DOI:10.13228/j.issn.1000-7571.1991.05.012

综述与评论

库仑分析法测定金的进展

杨丙雨

（西北建筑工程学院，西安）

摘要　库仑分析法是一种准确、精密、易于自动化的测定技术，近年来在分析化学中得到了很大发展。用该法测定金（尤其是高含量金）是很有前途的方法。本文综述了用该法测定金的体系、方法及进展情况。附参考文献38篇。

库仑分析法的研究和应用已有许多述评[1~4]和专著[5~7]，在此不再重复。本文仅就库仑分析法测定金的发展概况作一介绍。自1958年用库仑法测定金的论文发表后[8]，有关这方面的工作时有报导，不过近年来才取得较大的发展，本法是目前测金最准确方法之一，尤其对高含量金的测定更为适用，已用于金合金、电解质、金纯度、金精矿中。

一、控制电位库仑法

在一定的电极电位下，被测物质电解后，用库仑计测量所消耗的电量来计算被测物质的量。控制电位库仑法测定金的最早论文于1962年提出[9]。当控制电位+0.48V（对饱和甘汞电极）时，测定1.17～10.0mg Au（Ⅲ），适宜酸度为0.5mol/L HCl。下列离子（倍量）：PO_4^{3-}（1200），ClO_4^-（400），SO_4^{2-}（350），NO_3^-（250），Cu（130），Hg（Ⅱ）（9），Cr（Ⅲ）（7.5），Mn（Ⅱ）（7.5），Sn（Ⅳ）（4），Sb（Ⅴ）（3.5），As（Ⅴ）（3），Rh（Ⅲ）（2.5），Se（Ⅳ）、Te（Ⅳ）、Ir（Ⅲ）、Pt（Ⅳ）（2），OsO_4（1）不干扰测定。Ir（Ⅳ），Ru（Ⅳ），Ag，V（Ⅴ）干扰。H_3PO_4存在下3mg Fe（Ⅲ）不干扰测定。测定5mg Au的误差为0.2%。工作电极为铂电极，当大量金沉积后，可用NaCN和H_2O_2混合溶液洗涤。该作者以后对自己的方法进行了一些修改[10]，提出在0.5mol/L HCl溶液中还原$HAuCl_4$于镀金的铂电极上以测定金。方法用于分析硫酸盐、氰化物、磷酸盐电解质及各种材料中的金。库仑法测定前用王水分解试样并使Au转变成$HAuCl_4$，加氨基磺酸消除HNO_3影响，用H_3PO_4掩蔽Fe（Ⅲ）。Pd（Ⅱ）的存在使测定Au（Ⅲ）的准确度下降。

控制电位库仑法分析Au-Ag-Pt-Pd合金[11]是在－0.15V时，于0.1mol/L NH_4Cl和0.1mol/L NH_4OH缓冲体系中分出银，再于－0.19V时测定Au＋Pt总量。然后在0.55 V时于0.1mol/L Na_2HPO_4＋0.5mol/L H_3PO_4体系中析出Au，而在0.00V时测定Au＋Pt＋Pd总量。用该法测定铜片上金合金镀层时，先用氰化钾溶液溶解，再金在－1.0V沉淀金于汞电极上进行测定[12]。

为了测定首饰合金Au-Pd-Cu中的金[13]，在伏安测量仪上比较了Au（Ⅲ）、Pd（Ⅱ）、Cu（Ⅱ）的氯络合物，然后在0.5mol/L HCl溶液中，工作电极电位0.54V进行金的测定。测定前用已知组分的合金溶液校准仪器。其测定误差小于0.1%。为了避免Pt（Ⅳ）的干扰，选用2mol/L HCl＋1mol/L KBr作底液，这时Au（Ⅲ）和Pt（Ⅳ）的还原电位比HCl溶液中有很大差异，方法实际用于测定金-铂合金中75～

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

95%金[14]。

为了提高测定的选择性，提出了萃取库仑法，在电解前用二已基硫化物的甲苯溶液从HCl溶液中萃取分离金后，再于KI的二甲基亚砜底液中控制电位为－1.10V还原Au（Ⅲ）于铂电极上[4]。这个溶液也可溶解金和以AgI形式沉淀分离Ag（Ⅰ）。文献[15]提出的萃取库仑法是在HCl溶液中用有机硫化物萃取金后，在有机相中用库仑法直接测定，该法已实际用于测定铜锌硫化矿中的金。测定时，Fe、Na、K、Mn、Ca、Al、Si、As、Pb、Zn、Cu不被萃取，所以对测定无干扰。Hg虽可被萃取，但开始灼烧矿样时已挥发除去。测定金时允许银存在（Ag：Au＝100：1）。方法最低可测定有机相中0.01μg/ml金。

为了测定钯合金中金，需要在电极电位0.55V，从0.1mol/L NH_4Cl+NH_4OH溶液中电解沉淀金于铂电极上，然后测量电解时消耗的电量以求金[16]。控制电位库仑法还用于测定金的洗提液和电镀液中的金[17]

控制电位库仑法测定金时，金的初始状态主要是金的氯络合物（或溴和碘络合物）其电极反应是：Au（Ⅲ）$\xrightarrow{+3e}$Au，现将控制电位库仑法测定不同分析对象中金的方法要点列于表1。

表1 控制电位库仑法测定金

测定介质	工作电极	电极电位(V)	测定量(mg)	Sr	分析对象	文献
0.5mol/L $HCl+NH_2SO_3H$	Pt	+0.48	1.17～10			9
	Pt/Au	+0.48	1～8	0.05	电镀溶液	10
1mol/L NH_4OH+0.1mol/L NH_4Cl	Pt	－0.18			Au-Ag-Pt-Pd合金	11
0.5mol/L H_3PO_4+0.1mol/L Na_2HPO_4	Pt	+0.5				
KCN	Hg	－1.6			金合金镀层	12
0.5ml HCl	Au	+0.54	56～6.4		Au-Pd-Cu合金	13
2mol/L HCl+1mol/L KBr	玻璃碳	0.34～0.14	7～10		Au-Pt合金	14
	Pt	+0.29	7～10	0.004	Au—Ag—Cu合金	4
KI+二甲基亚砜	Pt	－0.90	>0.001 μg/ml			4
	Pt	－1.10		0.01	铜锌硫化矿	4
辛基硫代甲苯乙酮，$LiClO_4$，二甲基亚砜	Pt	－0.90	0.01μg/ml	0.09	铜锌硫化矿	15
0.1mol/L NH_4Cl+NH_4OH	Pt	0.55			钯合金	16

二、库仑滴定法

库仑滴定法测定金是在恒电流作用下，电解产生一种能与Au（Ⅲ）定量反应的滴定剂，其量与消耗的电量成正比。库仑滴定法测定Au(Ⅲ)常用的电生滴定剂有Cu(Ⅰ)、Sn（Ⅱ）、Co（Ⅱ）、Hg（Ⅱ）、Fe(Ⅱ)及络合滴定剂等。这些滴定剂具有中等或稍弱的还原能力，滴定金有较好的选择性，容易以100%的电流效率发生。

用电生Cu（Ⅰ）滴定Au(Ⅲ)的报道最早[8]，在0.04mol/L$CuSO_4$和1～2mol/L HCl电解液中产生Cu（Ⅰ），发生电极用金电极或铂电极，电流密度为20mA/cm^2时进行滴定，以电位法指示终点，指示电极为金电极，参比电极为饱和甘汞电极。在100ml体积中，可测定1～113mgAu，平均误差±0.3%。大量Cu、Ag、Hg（Ⅱ）、Pb不干扰测定，高价态的铂族金属干扰测定。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

左宗杞等[18]在该法的基础上，对指示终点的方法（不补偿电位法，平衡电位法，双铂极电流法）进行了比较研究，认为平衡电位法指示终点最为灵敏，金的测定下限为2μg，方法实际用于阳极泥中金的测定。先用HNO_3溶样除去干扰离子，再用王水溶解金后将其转变成$AuCl_4^-$的2mol/L HCl溶液进行测定，误差达±0.3%。董守安[19]在[8, 18]的基础上，详细的考察了在盐酸介质中电生Cu（Ⅰ）的电流效率，研究了提高滴定金的准确度和精密度的途径以及消除铂族金属离子对滴定影响的方法。他把测定金的相对误差降低到±0.04%并扩大了测定范围。大多数二价贱金属离子，10倍量的Pt和较大量的Pd不干扰，$RuCl_6^{2-}$也不干扰，但$IrCl_6^{2-}$可被定量测定。Ag量20倍于Au量时，产生AgCl沉淀，吸附$AuCl_2^-$而产生负误差。方法用于分析贵金属精密合金和某些粗金产品中的金。进一步研究发现，在稀HCl溶液中Au（Ⅲ）被Cu（Ⅰ）还原时，Pt(Ⅳ)和Pd（Ⅱ）产生共轭还原反应[20]，借助这一反应，拟定了在金铂、金钯混合溶液中测定金的库仑滴定法。取一份试样溶液，在3mol/L HCl+0.04mol/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$电解液中库仑滴定Au，在另一份试样溶液中，于0.25mol/L HCl+0.04mol/L $CuS_4 \cdot 5H_2O$电解液中库仑滴定Au+Pt合量，按差减法求Pt。Ag（Ⅰ）、Ni、Cd、Cu、Rh（Ⅲ）等不干扰。方法可用于分析Au-Ag-Pt-Pd-Cu-Zn多元贵金属合金中的Au和Pt。在4～6mol/L HCl中，金属铜阳极极化也可产生Cu（Ⅰ）[21, 22]，在6.8 mol/L H_3PO_4+1mol/L KCl介质中，铜阳极极化产生Cu（Ⅰ），电流效率约98%，可库仑滴定Au[23]。

用电生Sn（Ⅱ）库仑滴定Au（Ⅲ）的方法仅看到一篇报道[24]。在3～4mol/L NaBr，0.3mol/LHCl，0.2mol/L$SnCl_4$溶液中，金电极为发生阴极，电流密度为10～80mA/cm²时，电生Sn（Ⅱ）的电流效率达99.5%以上。库仑滴定金时，可用电流法、电位法和分光光度法确定终点。测定0.5～23mg Au时，用电流法或电位法指示终点，平均误差为±0.3%；分光光度法指示终点的平均误差为2%。Zn、Sn、Pb、Ni、Mn、Co、Al、Hg、Fe（Ⅱ）不干扰测定。

用电生Hg（Ⅱ）与巯基乙酸或乙二醇的络合物库仑滴定法测定金[25]。发生电极为汞电极，在乙酸和乙酸钠缓冲体系中进行滴定，以电位法或电流法确定终点，当测定0.20～2mg金时，误差为±0.6%。Pt(Ⅱ)、Ag（Ⅰ）、Pd（Ⅱ）、Cu、$[Fe(CN)_6]^{3-}$干扰测定。

在铂阴极上电解络阴离子$[Ag(CN)_2]^-$产生CN^-作为库仑滴定剂以络合滴定微量Au（Ⅲ）[26]。电解液的组成为0.01mol/L NaOH，0.25mol/L $KAg(CN)_2$，0.01mol/L Na_2SO_4。CN^-的发生效率为100%。以电流法或电位法指示终点，测定4～30mg Au时，误差<1.2%。

用金属钴电极阳极极化电生Co（Ⅱ）为库仑滴定剂可滴定微量Au（Ⅲ）[27]。可在不同电解质和不同电流密度下进行测定，在1mol/LNaCl+1mol/L乙二胺（pH12.2），电流密度<30mA/cm²；在1mol/LNaCl+1mol/L乙醇胺（pH9.8），电流密度<8mA/cm²；在1mol/L NaCl+1mol/L三乙醇胺(pH9.8)，电流密度<20mA/cm²；在1mol/L NaCl+0.1mol/L HCl+3mol/L邻菲啰啉（pH2），电流密度3～30mA/cm²下由钴电极产生Co（Ⅱ）滴定微量Au(Ⅲ)，以电位法或电流法确定终点，与Au（Ⅲ）等量（mol）的Ag、Hg（Ⅱ）、Pd（Ⅱ）不干扰测定。

Fe（Ⅱ）的还原性较弱，用它滴定Au（Ⅲ）在近终点时反应缓慢，为了降低Fe（Ⅲ）/Fe（Ⅱ）体系电位，研究了该体系

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在H_3PO_4—H_2SO_4溶液中的电位变化[28]。当H_3PO_4浓度为1mol/L时，体系电位降至0.564V；H_3PO_4浓度为5mol/L时，电位为0.404V。所以，用电生Fe(Ⅱ)在H_3PO_4存在下库仑滴定金具有一定的选择性，近年来多被采用。电生Fe(Ⅱ)滴定Au(Ⅲ)的最佳条件[29]：0.5～1mol/L H_2SO_4+4～5mol/L H_3PO_4+0.1～0.2mol/L Fe(Ⅲ)；在恒电流下以铂电极(电流密度0.3～20mA/cm²)电生Fe(Ⅱ)，用电位法或双电流法确定终点。测定纯溶液中0.5～8.5mg Au时，变异系数<1%(5次结果)。该法用于测定Au与Ni、Cu、Ag、Cr、Pd组成合金中的金，这些元素与金等量时均不干扰。方法快速，适合测定0.5～1.4mg Au。该法测定Au-Cu，Au-Ni合金中金，相对误差±0.3%[30]。用该体系测定首饰合金中的金时[31]，认为Pd(Ⅱ)的存在可使结果系统偏高(Pd量应低于0.1mg/ml)，Ag(Ⅰ)量高于0.05mg/ml时，干扰金的测定，Cl^-、NO_3^-的浓度不应高于0.1mol/L。发现滴定Au(Ⅲ)时，指示电极上有金微粒析出，会给测定带来误差。

氢醌库仑法测定金是一种测定金的间接库仑滴定法[32]。向被测溶液中加入过量氢醌将Au(Ⅲ)还原后，用电生溴回滴过剩氢醌以间接测定金。在0.1mol/L KBr的10% Na_2HPO_4溶液中(pH2.5)，电生溴的电流效率可达100%，1000倍(mol浓度)于Au(Ⅲ)的Al^{3+}；10倍量的Cu^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}；20倍量的NO_3^-均无干扰。允许5倍量的Fe^{3+}存在，铁量高时用pH3～1Na_2HPO_4--H_3PO_4缓冲溶液使Fe沉淀后过滤除去。方法实际用于测定矿物岩石中的金。

微量金的自动库仑滴定已有报道[33]，为了克服Fe(Ⅲ)对电生Cu(Ⅰ)滴定金的干扰，采用了高浓度HCl介质或用$AuCl_4^-$进行反滴定[34]。

从以上库仑滴定金的方法来看，在H_3PO_4存在下用电生Fe(Ⅱ)滴定有较好的选择性，但其准确度和精密度不如用电生Cu(Ⅰ)滴定[2]。其他滴定体系不是选择性差，就是准确度和精密度均不理想，所以应用较少。现将各种库仑滴定金的要点列于表2。

表2 库仑滴定法测定金

电生滴定剂	发生电极	电解液组成	电流密度(mA/cm²)	确定终点方法	测定量(mg)	误差(%)	分析对象	文献
Cu(Ⅰ)	Pt	1～2mol/L HCl+0.04mol/L $CuSO_4$	20	电位法	1～113	±0.3		8
				平衡电位法	大于0.002	±0.3	阳极泥	18
			12	电位法	大于 2	0.04	金合金	19
	Cu	3mol/L HCN，0.5mol/L HNO_3		电位法			Au-Ag-Cu合金	4
		$CuCl_2$+HCl		电位法				
		4～6mol/L HCl						21，22
		6.8mol/L H_3PO_4+1mol/L KCl						23
Sn(Ⅱ)	Au	3～4mol/L NaBr+0.3mol/L HCl+0.3mol/L $SnCl_4$	10～80	电位法或电流法	0.5～23	±0.3		24
$HSCH_2$-COOH	Hg	0.1mmol/L 巯基乙基汞，HAc—NaAc pH5		电位或电流法	2	0.5		25
$HOCH_2$-CH_2OH	Hg	0.2mol/L 乙二醇汞，mol/L $NaClO_4$ HAc—NaAc，pH4.6		电位或电流法	0.2～2	0.6		

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电生滴定剂	发生电极	电解液组成	电流密度(mA/cm²)	确定终点方法	测定量(mg)	误差(%)	分析对象	文献
CN⁻	Pt	0.25mol/L KAg(CN)₂+0.01mol/L NaOH+0.01mol/L Na_2SO_4		电位或电流法	4～30	<1.2		26
Co(Ⅱ)	Co	NaCl+乙二胺(pH 12.8)	<30	电位或电流法				27
		NaCl+乙醇胺(pH 9.8)	8					
		NaCl+三乙醇胺(pH 9.8)	20					
		0.1mol/L HCl+NaCl+菲啰啉(pH2)	3～30		0.09～1.58			
Fe(Ⅱ)	Pt	0.5～1mol/L H_2SO_4+4～5mol/L H_3PO_4+0.1～0.2mol/L $NH_4Fe(SO_4)_2$	0.3～20	电位法	0.5～1.4		模拟溶液	29
		2mol/L H_2SO_4+H_3PO_4+0.25mol/L $NH_4Fe(SO_4)_2$	2	电位法	50～100	±0.3	Au-Cu, Au—Ni合金	30
	Pt-W	2mol/L H_2SO_4+2mol/L H_3PO_4+0.1mol/L $NH_4Fe(SO_4)_2$	1.2～3.1	电位或电流法	6～10		首饰合金	31
Br_2	Pt	0.1mol/L KBr的10%Na_2HPO_4(pH2.5)		电位法			矿物岩石	32

三、测定金的其他库仑法

除恒电位库仑法和恒电流库仑法外，也曾提出溶出库仑法[35, 36]、亚化学计量库仑法[37]和诱导催化库仑法[38]。

于+0.4V(对饱和甘汞电极)富集金于玻璃石墨电极上，再在+0.9V于0.01mol/L HCl+0.5mol/L $HClO_4$溶液中氧化阳极溶解沉淀，以库仑法测定1～10μg Au[35]。在0.1mol/LHCl+02mol/LKBr介质中，于−0.55V富集金于旋转碳糊电极上，然后用0.1～1μA恒电流极化溶解，方法可测定4.8～950ng金[33]。

对一个铂电极和一个煤油浸过的石墨电极在含Au(Ⅲ)的0.1mol/L H_2SO_4+0.05mol/L K_2SO_4或0.1mol/L KCN+0.05mol/L K_2SO_4介质中的电化学行为进行了研究。提出了亚化学计量库仑法测定金的适宜条件，方法可准确测定合金中的金[37]。

用二乙基二硫代氨基甲酸钠诱导碘一叠氮化物反应建立了金的库仑滴定法；该法测定20～100ng/4ml Au时，其相对误差≤2.5%[38]。

库仑法测定金的最大优点是准确度高；其致命缺点是选择性差，只有将该法与其他分析和分离技术相结合，才能扬长避短，取得更好的效益。

参考文献

〔1〕Езерская Н.А., ЖАХ, 36(10), 2025(1981)。
〔2〕董守安，分析试验室，6(11)，41(1987)。
〔3〕Скляренко И.С и др., ЖАХ, 43(2), 210(1988)。
〔4〕Езерская Н.А.и др., ЖАХ, 43(11), 1925(1988)。
〔5〕Агасян П.К.и др., Кулонометрический метод анализа.М.: Химия, (1984)。
〔6〕严辉宇，库仑分析，新时代出版社，(1985)。
〔7〕力虎林等，分析试验室，4(11)，41(1985)。
〔8〕Lingane J.J., Anal.Chim.Acta, 19,394(1958)。
〔9〕Harrar J.E.et al., J.Electroanal.Chem., 3(2), 112(1962)。
〔10〕Harrar J.E.et al., Plating and Surface Finish., 68(1), 41(1981)。
〔11〕高田芳矩等，分析化学(日)，14, 259(1965)；15, 862(1966)。
〔12〕武藤义一等，分析化学(日)，16, 206(1967)。
〔13〕Черная С.С.и др., ИЗВ.АН Латв ССР.Сер. Хим., (2), 217; (4), 465(1986)。
〔14〕Бедрин Л.Д.и др., Зав.Лаб., 51(9), 1(1985)。
〔15〕Майстренко В.Н.и др., ЖАХ, 43(5), 823(1988)。
〔16〕Van Lente K.A., J.Chem.Educ., 43(2), 306(1966)。
〔17〕Werbicki J.J., Finish.(Cincinnati), 46(10), 42(1982)。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

〔18〕左宗杞等，化学通报，(6)，368(1965)。
〔19〕董守安，分析化学，10(1)，42(1982)。
〔20〕董守安等，化学学报，44(7)，719(1986)。
〔21〕Костромин А.И.и др., Зав.Лаб., 39(8), 1057(1973)。
〔22〕Костромин А.И.и др., ЖАХ, 27(10), 2046 (1972)。
〔23〕Костромин А.И.и др., ЖАХ, 29(10), 1982 (1974)。
〔24〕Bard A.J.et al., Anal.Chim.Acta, 20, 581 (1959)。
〔25〕Miller B.et al., Anal.Chem., 32, 524; 764 (1960)。
〔26〕Anson T.C.et al., J.Electroanal.Chem.,2, 237(1961)。
〔27〕Костромин А.И.и др., ЖАХ, 32(8),1503; 32(12), 2337(1977)。
〔28〕Костромин А.И.и др., ЖАХ, 29(7), 1294 (1974)。
〔29〕Оганесян Л.Б. и др., ЖАХ, 36 (2) ,262 (1981)。
〔30〕Оганесян К.Б.и др., Зав.Лаб., 49(8), 20 (1983)。
〔31〕Шибаяко Г.В.и др., Зав.Лаб., 49(7), 2 (1983)。
〔32〕林文如等，黄金，7(6)，48(1986)。
〔33〕陈荣礼，1987年电分析化学学术会议论文集(下)，18(1987)。
〔34〕董守安，第二届全国贵金属分析学术会议论文集(二)，290，昆明(1988,12)。
〔35〕Yoshimori T.et al., Talanta, 12(2), 147 (1965)。
〔36〕Griindler P., J.Electroanal.Chem., 2, 234 (1974)。
〔37〕Смишляев Л.Н.и др., ЖАХ, 28(11), 2152 (1973)。
〔38〕Witold C.et al., Chem.Anal.(warsaw), 32 (3), 387(1987)。

Progress in Coulometric Analysis of Gold

Yang Bingyu
(Northwestern Institute of Architectural Engineering, Xian)

Abstract

In recent years coulometric analysis, a great progress in analytical chemistry was found. And the prospects of this method for determing gold(especically for the rich gold) are excellent. There are 38 references.

（上接第32页）是不够的，往往要经仔细研究并与其它方法对照，才能放心使用。

参 考 文 献

〔1〕莫胜钧，刘永懋，分析化学，7(3)，173(1979)。
〔2〕谢玉祥，分析测试通报，5(2)，35(1986)。
〔3〕刘永懋，莫胜钧，分析化学，9(4)，449(1981)。
〔4〕李明伟，陈保秀，地质实验室，5(2)，124(1989)。

Discussion about Standard Addition Method

Rong Guanyong
(South Institnte of Metallurgy, Ganzhou, Jiangxi)

Abstract

In chemical analysis, standard addition method is used to eliminate the matrix effect. It is true as the analytical signs are proportional to the concentrations, but in another cases, modificutions must be taken. It is discussed theoretically and some advices are given.

《化学析分计算手册》征订通知

"化学分析计算手册"是一本既有分析化学基础理论计算，又有计算所需各种数据的化学分析工具参考书。

此书共分六章，其中包括溶液浓度与容量仪器的校准，酸碱、络合、氧化还原平衡与滴定，沉淀平衡与分离，误差与数理统计分析等理论计算。各章首先扼要阐述有关基本概念理论，重点介绍各类计算公式推导与应用。

此书可供冶金、机械、化工、电力、地质、矿山和环保等部门从事化学分析工作人员使用，亦可作为大中专院校有关专业师生的教学参考书及工具书。全书约45万字，每册15元，1992年1季度由水利电力出版社出版。预订者请将书款直接寄至本部。

《冶金分析》编辑部，1991，7，1

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net