

金鑛石中的金分析

金屬燃料綜合研究所

梁 在 炫 · 車 基 元

(1966. 12. 1 受理)

Determination of Gold in Ores

by

Jae Hyun Yang and Kee Won Cha

Research Institute of Mining & Metallurgy

(Received Dec. 1, 1969)

Abstract

A method of determination of gold in ores has been established: Dissolved ore solution is evaporated to dryness, redissolved with 0.1N HCl then chloroaurate formed is adsorbed on anion exchange resin, Dowex 1 × 4. The resin is ignited and the residue is dissolved with HCl-HNO₃. After evaporation of the acid, and then dilution with water, sodium azide is added. The gold is extracted with amyl alcohol from the solution buffered to pH 6. The gold is determined by measuring absorbancy of the alcohol layer spectrophotometrically at 385m μ . Various factors, HCl concentration, amount of the resin rate of adsorption, foreign ions, effecting to the method, have been examined.

This method seems to be satisfactory for the determination of gold presented down to 1g per metric ton in ore.

緒 論

金鑛石中的金을 分析하는에는 試金天秤을 使用하는 乾式法을 利用하는 것이 普通이다. 그러나 試料에 貴金屬, 구리等 還元되기 쉬운 金屬이 共存할 때는 그 分析 結果가 正確치 못하다.

R. G. Clem 과 E. D. Huffman¹⁾은 金을 azide 法으로 Spectrophotometry 로 定量하는 方法을 報告하였다. 이들은 Cu 가 0.02% 以下인 金板을 試料로 使用하여 azide 에 依한 吸光度를 調査하고 Te, Hg, Ag, Ir, Pd, Pt, Rh 를 一定量 加하여 妨害되는 程度를 찾는데 그쳤다. 著者들의 豫備實驗에 依하면 Fe, Cu 등이 共存하면 위 法은 適用할 수 없음을 알았다.

Fe, Cu 등 多量의 不純物中 微量의 金이 들은 金鑛石中的 金을 定量하기 위하여 本方法에서는 1) 金을 사클로도금(■)이온으로 만들어 陰이온交換樹脂로 Au (■)를 吸着시켜 陽이온과 分離한 다음 (2) azide 로

Au Complex 를 만들어 發色시킨후 (3) Amyl alcohol 로 抽出하여 吸光度를 測定하는 3 段階를 밟으므로서 金分析의 選擇性을 높이는 分析法을 研究하였다. 本法에 依하면 金含量이 1g/ton 까지의 鑛石을 分析할 수 있었다.

實 驗

A. 試 藥

金の 標準曲線을 引는데 使用한 試藥은 日本和光藥業社製 Chloroauric acid (HAuCl₄·4H₂O)이고 Sodium azide 및 Amyl alcohol 은 E. Merk 製를 使用하였다. 이들 試藥은 GR 純度이며 精製하지 않고 그냥 使用하였다. 樹脂는 Dowex 1-×4(100~200 mesh)를 使用했다.

B. 分 析 法

約 100 mesh 되게 粉碎된 鑛石 1~2g 을 正確히 秤量하여 王水에 녹이고 마를 때까지 蒸發시켜 酸을 美

아낸다. 殘渣를 0.1N HCl 約 30 ml 에 溶解시켜 結晶종이로 걸른 후 0.1N HCl 로 2~3 回 씻는다. 結晶液과 씻은 液을 250 ml 비이커에 받아 Dowex 1-×4 0.2g(鑛石中 金含量이 500g/t까지는 0.2g으로 足함)을 加하여 40~50分間 저어준다. 鑛石 以外의 試料로서 金含量이 0.2% 程度인 경우에는 0.6g 程度의 樹脂를 加하여야 한다.

金を 吸着한 樹脂는 結晶종이로 걸러 0.1N HCl 로 2~3 回 씻은 다음 樹脂를 結晶종이와 같이 極點도가 니에 옮긴후 뚜껑을 덮고 弱한 불로 炭化시킨후 600°C 附近에서 灼熱하여 完全히 灰化시킨다. 灰化된 殘渣는 少量의 HCl-HNO₃ 混酸으로 溶解시키고 마를 때까지 蒸發시킨 다음 蒸溜水로 殘渣를 다시 溶解시킨다. 溶液과 씻은 液은 100 ml 들어 分별갈대기에 옮기고 1.0M Sodium azide 溶液 2.5 ml 를 加하고 잘 혼든 다음 12 ml 의 pH 6 Phosphate buffer 溶液을 넣고 10 ml 의 Amyl alcohol 을 加하고 1~2 分間 잘 혼든다. Au(III) azide 가 抽出된 alcohol 層 一定量을 吸光鏡에 옮겨 385 m μ 에서 吸光度를 測定하여 미리 만든 標準曲線에 따라 金を 定量한다.

Au의 標準曲線作成 Chloroauric acid 溶液으로 Au(III) 含量이 0.02 mg/ml 程度되게 試料를 만들고 이 溶液 2, 5, 10 및 15 ml 을 각각 100 ml 分별갈대기에 넣고 Sodium azide 와 Phosphate buffer 를 加한후 앞서 記述한 方法에 따라 Beckman DB 分光光度器로 吸光度를 測定하여 濃度와의 關係를 얻은 標準曲線은 Figure 1 과 같다.

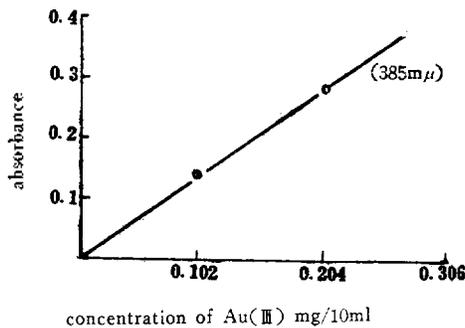


Figure 1. Standard curve of gold

C. Au의 分離

A. 陰이온交換樹脂에 依한 吸着

AuCl₄⁻의 安定度常數는 約 20²³임으로 Au(III)가 ppm 단위 일지라도 1g 試料를 溶解시킨 0.1N HCl 溶液에서는 定量的으로 AuCl₄⁻ 形態로 存在한다. AuCl₄⁻는 陰이온交換樹脂에 強하게 吸着됨으로 試料中 陽

이온과 分離할 수 있다. 本研究에서는 一定量의 樹脂를 溶液에 加해서 이온을 吸着시키는 Batch process 를 使用했다.

(1) 攪拌時間, AuCl₄⁻이 樹脂에 吸着되는 量과 時間과의 關係를 調査하기 위하여 Chloroauric acid 一定量을 0.1N HCl 100 ml 에 溶解시켜 0.5g 樹脂를 加하고 一定時間 저어준 다음 樹脂를 걸러내고 溶液中에 남아있는 Au(III)의 量을 azide 法으로 定量한 結果는 Figure 2 와 같다.

이 曲線을 보면 本條件에서는 30 分이던 定量的으로 Au(III)이 樹脂에 吸着됨을 알 수 있다.

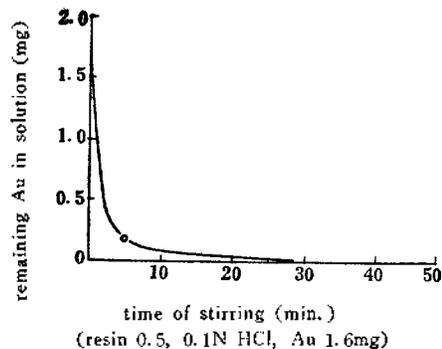


Figure 2. Adsorption rate of gold on the resin

(2) 樹脂量에 따른 Au(III)의 吸着度, AuCl₄⁻으로 Au(III)의 量이 100 ml 當 1.0, 1.6, 및 2.0 mg 들은 0.1N 溶液 100 ml 에 一定量의 樹脂를 加하고 30 分間 저어주고 樹脂를 걸러낸후 溶液中의 Au(III)의 量을 定量하여 樹脂에 吸着된 量을 換算한 結果는 Figure 3 과 같다. 이 溶液은 金 2.0 mg 일 때 1×10⁻³M 에 比하여 鹽酸은 0.1M 인데도 불구하고 Au(III)量에 따라서 必要한 樹脂의 量이 變하는 것은 AuCl₄⁻의 吸着力이 Cl⁻

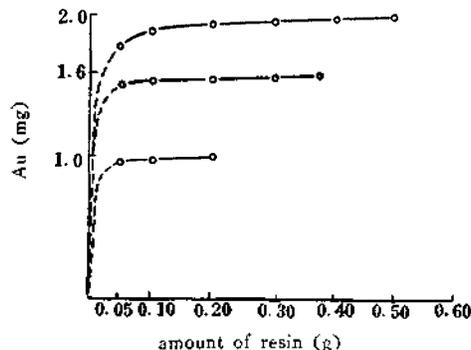


Figure 3. Adsorption of gold on the resin

보다 強함을 意味한다. 이 事實은 HCl 의 濃度의 影響을 본 Figure 4 에서도 뒷바침하고 있다.

(3) HCl 濃度의 影響, AuCl₄⁻가 樹脂에 吸着될 때

HCl 濃도에 對한 영향을 調查하기 위하여 標準溶液으로 Au(III)의 量이 1.6 mg 되게 取하여 樹脂 0.1 g 을 넣고 一定濃度の HCl 으로 100 ml 되게 만들어 30 分間 저어준 다음 樹脂를 걸러 내고 溶液中의 Au(III)를 定 量하여 樹脂에 吸着된 量을 換算하면 Figure 4 와 같다. 이 그림을 보면 HCl 濃도가 0.5 M 以下일 때는 Au 吸 着량이 一定하게 되고 0.1 g 의 樹脂의 最高吸着容量에 該當하는 96.8% (Figure 3 참조)의 Au 가 吸着됨을 알 수 있다. HCl 濃도가 增加함에 따라 吸着량이 線型的 으로 減少하는 것은 pH 影響보다 Cl^- 과 $AuCl_4^-$ 사이의 다툼(competition)에서 오는 結果라고 볼 수 있다. 萬 一 이 假定을 認定하고 두 이온의 吸着比는 溶液中의 이온 濃도에만 比例한다고 假定하면 $AuCl_4^-$ 가 折半 吸 着되는 HCl 의 濃도를 Figure 4 에서 外연장하여 求한 16 M 과 이 溶液의 Au(III) 濃度 $8.13 \times 10^{-6} M$ 을 써서 $AuCl_4^-$ 의 Dowex1- \times 4 에 對한 吸着力을 略算하면 $AuCl_4^-$ 는 Cl^- 의 吸着力보다 約 2×10^6 倍크다는 結果를 얻는다. 이 結果를 利用해서 Figure 4 의 吸着減少部 分에 對해서 Au(III)의 吸着量을 檢算하면 factor 2 쯤 벗어 나지 않는 大體로 맞는 傾向이 얻어진다. 이렇게 큰 벗어남을 가져오게 된 것은 外연장한 길이에 比하

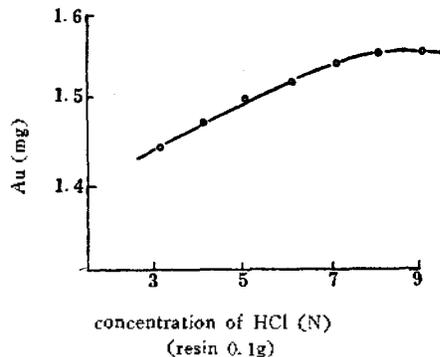


Figure 4. Effect of concentration of HCl on the gold adsorption.

여 實驗範圍가 너무 좁은데 그 原因이 있다고 보나 大體로 吸着力의 크기는 나타낸다고 볼 수 있다.

B. Amyl alcohol 에 의한 抽出

陰이온交換樹脂로 分離한 試料中에는 理論적으로는 0.1N HCl 溶液에서 陰이온으로 되는 金屬만이 存在하게 된다. 이 中 azide 와 發色하는 金屬은 Pt 이다. 白金은 鑛石中에 金과 共存하기 쉬운 金屬이지만은 azide complex 로 하여 Amyl alcohol 로 抽出하면 前者는 水 溶液中에 남는다. Amyl alcohol 로 抽出하여 吸光度를 測定하는데 有利한 點의 또 하나는 Au(III)-azide 가 水 溶液에서는 azide 濃도에 따라 色의 強度가 變하지만은 azide 0.1~0.2 M 溶液에서 抽出한 Au(III)는 色이 安

定하여 再現性이 좋아진다는 點이다.

檢 討

1. 防害物質, 本分析法에 對한 防害이온을 調查하기 위하여 $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ 標準溶液에 azide 에 依하여 發 色되는 이온을 加하여 分析한 結果인 Table 1 을 보면 實驗誤差內에서 이들 이온이 相當히 多量있어도 妨害 를 하지 않음을 알 수 있다.

Table 1 Effect of foreign ions on Au determination

Foreign ions(mg)	Au taken (mg)	Au found (mg)
Fe 20.65	0.078	0.078
81.10	0.078	0.078
Cu 4.00	0.044	0.044
30.00	0.044	0.045
Pb 1.00	0.074	0.075
5.00	0.074	0.074
Hg 1.00	0.078	0.078
5.00	0.078	0.078
Pt 0.48	0.060	0.060
2.40	0.060	0.059
Ag 1.00	0.060	0.060
10.00	0.060	0.059
Tl 1.00	0.074	0.075
2.00	0.074	0.075
Se 0.21	0.044	0.043
0.85	0.044	0.042

2. 金鑛石을 浮選한 各種 試料를 本法으로 定量的 結果는 Table 2 와 같다.

Table 2 Determination of Gold in Ore

試 料	分析值 G/T
光 陽 金 鑛	31.0
光 陽 銅 鑛 尾	19.0
光 陽 浮 選 銅 精 鑛	133.0

本方法의 靈敏성을 檢토하기 위하여 구리 含量이 가 장 많은 光陽銅精鑛을 HCl-HNO₃ 로 녹이고 마를때까 지 蒸發시켜 酸을 씻아내고 0.1 N HCl 약 50 ml 로 溶 解시켜 結晶중이로 結晶후 100 ml 되게 묽힌 다음 20 ml 적을 뽑아 비커에 넣고 既知量의 Au(III)을 加하여 金總量을 求한 結果는 Figure 5 와 같다. 加한 量과 얻은

最 사이에 좋은 直線關係는 本法이 믿을 수 있음을 意味한다.

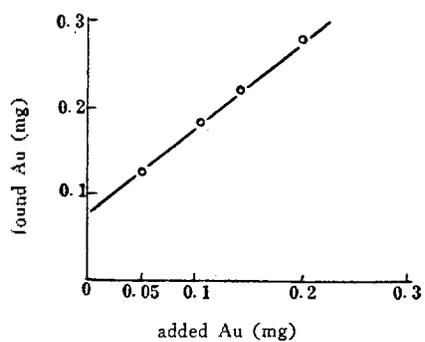


Figure. 5 Internal standard curve of Au

引用文獻

- (1) Ray, G. Clem and E. D. Huffman: *Anal. Chem.*, **37**, 1153 (1965)
- (2) John Wiley & Sons: Inc., *Qualitative inorganic analysis*, p. 249 (1954)
- (3) Kraus and Nelson and Smith: *JPS*, **58**, 11 (1954)
- (4) Kraus and F. Nelson: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 984 (1954)