

文章编号:1006-544X(2003)01-0136-03

液珠萃取比色法测定化探样品中的金、银

段树荣

(内蒙古自治区有色地质勘查局 108 队, 内蒙古 赤峰 024006)

摘要: 在 10% HCl 介质中, 采取用二苯硫脲 (DPTU) - 甲基异丁酮 (MIBK) 泡沫塑料富集, 以金试剂液珠萃取比色法, 连续测定化探样品中 Au 和 Ag. 该方法机理在于当富集 Au 和 Ag 的 DPTU - MIBK 泡塑灰化后, 用 1 + 1 HNO₃ 溶解 Ag, Au 不溶于 HNO₃ 而留在残渣中. 利用吸管吸取 Ag 的有色液珠, 可将 Au 和 Ag 分离. 方法的检出限 (10g 称样): Au 0.5×10^{-9} , Ag 5×10^{-9} .

关键词: 二苯硫脲 - 甲基异丁酮 (DPTU - MIBK); 泡沫富集; 液珠萃取比色法; 金; 银

中图分类号: O652.62; O614.122; O614.123 **文献标识码:** B^①

采用 HCl - NaCl - KMnO₄ 为溶剂, 以封密溶样法分解试样. 利用自制的二苯硫脲 - 甲基异丁酮 (DPTU - MIBK) 泡塑, 在 10% HCl 介质中富集分离 Au, Ag. 泡塑经灰化解脱后, 以金试剂 [4, 4 - 双 (二乙氨基) 二苯甲硫脲] - TBP (磷酸三丁酯) - TOA (三正辛胺) 液珠萃取比色法分别测定 Ag, Au.

1 实验部分

1.1 主要试剂与设备

Au, Ag 标准溶液, 按常规方法制备, 工作溶液浓度分别为 1 mg/L 和 0.1 mg/L (Au 为 10% HCl 介质、Ag 为 10% HNO₃ 介质).

0.01% 金试剂 - TBP - TOA 混合显示剂: 称取 0.01 g 金试剂用 5 mL 丙酮溶解后, 加入 30 mL TBP、10 mL TOA, 移至 100 mL 棕色容量瓶中, 用乙醇定容、摇匀.

HAC - NaAc 缓冲溶液: pH 3.3, 混合掩蔽剂.

1% EDTA 二钠盐水溶液: + 2% NaF, 1 g/L 的 Fe³⁺ 溶液.

二苯硫脲 - 甲基异丁酮泡塑的制备: 称取 1 g

DPTU 于烧杯中, 用 20 mL 丙酮溶解, 加入 20 mL MIBK, 混匀, 将 5 g 泡塑浸入溶液中, 用玻璃棒挤压, 使丙酮溶液均匀吸在泡塑上, 取出放在瓷盘上风干备用.

聚乙烯样瓶; 封密式水浴溶样器.

1.2 分析程序

1.2.1 样品溶液的制备 称取 20 g 试样于聚乙烯溶样瓶中, 加入 5 g NaCl、1 mL 饱和 KMnO₄、40 mL 1 + 1 HCl 加盖拧紧、摇匀. 置于封密式水浴溶样器加热至 100℃, 保温 10 min. 取出冷却, 启盖, 加水至 200 mL, 摇匀、放置澄清.

1.2.2 Au 和 Ag 的测定 移取 100 mL 上层清液于聚乙烯溶样瓶中, 投入 0.1 g DPTU - MIBK 泡塑, 振荡 30 min 后将泡塑取出, 用水洗清至中性, 挤干, 放入 20 mL 瓷坩埚中, 加入 2 mL 酒精明火灰化后, 加 2 滴 20% NHF, 然后置于高温炉上灼烧至无炭质存在, 冷却后, 加入 1 + 1 HNO₃, 加热溶解 Ag, 蒸干后加入 2 滴 20% 尿素, 3 滴 pH3.3 缓冲溶液, 1 滴混合掩蔽剂, 摇匀, 再加入 2 滴混合显示剂、3 滴水、1 滴洗洁精液珠形成并放置 5 min 后, 与 Ag 标准系列色阶进行比色测定.

将比色测定 Ag 后的有色液珠, 用吸管吸取弃

① 收稿日期: 2002 - 10 - 17; 修订日期: 2002 - 12 - 02

作者简介: 段树荣 (1966 -), 女, 内蒙古赤峰人, 工程师, 化学分析专业.

去,用蒸馏水洗涤2次坩埚,然后加入2滴10% KCl,2滴王水,再次蒸干,依次加入1滴10% KCl、2滴pH3.3醋酸缓冲溶液、2滴混合掩蔽剂、摇匀,再加入2滴混合显色剂、3滴水、1滴0.1%洗洁精、液珠形成并放置5 min后,与Au标准系列色阶进行比色测定。

1.2.3 Au和Ag标准系列色阶的制备 吸取一定量的Au,Ag标准溶液于20 mL瓷坩埚中,加入5 mL HCl,投入一块0.1 g DPTU-MIBK泡塑,以下按分析程度操作,Au,Ag标准系列如表1。

表1 Au,Ag标准系列表

Table 1 Standard series of gold and silver samples $w_B/10^{-9}$

元素	标准系列									
Au	0	5	10	30	100	200	400	600	800	1 000
Ag	0	50	100	300	1 000	2 000	4 000	6 000	8 000	10 000

2 结果与讨论

2.1 Au和Ag的富集分离试验

(1) DPTU借助于丙酮可负载在泡塑上^[1],对于0.1 g泡塑能够负载20 mg DPTU,如用量过大,会造成结果偏低。MIBK是一种液体,如用量过大,振荡吸附部分MIBK也易进入水相,造成结果偏低,故制备负载泡塑的适宜条件是0.1 g泡塑,加入20 mg DPTU及0.4 mL MIBK。

(2) 吸附溶液的酸度和体积。试验证明,在5%~12%王水或HCl介质中采用0.1 g负载泡塑,在5~150 mL溶液体积中振荡吸附,对于20

μgAu 、200 $\mu\text{g Ag}$ 的吸附率可达95%以上。

(3) 吸附温度和时间。试验证明,在15~30℃条件下对Au,Ag的吸附未见显著影响,在上述条件下,加入0.1 g负载泡塑,振荡10~40 min均可以定量吸附。

(4) Au和Ag的解脱。采用灰化法解脱,不但解脱完全,其残渣少,无臭味,随后采用液珠萃取比色法进行测定。

综合试验结果见表2。

2.2 液珠萃取比色法测定条件

2.2.1 酸度与显示剂 试验表明,有pH 3.3 HAc-NaAc缓冲溶液介质中,Au(Ⅲ)与Ag(I)与金试剂均能形成红色络合物,且能够被TBP-TOA的液珠萃取。在pH值3.3的缓冲溶液介质中,形成的溶液色泽鲜明,灵敏度高,对于Au 0~5 ng,Ag 0~50 ng的色阶均能清晰可见。对于0~1 000 ng的Au,Ag加入2滴混合显色剂足够,大于此量可增加混合显色剂的用量。

试验发现,醋酸缓冲溶液及尿素的加入量和加入顺序影响Ag有色液珠的析出和灵敏度,含Ag的HNO₃溶液在蒸干后,依次加入2滴20%尿素、2滴醋酸缓冲溶液,再次进行蒸干,不但可破坏NO₃⁻,且形成的AgAc易于提取。

2.2.2 表面活性剂 文献[2]指出,表面活性剂能够提高Au(Ⅲ),Ag(I)与金试剂所形成有色络合物的灵敏度,市售洗洁精是一种高效的表面活性剂,当有色液珠形成后,加入1滴0.1%

表2 试验结果

Table 2 Analytical results of samples

元素	标准含量/mg	试验温度/℃	酸度(HCl)/%	振荡时间/min	检测后含量/%	吸附率/%
Au	20	20	5	30	19.9	99
			10		19.6	98
			12		20.0	100
		15	10	30	19.5	98
			10		19.6	98
			10		19.6	98
Ag	200	20	10	30	19.8	99
			10		19.8	99
			10		19.8	99
		15	5	30	192.5	96
			10		197.5	99
			12		198.5	96
30	10	30	198.5	99		
	10		197.5	99		
	10		197.5	99		
20	10	40	199.5	100		
	10		199.5	100		
	10		196.5	98		

洗洁精,不但提高有色液珠的灵敏度,且使液珠凝聚更好,采用金试剂-TBP-TOA混合显色剂形成的液珠稳定性高,放置3h色阶基本不变,如避光放置24h,标准色阶级明显可见.

2.3 精密度和检出限

采用国家级金标样系列,分别进行了12次平

行测定,试验结果见表3.

据表3可见,方法的精密度(*RSD*)为: Au 9.7%~16.8%、Ag 11.1%~19.6%,据标准系列色阶的分辨率情况,本方法的检出限 Au 5 μg ; Ag 50 μg . 对于10g称样 Au 可以检出 0.5×10^{-9} , Ag 可以检出 5×10^{-9} .

表3 测定 Au、Ag 的精密度

Table 3 Precision of gold and silver samples

元素	样品号	推荐值		本 法 测 定 值												\bar{x}	<i>RSD</i> /%
				分 次 测 定													
Au	GBW35	13	10	16	10	12	15	15	11	12	12	10	14	15	12.7	16.8	
	GBW37	6.2	5.5	6.5	7.2	5.2	5.2	7.0	5.0	5.5	7.0	5.0	5.0	7.0	6.0	14.3	
	GBW41	87	90	95	85	90	90	80	90	75	90	80	80	100	85	9.7	
Ag	GBW35	0.13	0.15	0.12	0.15	0.14	0.10	0.14	0.15	0.10	0.10	0.20	0.15	0.14	0.14	19.6	
	GBW38	0.66	0.70	0.75	0.66	0.55	0.60	0.70	0.75	0.60	0.60	0.55	0.65	0.75	0.65	11.1	
	GBW41	0.10	0.12	0.14	0.08	0.15	0.12	0.12	0.11	0.08	0.12	0.09	0.10	0.15	0.12	19.4	

$w(\text{Au})/10^{-9}; w(\text{Ag})/10^{-6}$

参考文献:

- [1] 田盛芳,戴 燕. 二苯硫脲泡塑料分离富集原子吸收法测定地质样品中的痕量金和银 [J]. 冶金分析, 1991, (11): 21.
 [2] 薛 光. 金的分析化学 [M]. 北京: 宇航出版社, 1990. 325-330.

Analysis of trace gold and silver in geochemical samples in extraction colorimetry

DUAN Shu-rong

(No. 108 Team of Inner Mongolia Investigation Institute, CNNC, Chifeng 024006, China)

Abstract: Au and Ag contents in the samples are detected continuously using liquid beads extraction colorimetry after the samples are enriched by DPTU-MIBK foam in 10% HCl solution. When the foam enriching Au and Ag is incinerated, Ag can be dissolved in 1+1 HNO₃ solution; while Au is still in the residue. Therefore, gold is separated from silver when the colored liquid bead containing silver is taken away by pipette. The method will fill in the gap in analytical technology by which Au and Ag can be continuously determined in small laboratory. The detection limits of Au and Ag are 0.5×10^{-9} and 5×10^{-9} , respectively. This method can be used in field and is characterized by on-the-spot determination, easy operation and high-speed. It is shown by the standard samples and application test that the precision and accuracy can all accord with the demands of practice.

Key words: DPTU-MIBK; foam enrichment; extraction colorimetry; gold; silver