



Bergvesenet

Postboks 3021, 7002 Trondheim

Rapportarkivet

Bergvesenet rapport nr BV 178	Intern Journal nr	Internt arkiv nr	Rapport lokalisering Trondheim	Gradering Åpen
Kommer fra ..arkiv Trondheimske	Ekstern rapport nr NGU 1897 C/1982	Oversendt fra	Fortrolig pga	Fortrolig fra dato:
Tittel Etterprøving av Kontas' metode på diverse geologiske og sertifiserte referanse-materiale				
Forfatter ?		Dato 19	Bedrift NGU	
Kommune	Fylke	Bergdistrikt Trondheim	1: 50 000 kartblad	1: 250 000 kartblad
Fagområde Kjemisk analyse	Dokument type	Forekomster		
Råstofftype	Emneord			
Sammendrag				

NGU-rapport nr. 1897 C

GULLANALYSE VED BRUK AV
GRAFITTOVNTEKNIKK

Etterprøving av Kontas' metode
på diverse geologisk og
sertifisert referansemateriale

1982



Norges geologiske undersøkelse

Leiv Eiriksons vei 39
Tlf. (075) 15860

Postboks 3006
7001 Trondheim

Postgironr. 5168232
Bankgironr. 0633.05.70014

Rapport nr. 1897 C		Åpen/ XXXXXXXXXX	
Tittel: GULLANALYSE VED BRUK AV GRAFITTOVNTEKNIKK. Etterprøving av Kontas' metode på diverse geologisk og sertifisert referansemateriale.			
Oppdragsgiver: NGU		Forfatter: A. Kuldvere	
Forekomstens navn og koordinater:		Kommune:	
Fylke:		Kartbladnr. og -navn (1:50 000):	
Utført: 1982		Sidetall: 19 Tekstbilag: 12 XXXXXXXXXX 4 figurer tabeller	
Prosjektnummer og -navn: 1897 A Etablering av analysemetoder for gull. Prosjektleder: A. Kuldvere			
Sammendrag: Rapporten gir informasjon om etterprøving av Kontas' metode og om dens tilpasning til vår apparatur, Perkin - Elmer, modell 5000 atomabsorpsjon spektrofotometer utstyrt med grafitt-ovn, modell HGA-500 og prøveveksler AS-40. Metoden går ut på at prøven utlutes med kongevann. Løsningen fortynnes og gullet felles med kvikksølv som bærer og tin(II)-klorid som reduksjonsmiddel. Fellingen (Hg/Au) løses opp i 1ml blanding av HCl (kons.) og H ₂ O ₂ (30%) i volumsforhold 1:1 og gullet bestemmes ved 242.8nm Au-linje med flammeløs atomabsorpsjon (grafittovnteknikk). Metoden i sin hurtigste form ga tilfredsstillende resultat ved bestemmelse av gull i bekkemoseasker m.m. materialer. Metodens fordeler og ulemper, dens begrensning og interferenser blir diskutert.			
Nøkkelord	Bestemmelse av gull ifølge Kontas' metode.		
	Atomabsorpsjon-spektrofotometri		
	Grafittovn-teknikk		

Ved referanse til rapporten oppgis forfatter, tittel og rapportnr.

Sammendrag av innholdet

INNLEDNING

EKSPERIMENTELT ARBEID:

Apparatur.

Reagensrør og løsninger.

Stamløsning av gull, $500 \mu\text{g ml}^{-1}$.

Valg og rengjøring av glass.

Optimering av instrumentelle parametre.

Prosedyre.

Løsning av Au/Hg-fellingen.

RESULTATER OG DISKUSJON:

Apparaturens reproduserbarhet.

Metodens reproduserbarhet ved ideelle forhold.

Reproduserbarhet ved analyse av bekkemose aske, bekkesedimenter og geologisk materiale som inneholder mye kvarts og/eller feltspat, men lite sulfider.

Analyse av gull-prøve Ma-1.

Nøyaktighet.

Analyse av materialer der hurtigmetode ikke kan tillempes slavisk - inhomogene prøver, sulfidmalmer og konsentrater av disse.

"Total feil" som et kriterium på brukbarheten av en analytisk metode.

KONKLUSJONER

REFERANSER

TABELLER OG FIGURER

INNLEDNING

Denne rapport beskriver resultatene av det laboratoriearbeid som ble utført i forbindelse med prosjekt nr. 1897A, Etablering av analysemetoder for gull.

Arbeidet begynte med et litteraturstudium for å finne frem til passende metoder for gull. Litteraturstudiet er blitt utgitt som egen rapport (Kuldvere, A., Litteraturgranskning av metoder for separering, konsentrering og bestemmelse av gull i geologisk materiale, NGU-rapport nr. 1897A, 1982). Foreliggende rapport henviser bare til litteratur som står i nær relasjon til etterprøving av Kontas¹ hurtigmetode.

Kontas har beskrevet sin metode i dens hurtigste form. Hurtigheten er hovedsakelig basert på utføring av analyse i liten skala. Ved tilpasning av metoden til vår apparatur (som har nesten ti ganger høyere følsomhet) og i all annen etterprøving er den hurtigste formen blitt fulgt.

I det praktiske laboratoriearbeidet har Åse Rønningen medvirket med en utmerket arbeidsinnsats som fortjener en oppriktig takk.

EKSPERIMENTELT ARBEID

Apparatur

Perkin - Elmer, modell 5000 atomabsorpsjon spektrofotometer ble brukt med grafittovn HGA-500, prøveveksler AS-40, Au-hulkatodelampe og Perkin-Elmer, modell 56 papirtrekkende skriver som tilleggsutstyr.

Ecco-superior, modell IV B sentrifuge med holder for 20 sentrifugerør (100 x 16 mm) ble brukt for sentrifugering av prøver. Prøve og reagenser ble blandet med en elektrisk vibrator.

Reagenser og løsninger

HCl, 37%, p.a.
HNO₃, 65%, p.a.
SnCl₂·2H₂O, p.a., 7.5% i 1M HCl.
Hg₂(NO₃)₂·2H₂O., p.a., 1 mg Hg(I) ml⁻¹, i 0.1 M
HNO₃.
H₂O₂, 30%, p.a.
HgCl₂, p.a.

Stamløsning av gull, 500 ug ml⁻¹

50 mg gulltråd (spektrogrf.ren) ble løst i liten mengde kongevann og løsningen inndampet til ca. 1 ml på vannbad og overført med 6M saltsyre til 100 ml (målekolbe).

Fra denne løsning ble det laget passende standardløsninger og arbeidsløsninger i 6M saltsyre. Med "arbeidsløsning" i dette skriv menes gull-løsning av lav Au-konsentrasjon som dessuten inneholder 1 mg Hg(II) ml⁻¹. Disse løsninger ble daglig sjekket mot minst en nyframstilt arbeids- eller standardløsning. Løsninger med redusert gullgehalt ble vraket.

Stabiliteten av saltsyre (fra 0.1M-6M) gull-løsninger (0.41-250 µg Au ml⁻¹), uten tilsats av Hg(II), er blitt studert av Chow² som hevder at det ikke kan registreres tap av gull ved 6 timers henstand. En viss reduksjon av gull-konsentrasjonen har han imidlertid konstatert ved måling etter 6 døgn. I det mellomliggende tidsintervallet er det ikke blitt utført målinger av Chow.

Valg og rengjøring av glass

Det ble funnet at sentrifugerør (Pyrex) med rund bunn ga bedre resultat enn rør med koniske bunn. Ved bruk av de koniske

rør var en nødt til å banke lett på røret for å få ut vannet fra den lange spissen - med det resultat at også fellingen ofte delvis ble revet med.

Vil en bruke spisse sentrifugerør av nevnte type må restvannet i spissen, utover 0.1 ml, avdrives i varmeskap.

Etter bruk ble alt glassutstyr rengjort grundig. Sentrifugerør og små kolber ble lagt i kongevann natten over, mens større kolber ble tilsatt kongevann til ca. kvart volum og plassert i vannbad (100°C). Det ble skyllet med vann og destillert vann.

Optimering av instrumentelle parametre

Tabell I viser de instrumentelle parametre som ble utprøvd for saltsur matriks (6M). Hver gang en ny matriks blir brukt skal parametre utprøves på ny. God hjelp til dette får en fra HGA-500 Operator's Manual³. Spesielt viktig er utprøving av parametre for tørkingsperiode, forkulling og atomisering.

NB! Atomiseringstider, angitt i HGA-500 Operator's Manual³ er gale for vår instrumentering; 10s atomisering ved over 2000°C kan ødelegge våre grafittrør ganske omgående!

250 pg Au ($2.5 \cdot 10^{-10}$ g) innført i grafittrøret (f.eks. 25 µl fra en 10 ppb Au arbeidsløsning) ga en absorbanse av 0.32 enheter (Tabell II) ved bruk av parametre angitt i Tabell I.

Tabell II viser absorbanseminskning ved kontinuerlig bruk av grafittrør. Gullanalyse ved de høye temperaturer i atomiserings og kondisjoneringsfasen tærer fort på røret og etter 35 analyser (ett prøvebrett) kan en absorbanseminskning av 25% ha skjedd, og grafittrøret bør da byttes. De er av meget varierende bestandighet. Noen rør har bestått over 150 bestemmelser.

Dersom en vil øke rørets levetid kan i noen fall kondisjoneringsfasen droppes (hvis restabsorpsjonen er null) eller atomi-

seringsfasen kjøres med en avpasset argonstrøm, dersom følsomheten ikke er av stor betydning, dvs. en ikke arbeider nær påvisningsgrense.

Prosedyre

0.1 - 1g prøve veies i et sentrufugerør, 2.5 ml saltsyre tilsettes og blandes med en vibrator. Deretter tilsettes 0.5 ml salpetersyre og blandes igjen.

Neste morgen blandes prøve ved hjelp av vibrator, 4 ml vann tilsettes og blandes igjen. (Bruk propp på glassrørene, dersom det er fare for utslynging av væsken).

Blandingen sentrifugeres 10 minutter ved 2000 rpm. Den klare løsningen blir overført til et rent sentrifugerør (en ser bort fra litt av løsningen som blir igjen i porer av bunnfallet på grunn av at det ikke vaskes), 2 ml tinn(II)klorid-løsning tilsettes og blandes. Umiddelbart etter tilsettes 1 ml av Hg(I)nitrat-løsningen og blandes igjen. Så snart som alle prøver er ferdigblandet (dvs. gullet felt med Hg som bærer), sentrifugeres fellingen fra løsningen (2000 rpm) og løsningen helles forsiktig ut. Hg-Au fellingen og røret vaskes ved at røret fylles med vann, sentrifugeres og vannet helles forsiktig ut. Det er viktig at sentrifugering og vasking av fellingen utføres hurtig slik at gullet ikke går i løsning igjen.

Løsning av Au-Hg fellingen

Tilsett 0.5 ml saltsyre og 0.4 ml perhydrol dersom vannet ikke er blitt avdampet i varmeskap. (Ca. 0.1 ml vann blir igjen i røret etter sentrifugering.)

La stå over natten og mål gullkonsentrasjonen i løsningen med AAS (flammeløs teknikk). Bruk passende arbeidsløsninger av gull,

som er laget helst på samme dag. Kalibreringskurve er tilnærmet lineær opp til 0.8 ng Au (ca. 1 absorbanse enhet). Ved behov fortynnes Au-Hg løsningen med saltsyre (1+1).

RESULTATER OG DISKUSJON

Apparaturens reproduserbarhet

Apparaturens reproduserbarhet ved et prøvevolum på 10 µl og løsnings gullkonsentrasjon som er 5, 10 og 20 ppb fremgår fra Tabell III. Ved større prøvevolumer vil reproduserbarhet bli noe bedre.

Metodens reproduserbarhet ved ideelle forhold

Tabell IV viser hurtigmetodens reproduserbarhet under ideelle forhold, dvs. for en homogen prøve uten forstyrrende elementer. Resultatet bekrefter også metodens optimale fellingsbetingelser ved at Au felles totalt.

Reproduserbarhet ved analyse av bekkemoseaske, bekkesedimenter og geologisk materiale som inneholder mye kvarts og/eller feltspat, men lite sulfider

Tabellene V og VI viser reproduserbarheten ved analyse av bekkemoseaske. Tabell V antyder at mindre innveininger pr. analyse (0.2 g) gir dårlige analyseresultater [relativ standardavvik (r_s) = $\pm 48.1\%$] enn større (1 g) innveininger (r_s = 27.3%). Dette beror på at den analyserte bekkemoseaske med høy askeprosent (57.2%) må ha inneholdt minerogent materiale med inhomogen gullfordeling. I den analyserte bekkemoseaske-blandingen (Tabell VI) inngikk mange moseprøver med høy askeprosent som forklarer resultatet (r_s = $\pm 44\%$).

Omtrent samme bilde gir også analyser av bekkesedimenter (Tabell VII). Trenden til høyere analyserverdier av foraskete prøver er muligens et resultat av inhomogenitet og ikke av foraskingsprosessen, for også disse prøver har en høy gehalt av minerogent materiale.

Analyse av gull-prøve, Ma-1

Denne prøve ble analysert etter blanding med kvarts (1+9) og manuell homogenisering i en agatmorter. Tabell VIII viser resultatet. Det sertifiserte referansemateriale inneholder gedigne gullkorn og noe gull i form av kalaveritt (AuTe_2) innesluttet i pyritt. Det er ikke oppgitt at prøver inneholder arsen, men sannsynligvis inngår det noe arsenopyritt (FeAsS). Med den angitte fortynning med kvarts blir prøvens svovelgehalt meget liten og det kan heller ikke påvises noen forbedring av analyse-resultatene etter røsting.

Tabell IX, hvor hurtigmetodens analyseresultat sammenlignes med resultat fra annet laboratorium, viser tilfredsstillende resultat. Prøvematerialet består også her i overveiende grad av kvarts og feltspat med bare små innslag av sulfider og karbonater.

I Tabell X sammenlignes analyseresultater av bekkemoseasker, utført ved vårt laboratorium (NGU), med resultater oppnådd ved Geologiska Forskningsanstalten (GF) i Finland av hurtigmetodens forfatter Kontas¹. Bortsett fra noen enkelte dårlige overensstemmelser (som burde sjekkes) er overensstemmelsene så gode som en kunne forvente.

Nøyaktighet

Tabell IV viser at hurtigmetoden kan være meget nøyaktig under ideelle forhold ($r_s = \pm 5.8\%$). Analyse av sertifisert referansemateriale, gull-prøve, Ma-1 (Tabell VIII og Fig.2) gir en relativ feil på 14.6%, beregnet fra middelerverdi av 12 analyser (både røstete og urøstete prøver).

Forestilling om metodens nøyaktighet kan også dannes ved å studere Tabellene IX og X. Her bør en ta i betraktning det materiale som er blitt analysert, dets kjemiske sammensetning og prøvehomogenitet.

Analyse av materialer der hurtigmetoden ikke kan tillempes slavisht: inhomogene prøver, sulfidmalmer og konsentrater av disse

Inhomogen gullfordeling i prøvematerialer kan skape problemer på grunn av de små innveininger ($\leq 1g$) hurtigmetoden tillater. I litteraturen finnes det motsigende opplysninger om å overvinne problemet. Noen forskere⁴ har brukt innveininger på 500g pr. analyse, mens noen⁵ har klart å få nøyaktige resultater med 2.5g innveininger. Strong og Murray-Smith⁶ har utført en grundig undersøkelse over relasjonen mellom innveining-nøyaktighet, og kommet fram til at 20g innveining for gullmalmer med 0-5 ppm Au og 5-10g for konsentrater og annet geologisk materiale med 5-30 ppm Au ga tilfredsstillende resultat.

Hurtigmetoden har den fordelen av man raskt kan utføre mange analyser på samme prøvemateriale. Dette forbedrer nøyaktigheten betydelig for inhomogene prøver. Tabell V viser også at innveininger på 1g gir bedre nøyaktighet enn på 0.2g. Analyseverdier avsatt mot innveininger har relativ stor, uregelmessig spredning, men viser ingen tendens til å minke i takt med økende innveininger. Dette er illustrert i Fig. 1, for analyse av bekkemoseaske (nr. 116, 19/82) med stort innslag av minerogent materiale (askeprosent = 57.2) og i Fig. 2 for gull-prøve, MA-1,

en relativt homogen prøve (men blanding med kvarts (1+9) kan ha innvirket negativt på den opprinnelige homogeniteten).

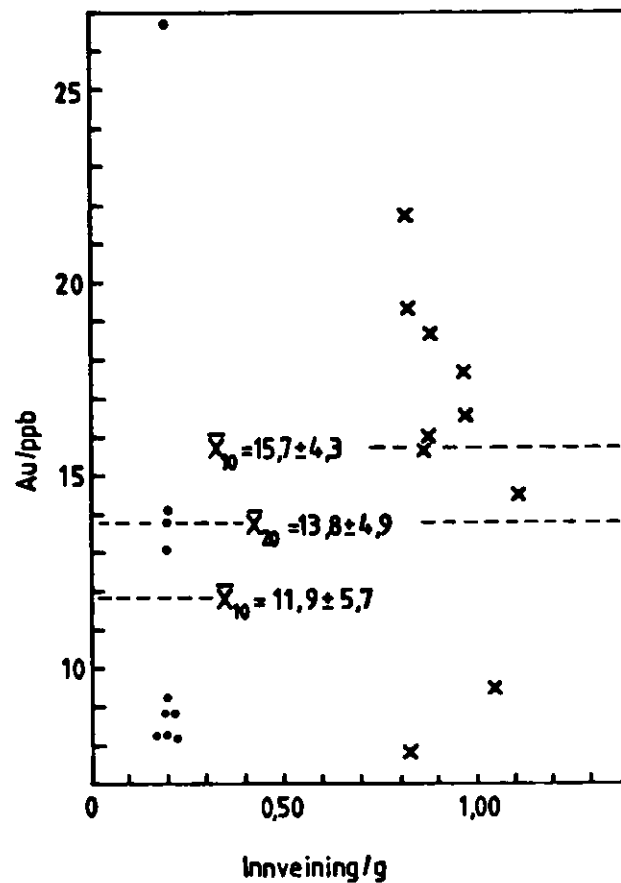


Fig. 1. Analyse av aske av bekkemose (pr. nr. 116, 19/82) med 10 innveininger à ca. 0.2 g (•) og 10 med à ca. 1g(x). Prøven inneholdt mye minerogent materiale (askeprosent = 57.2).

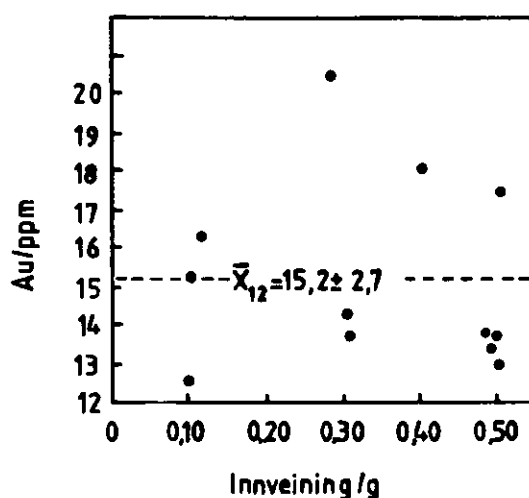


Fig. 2. Analyse av sertifisert referansemateriale, gull-prøve, Ma-1 (17.8 ppm Au).

Et helt annet bilde gir analyse av sulfidmalmer og kon-sentrater av disse. Analyseverdiene minsker i takt med inn-veiningers størrelse. Dette kan sees i Tabellene XI og XII, og er illustrert for Ni-Cu Matte, PTM-1 i Fig. 3 og for sinkkon-sentrat (CZN-1) i Fig. 4.

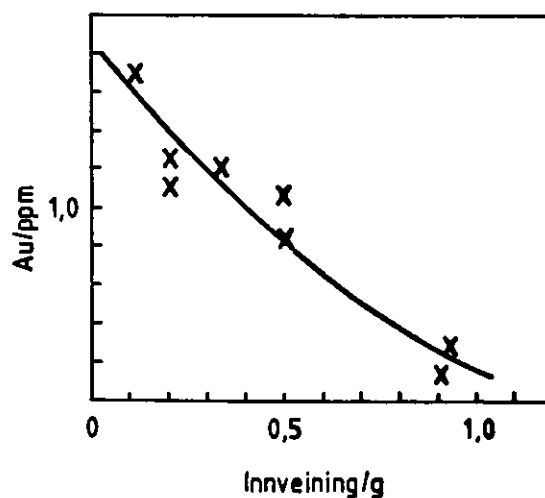


Fig. 3. Analyseresultater av sertifisert referansemateriale, Ni-Cu Matte, PTM-1 (1.8 ppm Au), avsatt mot innveininger. Større innveininger gir lavere analyseverdier.

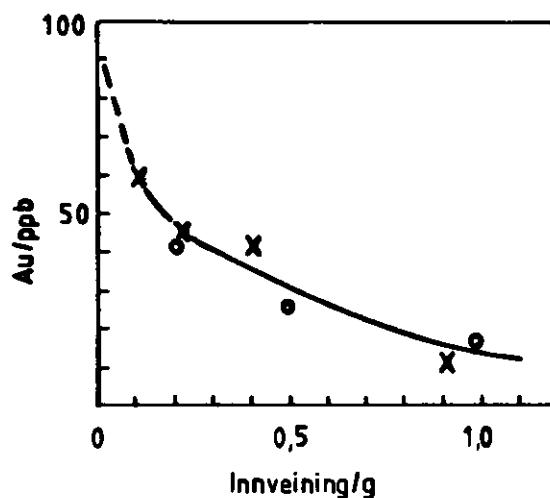


Fig. 4. Analyseresultater av sertifisert referansemateriale, sink konsentrat CZN-1 (90 ppb Au), avsatt mot innveininger. Analyseverdier minker i takt med innveiningers størrelse.

Røstete (O) og urøstete (X) prøver.

En kan gi flere årsaker til de lave gullverdier ved analyse av sulfidmalmer og tilsvarende konsentrater:

1. Aqua regia oksyderer ikke sulfider til sulfat. Fritt svovel separeres ut og danner et belegg rundt gullpartikler og hindrer deres oppløsning^{6,7}. Røsting av prøver før syrebehandling spalter sulfider og fjerner svovelet som SO_2 .
2. Hvis prøver inneholder arsen som arsenopyritt (FeAsS) kan det bli tap av gull på grunn av at det dannes lavtkokende Au/As legering.
Prøver må derfor røstes ved en temperatur som ikke overstiger 600°C ^{6,7}.
3. Selv om prøver blir røstet, blir ikke gullet ekstrahert fullt ut med kongevann dersom gullpartikler er omgitt av hydratiserte oksyder, spesielt av jern som er vanlig i jernsulfidmalmer. Gullet blir heller ikke da ekstrahert av kvikksølv

eller cyanid⁸. Strong og Murray-Smith⁶ anbefaler 2 timers behandling av røstede prøver med 6M saltsyre på vannbad (90°C) og deretter angrep med kongevann.

4. Jern og noen andre metaller kan følge Au/Hg-fellingen til tross for vasking og nedsette absorpsjonsintensiteten for gull ved måling (se også Interferensen).

Interferanser

Interferens av svovel, arsen og jern ble behandlet i det foregående. Medfelling av jern i Au/Hg-fellingen nedsetter absorpsjonsintensiteten for gull som blir uttrykt i to topper pr. analyse av skriveren¹. Det samme kan skje hvis prøver inneholder mye kobber eller enkelte andre elementer.

Dersom det medfelles jern, foreslår Kontas omfelling. Dette medfører imidlertid en så drastisk nedsetting av metodens hurtighet at en da må tenke på andre metoder som f.eks. Strong og Murray-Smiths metode for sulfidmalmer og tilsvarende konsentrasjoner⁶.

I litteraturen^{1,9} finner en at grafitt og karbon gir store interferenser i gullanalyse som beror på karbonets store adsorpsjonsevne også for gull. Dette er i og for seg ikke overraskende, for trekull¹⁰ er blitt brukt i vannrensking i tusener av år og aktivt kull¹¹ i igjenvinning av gull fra løsninger med lav gullkonsentrasjon ($\text{Au} < 20 \text{ ppm}$), alt siden 1880. Med moderne, modifisert teknikk¹¹ er igjenvinning 99.7%.

Vegetabilsk aske, slik den prepareres ved vårt laboratorium, i ovn med lufttilførsel der sluttfasens temperatur ikke overstiger 430°C, synes å bli tilnærmet karbonfri ved forasking av bekkemoser. Dette oppnås ved at en på grunn av mosens struktur kan ha god lufttilførsel under selve forbrenningen. Ved å behandle prøver på denne måten blir ikke alltid asken fri for

kullpartikler. I de tilfeller må den etterforaskes ved høyere temperatur.

Prøver som er rike på alkalimetaller og/eller jordartsmetaller slik som tang og tare, smelter lett til en glassaktig masse alt ved 400° - 500°C inneholdende kullpartikler. Arsenrike prøver kan heller ikke etterforaskes ved høyere temperatur enn 600°C. I disse tilfeller kan forasking, respektive etterforasking, gjennomføres ved passe lave temperaturer i oksygenmiljø (i Pytagoras rør, for eksempel).

Prøver som inneholder karbonater bruker ved oppslutting syre, som nøytraliseres. En må se til at syreoverskuddet ikke blir for lite for å bringe gull i løsning.

"Total feil" som et kriterium på brukbarhet av en analytisk metode

Analytical Reference Service (ARS)¹² benytter seg av begrepet

$$\text{total feil} = \frac{(\text{absolutt verdi av middelfeil} + 2 \cdot \text{standardavvik})100}{\text{riktig verdi}}$$

som et kriterium på metodens brukbarhet i analytisk kjemi. Metoder med en total feil under 25% blir klassifisert som gode eller i høy grad tilfredsstillende, mellom 25 - 50% som akseptable og over 50% som uakseptable. Formelen tar hensyn både til metodens reproduserbarhet (stand.avvik) og dens nøyaktighet (riktig verdi), fordi begge disse begrep inngår i formelen.

Tillempling av denne formel på flammeatomabsorpsjonbestemmelse av sink, kobber og magnesium klassifiserer flammeatomabsorpsjonsmetoden for disse elementer som god (total feil < 25%), for krom, mangan, sølv og jern som akseptabel (total feil 25 - 50%), mens bestemmelse av bly og kadmium med flammeatomabsorpsjonspektrofotometri blir klassifisert som uakseptabel (total feil > 50%)¹².

Denne klassifisering tar hensyn bare til metoders presisjon og nøyaktighet og det har ingenting å si om at en nøyaktig metode av andre grunner (dyr, langsam etc.) ikke kan brukes.

Etterprøving av Kontas' hurtigmetode på analyser av "standardløsning på kvarts" (Tabell IV), gir en total feil på 16%. Dette viser at hurtigmetoden under ideelle forhold i høy grad er akseptabel. Tillempling av total feil formelen på analyse av Gull-prøve, Ma-1 (fortynnet med kvarts 1+9) gir en total feil på 44,9% (Fig.1 og Tabell VIII). Det vil si at hurtigmetoden i dette fall vil bli betegnet som akseptabel ifølge ARS kriterium på en analytisk metode.

For bekkersedimenter og aske av bekkemose har det hittil ikke lyktes å skaffe standard referanse prøver med "riktig verdi" og en må derfor bare betrakte metodens presisjon for dette materiale.

KONKLUSJONER

Metodens fordeler ligger i dens hurtighet. Med vår apparatur kan det utføres 120 bestemmelser pr. arbeidsdag, forutsatt at gullet befinner seg i ferdig-preparerte løsninger. Preparering av faste prøver til ferdige løsninger tar to døgn, men arbeidet kan gjøres kontinuerlig. Kontinuerlig arbeid krever dog to personer sysselsatt samtidig. Videre er det ønskelig med en sentrifuge med kapasitet på 40-60 rør, dispensere og automatpipetter.

Til metoden anvendes 2.5 ml saltsyre og 0.5 ml salpetersyre for å ekstrahere gullet ved romstemperatur over natten fra høyst 1g av prøve. Dette er en type kongevann med overskudd på saltsyre som virker positivt ved oppløsning av det hydratiserte jernoksydbelegg rundt gullpartikler, spesielt i jernsulfidmalmer. Denne syreblanding med angitt behandlingsmåte løser gullet kvantitativt i prøver med 1g innveining dersom innholdet av sulfid-

malmer er lavt. Eksempler på dette er Gull-prøve, Ma-1, forskjellige geologiske prøver som vist i Tabell IX, og som inneholder mye kvarts eller feltspat. Også bekkersedimenter og vegetabilsk aske tilhører denne prøvekategori. Hvis gullet er homogent fordelt kan en, selv uten røsting, vente gode resultater.

En annen kategori av prøver er sulfidmalmer og konsentrater av disse. Her gir hurtigmetoden tilfredsstillende resultat bare dersom innveininger gjøres små ($<0.1\text{g}$). Prøver må da også være homogene og riktig røstete. Ved større innveininger ($>0.1\text{ g}$) blir medfelling av tilsvarende sulfidmalmers resp. konsentraters tungmetaller (jern, kobber og enkelte andre) så stor at disse vil interferere ved måling gjennom nedsetning av absorpsjonsintensiteten for gull.

I noen typer av sulfidmalmer danner hydratiserte oksyder av jern og enkelte andre elementer et belegg rundt gullpartiklene. I de tilfeller må metodens oppslutningprosedyre modifiseres for å sikre gullet kvantitative oppløsning. Dette kan gjøres f.eks. med å følge Strong og Murray-Smith's metode for sulfidmalmer⁶.

Til sist kan en konkludere med at metodens styrke er dens hurtighet og dens svakhet er at bare små innveininger kan analyseres som i fall av prøveinhomogenitet medfører store analysefeil.

REFERANSER

1. Kontas, E., At. Spectrosc. 2 (1981) 59.
2. Chow, A., Talanta, 18 (1971) 453.
3. Perkin-Elmer HGA-500 Operator's Manual, Bodenseeverk Perkin-Elmer & Co GMBH, Überlingen, 1978.
4. Law, S.L. and Green, T.E., Anal. Chem. 41 (1969) 1008.
5. Beevers, J.R., Econ. Geol., 62 (1967) 426.
6. Strong, B. and Murray-Smith, R., Talanta 21 (1974) 1253.
7. Fishkova, N.L., Fal'kova, O.B. and Meshalkina, R.D., J. Anal. Chem. USSR., 27 (1972) 1741.
8. James, G.S., Optima (Anglo American Corporation Quarterly Review), 23 (1973) 99.
9. Lakin, H.W., Curtin, G.C. and Hubert, A.E., U.S. Geol. Survey. Bulletin 1330 (1974).
10. Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch, F., Carbon Adsorption Handbook, Michigan, USA, Ann Arbor Science Publishers Inc., 1978.
11. Clarke, J., Metall, hefte nr. 2, 128 (1980).
12. McFarren, E.F., Lishka, R.J. and Parker, J.H., Anal. Chem. 42 (1970) 358.
13. Faye, G.H., Bowman, W.S. and Sutarno, R., Gold ore, MA-1: Its Characterization and Preparation for Use as a Certified Reference Material, Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Report MRP/MSL 75-29 (TR), Ottawa, 1975.

14. McAdam, R.C., Sutarno, R. and Moloughney, P.E., Noble-metals-bearing nickel-copper matte PTM: Its characterization and preparation for use as a standard reference material, Mines Branch Technical Bulletin TB 182, Department of Energy, Mines and Resources Mines Branch, Ottawa, 1973.

TABELL I

INSTRUMENTELLE PARAMETRE

Spektrofotometers parametre

Lys-kilde hul-katode-lampe
 Bølgelengde/nm 242.8
 Spalteåpning/nm 0.7 L
 Topp-høyde, tid/sek 4
 Lampestrom/ma 10

Skrivers parametre

Område/mV 10
 Papir drift/mm min⁻¹ 120

AS - 40 prøvevekslers parametre

Matriks for prøver og standarder saltsyre (1+1)
 Metode# 1
 Standarder 2
 Prøvevolum/ µl 25

HGA Parameters

Keyboard Entries

HGA Model : 500	Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Graphite Tube : p.c.	Temp °C	130	800	2600	2700					
Sample Aliquot: 25 µl	Ramp (s)	1	5	1	1					
	Hold (s)	22	5	2	1					
Sample Introduction	Read			INN						
Manual: _____	Rec.			-5	INN					
Automated: ☒ X	Baseline									
Replicates: _____	Int.Flow ml/min *			0						
Purge Gas : argon	Int.Alt. ml/min.									
Alternate Gas : _____	Ext.Alt. ml/min.									

* Urørt 300 ml min⁻¹; INN, uten tallangivelse 50 ml min⁻¹.

TABELL II

FORRINGELSE AV ABSORBANSE VED KONTINUERLIG BRUK AV GRAFITTRØR 1)

Standarder	Absorbanse 2) etter et visst antall analyser				
	1-3	25	30	37	50
10 ppb	0.320	0.296	0.268	0.127	0.110
20 ppb	0.623	0.548	0.531	0.287	0.240

1) Pyrocoated

2) Sample volum 25 μ l, dvs. 250 pg Au innført i grafittrøret ved bruk av 10 ppb arbeidsløsning (pg = 10^{-12} g).

TABELL III

APPARATETS REPRODUSERBARHET

Med prøvevolum 10 μ l ble absorbanse av standardløsninger (5, 10 og 20 ng Au ml^{-1}) målt.

A b s o r b a n s e		
50 pg*	100 pg*	200 pg*
0.070	0.142	0.282
0.067	0.137	0.279
0.069	0.141	0.273
0.064	0.139	0.271
<u>0.068</u>	<u>0.138</u>	<u>0.270</u>
$\bar{X}_5=0.068$	$\bar{X}_5=0.139$	$\bar{X}_5=0.275$
$S=\pm 0.0024$ pg	$S=\pm 0.0021$ pg	$S=\pm 0.0052$ pg
$rs=\pm 3.5\%$	$rs=\pm 1.4\%$	$rs=\pm 1.9\%$

* $\text{pg} = 10^{-12}$ g

TABELL IV

REPRODUSERBARHET VED ANALYSE AV STANDARDLØSNING BLANDET MED REN KVARTS

0,5 ml av 20 ppb Au-standardløsning ble blandet med 1g ren kvarts og tatt gjennom hele prosedyren.

Analyse nummer (n)	Gjenfunnet Au (ng)	Avvik fra aritm. m-verdi (d)	d ²
1	10.0	-0.4	0.16
2	10.7	+0.3	0.09
3	10.7	+0.3	0.09
4	11.3	+0.9	0.81
5	10.2	-0.2	0.04
6	10.2	-0.2	0.04
7	9.1	-1.3	1.69
8	11.0	+0.6	0.36
9	10.4	±0.0	0.00
10	10.4	±0.0	0.00

Aritm.m-verdi ($\bar{x}_{10}$) = 10.4

$$\sum d^2 = 3.28$$

$$2/3 \text{ limits: Standardavvik (s)} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \pm 0.60 \text{ ng}$$

$$\text{Relativ standardavvik } rs = \pm 5.8\%$$

$$\text{Middel feil} = 10.4 - 10.0 = + 0.4 \text{ ng}$$

$$\text{Relativ feil} = \frac{0.4 \cdot 100}{10} = 4\%$$

$$\text{Total feil} = \frac{(0.4 + 2 \cdot 0.60) 100}{10} = 16\%$$

TABELL V

REPRODUSERBARHET VED ANALYSE AV BEKKEMOSEASKE

10 paralleller av en bekkemoseaske, nr. 116 (19/82)* ble analysert med innveinger omtrent 0.2g og 10 paralleller med innveinger omtrent 1g.

Innv. (g)	Funnet Au (ppb)	Avvik fra arit. m-verdi (d)	d ²
0.203	13.8	+ 1.9	3.61
0.210	26.7	+14.8	219.04
0.205	9.3	- 2.6	6.76
0.205	8.3	- 3.6	12.96
0.214	13.1	+ 1.2	1.44
0.216	8.8	- 3.1	9.61
0.216	8.8	- 3.1	9.61
0.204	8.3	- 3.6	12.96
0.222	8.2	- 3.7	13.69
0.222	14.2	+ 2.2	4.84
$\bar{X}_{10} = 11.9$			$\sum d^2 = 294.52$ $s = \pm 5.72 \text{ ppb}$ $rs = \pm 48.1\%$
0.971	17.7	+ 2.0	4.00
1.038	14.5	- 1.2	1.44
0.817	7.9	- 7.8	60.84
1.053	9.3	- 6.4	40.96
0.875	15.8	+ 0.1	0.01
0.894	18.6	+ 2.9	8.41
0.896	15.9	+ 0.2	0.04
0.831	19.3	+ 3.6	12.96
0.981	16.5	+ 0.8	0.64
0.811	21.7	+ 0.6	36.00
$\bar{X}_{10} = 15.7$			$\sum d^2 = 165.30$ $s = \pm 4.29 \text{ ppb}$ $rs = \pm 27.3\%$

* Askeprosent = 57.2

TABELL VI

ANALYSE AV EN BLANDING AV BEKKEMOSEASKE

Rester av bekkemoseaske (mose forasket ved 430°C som vanlig) av et stort antall forskjellige prøver ble slått sammen og homogenisert i agatmølle og analysert.

Innveiting (g)	Au funnet (ppb)	d (avvik fra m-verdi)	d ²
0.200	38	+18.8	353.44
0.099	20	+ 0.8	0.64
0.301	13	- 6.2	38.44
0.501	19	- 0.2	0.04
0.496	17	- 2.2	4.84
0.502	8	-11.2	125.44
0.999	25	+ 5.8	33.64
1.002	17	- 2.2	4.84
1.009	16	- 3.2	10.24

$$\bar{X}_9 = 19.2 \quad \sum d^2 = 571.56$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{(n-1)}} = \pm 8.45 \text{ ppb}$$

$$rs = \pm 44.0\%$$

En porsjon av aske ble røstet 1 time i ovn ved 800°C

0.2130	28	+11.4	129.96
0.2015	14	- 2.6	6.76
0.2196	14	- 2.6	6.76
0.3017	7	- 9.6	92.16
0.5065	15	- 1.6	2.56
0.5019	26	+ 9.4	88.36
1.1318	11	- 5.6	31.36
0.9254	18	+ 1.4	1.96

$$\bar{X}_8 = 16.6 \quad \sum d^2 = 359.88$$

$$s = \pm 7.17 \text{ ppb}$$

$$rs = \pm 43.2\%$$

TABELL VII

ANALYSE AV BEKKESEDIMENTER

*Prøve nr.	Uten foraskning	Forasket 1t ved 430°C	Forasket 1t ved 800°C
Au (ppb) i opprinnelig bekkesediment			
1235	5.8	18.2	7.4
1236	6.3	17.0	7.2
1245	4.9	10.7	11.6
1248	10.8	6.1	5.5
1251	6.6	9.7	9.7
1252	3.1	22.8	6.0
1311	6.7	7.8	5.9

$$\bar{X}_{21} = 9.0 \text{ ppb}$$

* Innveifinger omtrent 1g.

TABELL VIII

ANALYSE AV GULL-PRØVE, MA-1*

Gullprøve, Ma-1 er et sertifisert referanse materiale og er oppgitt å inneholde 17.8 ppm Au (og i % Si 24.9, O 45.0, Fe 5.3, Ca 4.4, Na 1.5, K 4.2, S 1.5, C 2.1 totalt, derav 1.8 fra Co₂)

Stoffet ble godt blandet med ren kvarts (1+9) og analysert uten og med foregående røsting.

Uten røsting		Røsting ved 600°C, 1t.	
Innv. (g)	Au funnet (ppm)	Innv. (g)	Au funnet (ppm)
0.104	15.3	0.3149	14.0
0.501	17.5	0.5004	12.8
0.104	12.5	0.1200	16.0
0.314	18.1	0.3140	13.9
0.502	13.7	0.5046	13.0
0.290	21.5		
0.504	13.5		
$\bar{X}_7 = 16.0$		$\bar{X}_5 = 14.1$	
Stand.avvik (s) = ± 3.19 ppm		Stand.avvik (s) = ± 2.00 ppm	
rs = 19.9%		rs = 14.2%	
Middel feil = $16.0 - 17.8 = -1.8$ ppm		Middel feil = $14.1 - 17.8 = -3.7$ ppm	
Relativ " = $\frac{1.8 \cdot 100}{17.8} = 10.1\%$		Relativ " = $\frac{3.7 \cdot 100}{17.8} = 20.8$ ppm	
Total " = $\frac{(1.8 + 2 \cdot 3.19) 100}{17.8} = 46.0\%$		Total " = $\frac{(3.7 + 2 \cdot 2.00) 100}{17.8} = 43.4\%$	

* Canadian Certified Reference Materials Project, Canada Centre for Mineral and Energy Technology 555 Booth St. Ottawa, Ontario K1A 0G1. For framstilling og detaljer se ref.nr. 13.

TABELL IX

SAMMENLIGNING AV ANALYSERESULTATER FRA ET ANNET LABORATORIUM MED HURTIGMETODENS RESULTATER

Prøve(170/79)/innv.(g) Annet Hurtigmatode
laboratorium*

Au funnet/ppm

USB-5204
(Trondhemitt)

Røstet 1 time ved 600-700°C

0.30

1.0388	0.20
1.0250	0.31
1.0863	0.15
0.5129	0.25
0.5129	0.30
0.1358	0.17

Uten røsting

0.9750	0.53
0.6310	0.26
0.1690	0.22
0.1010	0.20

$\bar{X}_{10} = 0.26, S = \pm 0.12, rs = \pm 46\%$

USB-5205
(Skifer med kvartsårer,
karbonat og sulfid
impregnasjon) Røstet
en time ved 600°C

0.06

1.0200	0.06
0.9987	0.07
1.0139	0.06
0.5026	0.03
0.5021	0.05
0.2026	0.20
0.1065	0.01

Uten røsting

0.1460	0.02
0.2160	0.05
1.0250	0.03

$\bar{X}_{10} = 0.06, S = \pm 0.05, rs = \pm 83\%$

Tabell IX fortsatt.

Prøve(170/79)/innv.(g)	Annet laboratorium*	Hurtigmetode
USB-5211 (Kvartsgang i skifer) Røstet 1 time ved 600°C	1.26	
0.1016		1.27
0.5101		1.96
0.2030		0.51
0.5010		1.00
		$\bar{X}_4 = 1.19$

* McLachlan & Lazar (PTY) Ltd, Sør-Afrika, bestemt ifølge bly-
perle metoden.

TABELL X

ANALYSE AV BEKKEMOSEASKE UTFØRT VED TO FORSKJELLIGE LABORATORIER

Prøvenr.	Askeprosent	ppb Au i aske	
		Kulldvere NGU	Kontas GF*
<u>150/81</u>			
1	37.72	34	40
2	41.19	16	20
3	23.91	53	60
4	40.85	31	40
5	38.42	120	80
5F	17.11	87	30
6	34.86	10	10
6F	6.13	59	20
7	71.04	4	10
7F	13.73	10	0
8	23.63	16	10
8F	10.23	43	30
9	38.80	10	0
9F	27.91	12	10
10	68.99	13	0
11	52.25	18	0
12	75.23	20	0
13	56.02	40	0
13X	41.60	11(2)***	0
14	41.44	33	50
14X	42.65	18	10
15	36.41	48	0
16	25.33	49	0
17	30.85	8(2)	0
18	32.55	91	70
18F	12.95	38	50
19	53.31	18	50
20	49.77	39	10
21	42.25	5(3)	0
22	29.34	42	0
23	34.52	8(2)	0
24	33.71	63	40
<u>139/81</u>			
27	19.22	52	30
28A	43.65	39	10
28B	27.88	43	20
29	58.85	13(2)	10
30	44.31	13(2)	0
31A	12.99	64	10
31BF	30.65	39	40
32	34.03	71	40
33	20.38	97	60
35	57.20	12(2)	70

Tabell X fortsatt.

19/82

101	26.93	16(2)	10
102	41.20	15(2)	10
103	53.11	6(2)	0
104	28.60	7	10
105	39.26	6(2)	0
106	25.74	17(2)	0
107	44.01	25	20
108	27.33	17	20
109	27.75	15	10
110	27.79	24	20
111	52.57	28	10
112	60.49	8	0
113		29	10
114 (29)**		8	0
115 (113)		24	10
116 (35)		16(10)	0

* Kontas opplyser at deteksjonsgrense er 10-20 ppb, dels fordi han har brukt 100 mg innveininger og dels fordi hans instrumentering har lavere følsomhet enn vår.

** Paranteser i første kolonne viser til dobbel-prøver innstukket av oppdragsgiveren.

*** Tall innenfor paranteser i tredje kolonne angir antallet analyserte paralleller.

TABELL XI

ANALYSE AV EDELMETALLBÆRENDE Ni-Cu MATTE, PTM-1*

Ni-Cu Matte PTM-1 er oppgitt inneholde 1.8 ppm Au, og i % Cu 30.24, Ni 44.75, Fe 1.58 og S 21.6 (recommended values)

Referensematerialet ble røstet ved 550°C, 1 time (ved 600°C begynner det å smelte)

Innveifing g	Au funnet ppm
0.1014	1.64
0.2100	1.14
0.2103	1.24
0.3580	1.21
0.5026	1.11
0.5110	0.90
0.9041	0.12
1.0110	0.18

$$\bar{X}_8 = 0.94$$

* Canadian Certified Reference Materials Project, Mines Branch, 555 Booth St., Ottawa, Ontario K1A 0G1. For preparering og detaljer se ref. nr. 14.

TABELL XII

ANALYSE AV SERTIFISERT REFERENSEMATERIALE, ZINC CONCENTRATE CZN-1*

CZN-1 inneholder 44.74% Zn, 30.2% S, 10.93% Fe, 7.45% Pb, 0.14% Cu mm og 30-140 ppb Au (low-high 95%CL), anbefalt Au-verdi 90 ppb.

Uten røsting		Røstet ved 650°C	
Innv. (g)	Au funnet (ppb)	Innv. (g)	Au funnet (ppb)
0.105	60	0.2002	41
0.233	43	0.5026	26
0.406	42	0.9989	18
0.914	13		

* Canada Centre for Mineral and Energy Technology, 555 Booth Street, Ottawa, Canada, K1A 0G1.