

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 HNO<sub>3</sub>溶解Ag, Au不溶于HNO<sub>3</sub>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  $0.5 \times 10^{-9}$ , Ag  $5 \times 10^{-9}$ .

**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<sup>①</sup>

采用HCl-NaCl-KMnO<sub>4</sub>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)二苯甲硫酮]-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% HNO<sub>3</sub>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Fe<sup>3+</sup>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KMnO<sub>4</sub>、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 HNO<sub>3</sub>,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<sup>[1]</sup>，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 μg 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 HNO<sub>3</sub> 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 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，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
		30	10		19.6	98
		20	10	40	19.6	98
			10	20	19.8	99
		20	5	30	192.5	96
			10		197.5	99
			12		198.5	96
Ag	200	15	10	30	198.5	99
			10		197.5	99
		20	10	40	199.5	100
			10	20	196.5	98
		30	10	30	198.5	99
			10		197.5	99

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 3 h 色阶基本不变，如避光放置 24 h，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 10 g 称样 Au 可以检出  $0.5 \times 10^{-9}$ ，Ag 可以检出  $5 \times 10^{-9}$ .

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													
			分 次 测 定												$\bar{x}$	$RSD/\%$
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 HNO<sub>3</sub> 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  $0.5 \times 10^{-9}$  and  $5 \times 10^{-9}$ , 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