

# 叔胺泡塑反相萃取—塞曼效应无火焰 原子吸收测定矿石中痕量金

史青戈

(南京地质矿产研究所实验室)

寻找一个操作简便,分离富集效果好的测金方法是本研究的目的。用泡沫塑料直接吸附  $\text{AuCl}_4^-$  的方法<sup>[1]</sup>,金的回收往往偏低;用强碱性阴离子交换树脂的交换率虽然高<sup>[2]</sup>,但在常温下硫脲解吸金并不完全;用 MIBK 萃取<sup>[3]</sup>,直接测定有机相中的金,检出限可达 ppb 级,但有机相不稳定,且试剂有刺激味,不为人们乐用。我们考虑到叔胺萃取金的分配系数高,达到平衡所需时间短的特点<sup>[4]</sup>,在试验中采用泡塑作载体,于盐酸—酒石酸介质中反相萃取富集试液中微量金,以小体积硫脲溶液解脱后,用塞曼效应无火焰原子吸收测定金,其绝对灵敏度可达  $1.0 \times 10^{-12}$  克,能测定矿石中 0.00 $\mu$ 克/吨的金。

## 实验部分

### (一) 主要试剂

1. **金标准溶液** 准确称取 100.00 毫克高纯金溶于王水,加 5 毫升 10% 氯化铵溶液,在水浴上蒸干,加 1 毫升浓盐酸及少许水溶解盐类,移入 100 毫升容量瓶,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀备用。此溶液每毫升含 1.00 毫克金。用 5% 盐酸将此溶液逐级稀释制备每毫升含金 1 微克和 0.1 微克的工作液。

2. **三烷基胺**  $\text{N}_{235}$ , 即  $\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3$ , 含

60% 辛基, 33% 癸基(大连油脂化工厂出品)。

3. **三正辛胺 (TNOA)** 即  $\text{N}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7]_3$  (Fluka 进口分装)。

4. **磷酸三丁酯** 分析纯(上海试剂一厂)。

(二) **泡沫塑料的制备** 选用聚醚型软质聚氨酯泡沫塑料,切成长方形小块,每块约 0.07—0.1 克,浸于  $\text{N}_{235} : \text{TBP} : \text{TNOA} = 2 : 7 : 1$  的混合萃取剂中,饱和后用纸吸干即可使用。

### (三) 仪器及工作条件

日立 180-80 偏振塞曼原子吸收分光光度计,无火焰部分。金空心阴极灯(上海电光器件厂 Ky-1 型)。氩气作载气和保护气。国产热解涂层石墨管。参照该仪器存储的标准条件,取标准金 0.20 纳克,分别选定干燥、灰化、原子化各步的温度和时间,画出吸光度曲线,找出最佳工作条件如下:

波长 242.8 Å 灯电流 7.5 mA

分光带宽 1.3 nm 取样体积 10  $\mu$ l

载气流量 200 ml/min 原子化时停气  
加热程序:

干燥 100—150 °C 斜坡升温 25 秒

灰化 550 °C 保持 30 秒

原子化 2600 °C 保持 7 秒

除残 2700 °C 保持 3 秒

#### (四) 分析方法

##### 1. 校正曲线的制作

准确分取0、10、50、100纳克金标准溶液于100毫升塑料瓶中,用20毫升2%盐酸及5毫升20%酒石酸稀释,投入一块预先用叔胺饱和的泡沫塑料,放在电动定时振荡机上振荡20分钟。取出泡塑,用水冲洗后再用纸吸干,放进预先盛有2毫升1.5%硫脲的比色管中,在近沸水浴中加热20分钟,取出,挤干泡塑,冷却后准确吸取10微升,送进石墨炉内,按上述程序测量吸收值。

##### 2. 样品分析手续

称取3—10克矿样于方磁舟中,在700℃灼烧一小时,取出冷却,将样品倒入250毫升烧杯中,用少量水润湿,加入新配王水30毫升,低温加热半小时,加入5毫升10%氯化铵,在水浴上蒸至近干,再加5毫升浓盐酸,用水吹洗杯壁,加热赶硝酸。最后加入4毫升1:1盐酸及少许热水,待盐类溶解后,移入50毫升容量瓶,定容并摇匀,视金含量分取清液按校正曲线方法进行测定。

用空白样进行18次测定,求得空白测量信号平均值为0.001285 ( $\bar{x}_0 = \frac{\sum x_i}{n}$ ),空白测量信号的标准偏差为0.000488,按IUPAC规定,算得最小检测量为 $1.062 \times 10^{-12}$ 克。

## 结果和讨论

#### (一) 反相萃取的条件

##### 1. 萃取剂的选择

试验表明,泡沫塑料用叔胺处理与否,效果明显不同,叔胺萃取剂中的TNOA难溶于水,易溶于有机溶剂,和TBP组成二元协同萃取体系,对金的萃取效果不及N<sub>235</sub>—TBP—TNOA组成的三元协同萃取体系好,其结果列于表1。

以上测定取样10微升,50ng金和150ng

表 1 萃取剂比较

萃取剂	吸光度	
	Au 50ng	Au 150ng
纯泡塑	0.022	0.033
N <sub>235</sub> :TBP=2:8	0.038	0.098
N <sub>235</sub> :TBP=4:6	0.036	0.096
N <sub>235</sub> :TBP:TNOA		
=2:7:1	0.041	0.104
N <sub>235</sub> :TBP:TNOA		
=3:4:3	0.040	0.102

金未经萃取直接测定的吸光度分别为0.040和0.104。

##### 2. 水相中阴离子的影响

为了改善叔胺的萃取性能,在确定选用N<sub>235</sub>:TBP:TNOA=2:7:1后,在水相中分别加入柠檬酸、酒石酸、溴化钾、碘化钾等试剂,实验表明,应用酒石酸可以改善萃取金的分配比,结果见表2。

表 2 酒石酸用量的影响

20%酒石酸 ml	吸光度	
	Au 50ng	Au 150ng
0	0.025	0.073
2	0.035	0.096
4	0.038	0.103
6	0.040	0.104

##### 3. 酸度的影响

众所周知,胺类萃取金属离子,其分配比将随水相酸度不同而变。实验证实,采用2%盐酸是合适的,结果见表3。

表 3 盐酸浓度的影响

盐酸浓度 %	吸光度	
	Au 50ng	Au 150ng
0.5	0.035	0.096
2.0	0.040	0.105
5.0	0.020	0.080

## (二) 振荡时间

金以阳离子或络阴离子形式与有机胺盐相结合,生成电中性疏水性化合物,很快被萃入有机相。分别以10和20分钟振荡时间萃取,试验表明对吸光度无影响,故选用振荡时间为10分钟。

## (三) 硫脲浓度

用N-二甲酰胺解吸金,效果尚好,但在石墨炉内放出难闻气味,故采用硫脲解吸。用0.5—2%的浓度得到的吸光度很接近。因试样中金含量一般不高,故选用1.5%硫脲,解吸后的溶液放置一星期后复测,仍无变化。要注意,硫脲解吸需在沸水浴中加热20分钟。

## (四) 共存离子的影响

取金0.05微克,加入岩石中常见元素的通常含量分别试验。分析结果表明,大部分元素不影响金的测定。硅允许300毫克,锑允许150微克。大量硅可加入聚环氧乙烷凝聚。但大量阴离子( $\text{ClO}_4^-$  100毫克,  $\text{NO}_3^-$  1000毫克)能产生负干扰,故不宜用高氯酸分解样品,硝酸要用盐酸赶走,残余少量硝酸可用优质尿素破坏。

## (五) 标样分析结果对照

用一级和二级化探金标样进行分析,结果与推荐值相符,见表4。

## 小 结

本文研究并确定以泡塑为载体,用三烷基胺 $\text{N}_{235}$ 、三正辛胺和磷酸三丁酯组成三元协同萃取体系,其分配比大于非协同萃取

表 4 标样分析结果对照

标 样 号	Au ppb	
	推 荐 值	测 定 值
GAu-1	13.0	13.3
GAu-2	0.8	0.8
GAu-3	6.2	6.0
GAu-4	36.0	35.3
GAu-5	3.3	3.0
GAu-6	25.0	24.67
GSR-AuI	2.5	2.6
GSR-AuII	5.1	4.9
GSR-AuIII	9.5	9.4
21GSR-37	9.5	10.0
1GSR-38	2.2	2.4
21GSR-39	1.7	1.6
21GSR-40	1.5	1.4
21GSR-41	0.67	1.0

体系或二元协萃体系。同时证实水相中加入酒石酸是改善胺萃取性能的途径之一,从而拟定了矿样中痕量金的叔胺反相萃取—塞曼效应无火焰原子吸收测定方法。此法不需过滤,操作简便、快速,稳定性好,选用国产热解涂层石墨管,灵敏度较用标准管稍有提高,适合批量连续测定。

## 参 考 文 献

- [1] 罗德桑等,分析化学,8(1),77(1980)。
- [2] 刘传胜,黄金,(1),60(1984)。
- [3] 余煜棉,冶金分析,4(5),63(1984)。
- [4] 秦启宗等,化学分离法,原子能出版社,1984年。
- [5] 杜新元等,黄金,(3),63(1985)。

(收稿日期 1986年9月5日)