的氢醌容量法测试存在正干扰。

表2 铋对氢醌容量法测定金量的干扰

Table 2 Interference of Sb on Au in hydroquinone volumetric method

样品编号	金的加入量 (μg)	铋的加入量 (mg)	金的测定值 (μg)	金的回收率 (%)
D	100.0	0.2	113.4	113.4
E	100.0	0.5	117.2	117.2
F	100.0	1.0	129.6	129.6
G	100.0	1.5	140.0	140.0

2.3 加入酒石酸对金量测定的影响

针对制备样品溶液过程中,以及使用氢醌容量法在滴定金时,铋的干扰造成金测试结果不准确的问题,以下两个实验证明了可以通过加入酒石酸消除铋的影响。

2.3.1 王水溶矿时加入酒石酸测定的金量

称取金属铋(99.99%)1.5、3.0、6.0 g置于400 mL烧杯中,分别加入3.0、6.0、12.0 g酒石酸,加入50%的王水100 mL,加入50.0 mg/L金标准溶液3.0、6.0、12.0 mL。盖上表面皿于电热板上煮沸溶解1 h左右,取下冷却,加水至150 mL左右,移入200 mL容量瓶中定容,摇匀,用中速定量滤纸过滤。滤液用ICP-OES法测定金量,结果列于表3。

实验中可以观察到,加入了酒石酸后,在整个溶样过程中溶液始终保持清亮(包括停止加热后溶液温度降低和其后稀释过程),可以判断在实验条件下铋的化合物完全与酒石酸络合没有水解。加入酒石酸后金的回收率在99.3%~101.4%(表3)。酒石酸与铋络合的理论质量比为150.09:121.76,考虑到地质

样品基体较为复杂,实验选择在溶样阶段加入酒石酸质量是样品中铋质量的2倍^[16],可以解决测试过程中铋的化合物水解把部分金带入沉淀中的问题。

表3 王水溶矿时加入酒石酸的金回收率

Table 3 Recovery of Au in sample dissolution with addition of tartaric acid

样品编号	铋的加入量 (g)	酒石酸的加入量(g)	金的加入量 (μg)	金的测定值 (μg)	金的回收率 (%)
A	1.5	3.0	150.0	149.0	99.3
B	3.0	6.0	300.0	304.2	101.4
C	6.0	12.0	600.0	602.4	100.4

2.3.2 氢醌容量法滴定液中加入酒石酸测定的金量

在一系列30 mL瓷坩埚中各加入100 μg 的金和不同量的铋标准溶液,加入50%的王水2 mL和1滴饱和氯化钾溶液,加入10%酒石酸溶液2滴,水浴蒸干,再加5滴盐酸并蒸至无酸味,用氢醌容量法测试金量。

不加入酒石酸金的回收率在113.4%~140.0%(见表2),铋对金的氢醌容量法测试有正干扰。加入酒石酸后金的回收率在97.8%~103.2%(见表4),可以判断在活性炭带入的铋量小于1.5 mg的情况下加入2滴10%酒石酸溶液解决了铋对氢醌容量法测试的正干扰。1.3节实验方法进入活性炭中的铋量都小于0.3 mg(详见下节2.3.3),加入酒石酸后可以解决铋对氢醌容量法测试的正干扰。

表4 滴定液中加入酒石酸的金回收率

Table 4 Recovery of Au in the titration solution with addition of tartaric acid

样品编号	金的加入量 (μg)	铋的加入量 (mg)	10%酒石酸的加入量	金的测定值 (μg)	金的回收率 (%)
D	100.0	0.2	2滴	103.2	103.2
E	100.0	0.5	2滴	97.8	97.8
F	100.0	1.0	2滴	102.4	102.4
G	100.0	1.5	2滴	99.8	99.8

2.3.3 活性炭灰化后残渣中铋对金测试的影响

测试过程中同时吸附了金和带入铋的活性炭在灰化后,金与铋都不能完全被王水溶解,形成了黑色的残渣,使部分金未能进入测试液^[15],造成金的测试结果偏低。

取一个含铋43.6%的样品(2号)分别称取3份按1.3节实验方法和文献[5](未加入酒石酸)的

活性炭吸附进行3次平行实验,收集灰化后的残渣,硫酸溶样稀释定容后用原子吸收光谱法测试铈^[5],铈的测定结果分别为0.23、0.27、0.21、68.2、50.3、71.2 mg,可见在溶解和分离的阶段中加入酒石酸后能进入活性炭中的铈都小于0.3 mg,灰化后加王水水浴溶解未形成黑色的不溶残渣,两种实验方式灰化后残渣中的铈量差别很大,同时也可以判断直接王水溶矿进入活性炭中的铈基本上都是由于抽滤时温度降低后铈的化合物水解留在了吸附柱上,活性炭在酒石酸存在的条件下对铈没有明显的吸附作用。而按文献[5]方法(未加入酒石酸)进行处理,灰化后残渣中的铈含量在50.3 mg以上,在王水中形成了黑色的残渣,造成金的测试结果偏低。

2.4 方法准确度和精密度

由于缺乏含铈较高的矿石金分析标准物质,选取2个实际铈矿石样品分别称样12份,按1.3节实验方法处理并进行滴定,考察方法的精密度,计算获得精密度(RSD)分别为2.9%和3.7%,小于5%。

按1.3节实验方法在溶矿时加入金标准溶液进行回收实验,获得加标回收率为92.0%~107.0%。根据《地质矿产实验室测试质量管理规范》,被测组分含量在1.0~100.0 μg/g时加标回收率允许限在90%~110%之间,本方法符合规范要求。

3 结论

测定铈矿石中的常量金,必须考虑消除铈的干扰。本文采用阶梯升温焙烧样品-王水溶样-活性炭富集金-氢醌容量法测定铈矿石中常量金的含量,对铈干扰金测试的影响进行了较全面的方法实验,通过在不同实验环节加入酒石酸,铈的干扰问题得到了相应的解决。与氢溴酸除铈、盐酸除铈等处理方式比较,本方法只需在溶矿时加入一定量的酒石酸,具有原理简明、测试快速等特点,值得在行业进行推广应用。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:134-145,614-625.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition: Vol. 3) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 134-145, 614-625.
- [2] 张志刚,刘凯,黄劲,等. 王水溶样-氢醌容量法测定

- 碳酸盐地质样品中的金[J]. 岩矿测试,2014,33(2): 236-240.
- Zhang Z G, Liu K, Huang J, et al. Sample Dissolved by Aqua Regia—Determination of Hydroquinone Volumetric Method in Which the Carbonate Gold in Geological Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 236-240.
- [3] 付文慧,艾兆春,葛艳梅,等. 火焰原子吸收光谱法测定高品位金矿石中的金[J]. 岩矿测试,2013,32(3): 427-430.
- Fu W H, Ai Z C, Ge Y M, et al. Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Gold in the High Grade Gold Ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 427-430.
- [4] 袁键中,石英. 活性炭吸附火焰原子吸收测定地质样品中的金[J]. 黄金,2011,22(5):44-46.
- Yuan J Z, Shi Y. Activated Carbon Adsorption Flame Atomic Absorption for Determination of Gold in Geological Samples[J]. Journal of Gold, 2011, 22(5): 44-46.
- [5] 葛艳梅. 王水溶样-火焰原子吸收光谱法直接测定高品位金矿石的金量[J]. 岩矿测试,2014,33(4):491-496.
- Ge Y M. Direct Determination of High Grade Gold in Ore by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Aqua Regia Sampling Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 491-496.
- [6] 刘涛,李念占,张汝生. 封闭溶样氢醌容量法测定焙烧矿样中的金[J]. 黄金,2007,28(11):49-50.
- Liu T, Li N Z, Zhang R S. Enclosed Sample Hydroquinone Volumetric Method Determination of Gold in Roasted Ore Samples[J]. Journal of Gold, 2007, 28(11): 49-50.
- [7] 薛光,姚万林,刘永生. 地质样品中金富集分离方法的最新进展[J]. 黄金,2004,25(3):45-52.
- Xue G, Yao W L, Liu Y S. The Latest Progress of Geological Samples Gold Enrichment and Separation Method[J]. Journal of Gold, 2004, 25(3): 45-52.
- [8] 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, 2002, 28(2): 147-150.
- Tan J A, Hei W L, Huang X H, et al. Plastic Foam Adsorption-Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Determination of the Gold Ore [J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 28(2): 147-150.
- [9] 索明源. 金矿样品采样-加工-化验质量的综合研究[J]. 岩矿测试,2001,20(1):60-64.
- Suo M Y. Gold Sample, Sampling-Processing-Test the Quality of Comprehensive Study [J]. Rock and Mineral

- Analysis, 2001, 20(1): 60-64.
- [10] 冯玉怀, 王延安, 杨丙雨. 2000年金分析测定的进展[J]. 黄金, 2001, 22(12): 39-44.
Feng Y H, Wang Y A, Yang B Y. In 2000 Gold Determination of Progress[J]. Journal of Gold, 2001, 22(12): 39-44.
- [11] 杨丙雨, 冯玉怀, 石星明. 90年代前五年中国金分析测定的成就[J]. 冶金分析, 1996, 16(6): 29-32.
Yang B Y, Feng Y H, Shi X M. For Five Years before the 90s China Gold Determination of Achievement [J]. Metallurgical Analysis, 1996, 16(6): 29-32.
- [12] 唐肖枚, 王凯. 选择溶解法分析矿石中金的赋存状态[J]. 冶金分析, 1984, 4(6): 53-55.
Tang X M, Wang K. Choose Dissolved Method Analysis the State of Gold in Ore [J]. Metallurgical Analysis, 1984, 4(6): 53-55.
- [13] 王子玉, 刘春艳. 火焰原子吸收测定金及含金岩样的分解[J]. 冶金分析, 1990, 10(1): 50-52.
Wang Z Y, Liu C Y. Flame Atomic Absorption Determination of Gold and Jin Yan Sample Decomposition [J]. Metallurgical Analysis, 1990, 10(1): 50-52.
- [14] 李太星, 朴哲洙. 含锑地质试样中金的测试[J]. 岩矿测试, 1991, 10(1): 66-67.
Li T X, Piao Z Z. Antimonial Geological Gold's Test Sample [J]. Rock and Mineral Analysis, 1991, 10(1): 66-67.
- [15] 徐洛, 章勇, 马玲, 等. 盐酸除锑-原子吸收测定锑矿中的金[J]. 岩矿测试, 2001, 20(2): 142-144.
Xu L, Zhang Y, Ma L, et al. Hydrochloric Acid in Addition Antimony-Atomic Absorption Determination of Gold in the Antimony [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(2): 142-144.
- [16] 北京化学试剂公司编著. 化学试剂标准手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 376-378.
Beijing Chemical Reagent Company. Chemical Reagent Standards Manual [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 376-378.

Determination of Gold in Antimony Ores by Hydroquinone Volumetric Method with Antimony Tartrate as Complexing and Masking Agent

ZHANG Zhi-gang, LIU Kai, CHEN Hong, FENG Rui, HUANG Jin, WEI Jing-jing, ZHAN Bao
(Laboratory of the First Regional Geological Survey Brigade, Xinjiang Bureau of Geology and Mineral Resources, Urumqi 830013, China)

Abstract: The traditional method of determining gold in antimony ores commonly includes sample digestion by aqua regia, preconcentration of gold by activated carbon, and measurement by hydroquinone volumetric technique. The traditional method suffers from the high contents of antimony, sulfur, arsenic, and mercury. Sulfur, arsenic, mercury, and carbon can be removed by stepwise heat, but antimony cannot be removed. In this study, tartaric acid is added to eliminate the interference of antimony. Adding tartaric acid to aqua regia during sample digestion can prevent proteolysis of antimony compounds as the acidity or temperature decreases. This step can ensure that the antimony quantity is less than 0.3 mg after the ashing of activated carbon that has adsorbed gold. After being ashed, tartaric acid is again added in aqua regia to dissolve gold, eliminating the interference of antimony on gold during hydroquinone volumetric determination of gold. The proposed method suggests adding tartaric acid at the sample digestion stage is simple and rapid relative to the method of antimony elimination by hydrobromic acid and hydrochloric acid. The relative standard deviation of natural sample analysis is less than 5% and standard-addition recovery is 92.0% - 107.0%.

Key words: antimony ore; gold; antimony; tartaric acid; activated carbon enrichment; hydroquinone volumetric method