金化合物化学分析方法

金量的测定

硫酸亚铁电位滴定法

试验报告

金化合物化学分析方法

金量的测定

硫酸亚铁电位滴定法

邢银娟、甘建壮金娅秋陶赛祥杨梅英曾荷峰杨辉王腾赵文虎马媛匡飞平朱武勋

（贵研铂业股份有限公司稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，昆明 650106）

前言

金化合物（KAu(CN)2、KAu(CN)4、KAuCl4、NaAuCl4、HAuCl4、AuCl3、[(C6H5)3P] AuCl）作为重要的贵金属材料，主要应用于饰品镀金、仪器仪表精饰、防腐、红外反射装置、电子线路等方面。随着电子、饰品等行业的快速发展，对金化合物的需求也越来越大，更多的金化合物已逐渐被认识和应用，如AuCl3、[(C6H5)3P] AuCl。然而这些金化合物还没有相应的检测标准，为了对产品质量的更好监控，使得建立相应金化合物中金量的测定方法成为必要。本文采用硫酸亚铁电位滴定法测定AuCl3、[(C6H5)3P] AuCl中金量，研究了试料的处理、测定条件的选择、不同方法间的比对、进行了试料的加标回收及方法精密度试验。

1 试验部分

1.1主要仪器与试剂

微波溶样仪（功率不大于1200W）； pHS-3C型酸度计；磁力搅拌器；铂电极；饱和氯化钾甘汞电极。微量滴定管（最小刻度0.0050mL）；盐酸（ρl .19g/mL）；硝酸（ρl .42g/mL）；硫酸(ρl .84g/mL)；磷酸(ρl .70g/mL)；高氯酸；过氧化氢（体积分数为30%）；高锰酸钾溶液(20g/L)；硫酸（4+96）；盐酸与硝酸混合酸（3+1）；氯化钠溶液（250g/L）；

硫酸与磷酸混合酸：量取200mL硫酸于瓷蒸发皿中，加热至冒白浓烟，边搅拌边滴加高锰酸钾溶液至红色不褪，取下，冷却。加入200mL磷酸，混匀。转入500mL玻璃瓶。

金标准溶液：称取0.5g金属金（≥99.99%），精确至0.0001g，置于400mL烧杯中，加10mL盐酸与硝酸混合酸，盖上表面皿，水浴加热至完全溶解，取下。用少量水冲洗表面皿及烧杯壁，加5.0mL氯化钠溶液，水浴蒸至湿盐状，取下。加4mL盐酸，用少量水冲洗烧杯壁，水浴蒸至湿盐状。如此反复3次-4次，取下。加200mL盐酸，，转入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度。混匀。此溶液1 mL含1mg金。

硫酸亚铁标准滴定溶液：称取10.5g硫酸亚铁(FeSO4•7H2O)固体，溶于盛有5000mL硫酸的玻璃瓶中，混匀，放置一周后标定。

1.2方法原理

氯化金试料用少许水溶解，再加盐酸与过氧化氢。三苯基膦氯化金试料用硝酸与高氯酸溶解。在硫酸与磷酸介质中，于试液中插入铂指示电极和饱和氯化钾甘汞参比电极，调节酸度计至电位档，于电磁搅拌下，用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定Au(III)至Au(0)，至近终点时，再用微量滴定管滴定至电位值突跃最大为终点。

2 结果与讨论

2.1氯化金中盐酸及过氧化氢的加入量

由于氯化金易溶解采用不同比例的盐酸、过氧化氢对氯化金进行溶解，试验结果见表1。考虑到原标准中氯金酸钾、氯金酸钠、氯金酸的溶解方法，加5mL盐酸、0.2mL过氧化氢，满足测定要求。所以氯化金中盐酸及过氧化氢的加入量为5mL盐酸、0.2mL过氧化氢。

表1氯化金中盐酸及过氧化氢的加入量的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入盐酸、过氧化氢比例（HCl:H2O2） | 测定数据（%）  真值（47.65%） | 结果描述 |
| 5：0.1 | 47.66 47.64 47.64 | 结果无明显影响。 |
| 5:0.2 | 47.63 47.65 47.67 | 结果无明显影响。 |
| 5:0.3 | 47.64 47.62 47.66 | 结果无明显影响 |
| 5:0.4 | 47.66 47.65 47.67 | 结果无明显影响。 |
| 5:0.5 | 47.62 47.68 47.66 | 结果无明显影响。 |

2.2 三苯基膦氯化金中硝酸的加入量

由于硝酸在试验中具有破坏试料中有机基团的功能，所以试选了硝酸加入量为5mL、10mL、15mL、20mL分别进行实验，结果表明，所测数据没有明显差异，加入硝酸过少则试料不能完全分解，本次试验选择加入量为10mL。

表2三苯基膦氯化金中硝酸的加入量的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硝酸加入量 | 测定数据  真值（38.62%） | 结果描述 |
| 5 | ------- | 硝酸分解时间较短，泡沫较多，加入高氯酸反应剧烈 |
| 10 | 38.65 38.63 38.61 | 结果无明显影响。 |
| 15 | 38.63 38.66 38.60 | 结果无明显影响 |
| 20 | 38.61 38.65 38.67 | 结果无明显影响。 |

2.3 三苯基膦氯化金中高氯酸的加入量

高氯酸加入量为1mL、3mL、5mL、7mL、10mL分别进行实验，结果表明，所1mL高氯酸不能使试料完全分解，3mL、5mL、7mL、10mL测数据没有明显差异，本次试验选择加入量为5mL。

表3 三苯基膦氯化金中高氯酸的加入量的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 高氯酸加入量（mL） | 测定数据  真值（38.62%） | 结果描述 |
| 1 | 38.66 38.63 38.62 | 试料分解不完全，有有机物质存在。 |
| 3 | 38.65 38.63 38.61 | 结果无明显影响。 |
| 5 | 38.64 38.68 38.61 | 结果无明显影响 |
| 7 | 38.64 38.66 38.62 | 结果无明显影响。 |
| 10 | 38.64 38.67 38.60 | 结果无明显影响，但冒烟时间较长，使测定时间延长。 |

2.5关于测定酸度的确定

硫酸与磷酸混合酸加入量为1mL、3mL、5mL、7mL、10mL，结果表明，测数据没有明显差异，与原标准一致，本次试验选择加入量为5mL。

表4测定酸度的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试料名称 | 硫酸与磷酸混合酸（mL） | 测定数据 | 结果描述 |
| 氯  化  金  （47.65%） | 1 | 47.68 47.64 47.61 | 结果无明显影响。 |
| 3 | 47.65 47.64 47.64 | 结果无明显影响。 |
| 5 | 47.67 47.65 47.64 | 结果无明显影响。 |
| 7 | 47.68 47.66 47.65 | 结果无明显影响。 |
| 10 | 47.67 47.63 47.64 | 结果无明显影响。 |
| 三苯基膦  氯化金  （38.62%） | 1 | 38.61 38.63 38.65 | 结果无明显影响。 |
| 3 | 38.66 38.63 38.62 | 结果无明显影响。 |
| 5 | 38.65 38.63 38.66 | 结果无明显影响。 |
| 7 | 38.64 38.65 38.62 | 结果无明显影响。 |
| 10 | 38.62 38.65 38.62 | 结果无明显影响。 |

2.6 方法精密度

对氯金酸、三苯基膦氯化金，按上述最佳条件进行测定，结果见表5。

表5试样分析结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试验  序号 | 氯化金（%） | 三苯基膦氯化金（%） |
| 1 | 47.62 | 38.59 |
| 2 | 47.65 | 38.63 |
| 3 | 47.63 | 38.65 |
| 4 | 47.66 | 38.59 |
| 5 | 47.67 | 38.60 |
| 6 | 47.63 | 38.65 |
| 7 | 47.66 | 38.60 |
| 8 | 47.63 | 38.67 |
| 9 | 47.67 | 38.58 |
| 10 | 47.65 | 38.59 |
| 11 | 47.64 | 38.68 |
| 平均值 | 47.65 | 38.62 |
| 标准偏差S | 0.018 | 0.036 |
| 重复性限*r* | 0.050 | 0.101 |
| RSD | 0.038 | 0.093 |

2.7 方法的对照试验

将本方法与火试金进行对比，由下表6可知，火试金重量法测定金化合物中的金量称样量大，分析成本高，分析周期长。

表6方法对照试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 测定方法 | 称取试料质量（g) | 定容体积（mL） | 分取体积（mL） | 测定结果（%） | 平均值（%） | 两种方法相对误差（%） |
| 氯化金 | 火试金重量法 | 2.01866 | 1000 | 50 | 47.66 | 47.67 | ±0.04 |
| 50 | 47.68 |
| 50 | 47.66 |
| 本法 | 2.01866 | 1000 | 10 | 47.66 | 47.65 |
| 10 | 47.64 |
| 10 | 47.66 |
| 三苯基膦氯化金 | 火试金重量法 | 0.30561 | -- | -- | 38.64 | 38.64 | ±0.05 |
| 0.30788 | 38.65 |
| 0.30984 | 38.63 |
| 本法 | 0.21453 | 100 | 10 | 38.61 | 38.62 |
| 0.20479 | 38.63 |
| 0.22974 | 38.63 |

2.8 样品加标回收率

样品中加入一定量的高纯金（≥99.99%）或金标准溶液，标准回收试验结果见表7。

表7试样加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 称样量  （g） | 分取体积  （mL） | 试样本底值（mg） | 加入金量（mg） | 测得金量（ mg） | 回收率（%） |
| 氯化金 | 2.01866 | 1000→5 | 4.8095 | 3.1695 | 7.9765 | 99.92 |
| 7.9774 | 99．95 |
| 7.9799 | 100.03 |
| 5.2825 | 10.0916 | 99.99 |
| 10.0896 | 99.95 |
| 10.0896 | 99.95 |
| 8.4520 | 13.2574 | 99.95 |
| 13.2579 | 99.96 |
| 13.2613 | 100.00 |
| 三苯基膦氯化金 | 0.15273 | 100→10 | 5.8984 | 2.460 | 8.3464 | 99.51 |
| 0.15420 | 100→10 | 5.9552 | 2.481 | 8.4341 | 99.91 |
| 0.15515 | 100→10 | 5.9919 | 2.606 | 8.6051 | 100.28 |
| 0.15920 | 100→10 | 6.1483 | 4.988 | 11.1228 | 99.73 |
| 0.15637 | 100→10 | 6.0390 | 5.056 | 11.1096 | 100.29 |
| 0.15136 | 100→10 | 5.8455 | 5.206 | 11.0750 | 100.45 |
| 0.15834 | 100→10 | 6.1151 | 7.546 | 13.6770 | 100.21 |
| 0.15244 | 100→10 | 5.8872 | 7.529 | 13.4431 | 100.36 |
| 0.15279 | 100→10 | 5.9007 | 7.639 | 13.5244 | 99.80 |

3 结论

硫酸亚铁电位滴定法测定氯化金、三苯基膦氯化金等金化合物操作简便、快捷，方法准确可靠，方法加标回收率和精密度分别为99.51%-100.45%；RSD＜0.10%。

参考文献

［1］朱利亚、金娅秋、安中庆，等.GB/T 15072.1-2008贵金属合金化学分析方法金、铂、钯合金中金量的测定硫酸亚铁电位滴定法［S］.

［2］朱利亚、金娅秋、安中庆，等.YS/T 645-2007贵金属化合物分析方法金量的测定硫酸亚铁电位滴定法［S］.

［3］王素芳、郝玉林、强京林，等.HG/T 3446-2003 化学试剂氯金酸（氯化金）［S］.

［4］陈杰、王自森、邢桂珍，等.GB/T 15249.1-2009 合质金化学分析方法金量的测定火试金重量法［S］.

［5］王自森、陈杰、赖茂明，等.GB/T 11066.1-2008 金化学分析方法金量的测定火试金法［S］.