

痕量金的诱导光度测定新体系

邓维群 肖毓铨 陈左生

福建省地质测试研究中心, 福州

摘要 本文报告一个痕量金的诱导光度测定新体系: 在HCl-HNO₃介质中有尿素存在时, 痕量金诱导H₂PO₂⁻-Te(IV)的氧化还原反应; 利用乳化剂OP提高反应的灵敏度和泡沫塑料吸附金以分离除去伴生元素, 测定地质样品中>0.2ppb Au。

地球化学样品中痕量金的测定, 近年来多采用化学光谱法和无火焰原子吸收光谱法。前法手续比较冗长、灵敏度和精确度也较差; 后法能满足地质需要, 但成本较高, 目前设备尚难普及。催化比色法^[1-4]和珠球析相比色法^{①②}尚能满足亚ppb级的测试要求, 但条件比较苛刻, 成批生产受到限制。本文建立了一个H₂PO₂⁻-Te(IV)诱导光度法测金的新体系, 灵敏度和精确度都优于无火焰原子吸收法, 成本低, 手续也还简单, 不需要大型设备, 便于在一般实验室推广应用。

实验部分

一、仪器与主要试剂

1. 分光光度计 日立150-20型。

2. Au标准溶液 含Au 0.1μg/ml的10%王水溶液。

3. Te(IV)盐溶液 含Te(IV) 90μg/ml的16% HCl溶液。

4. 混合试剂 预先分别配好 10% HNO₃、5%尿素和1%乳化剂OP(聚乙二醇辛基苯基醚), 临用时按16:5:5的比例混合。

5. K盐溶液 1% KCl的HCl(1:1)溶液。

6. Fe(III)盐溶液 含Fe(III)(a) 1mg和(b) 25mg/ml的稀HCl溶液。

7. Mn(II)盐溶液 含MnO 1mg/ml

① 盛绍基, “痕量金微珠析出比色法”, 武汉地质学院资料, 1987。

② 梁永庆, “析相法测定化探样品中的痕量金”, 广东地质测试研究中心资料, 1987。

的稀 HNO_3 溶液。

8. NaH_2PO_2 5% 的饱和 NaHCO_3 溶液。

9. 泡沫塑料 厚度 3mm 的泡沫塑料剪成约 $2 \times 5 (\text{cm}^2)$ 的小片, 用 1% NaOH 蒸煮 1—2h, 用水洗净。

二、试验方法

移取 Au 标准溶液 0—0.3 μg 于 18ml 高型瓷坩埚中, 加 Fe 盐溶液 (a) 1 滴、 K 盐溶液 0.25ml 和饱和溴水 4 滴, 置电热板上低温蒸干; 取下, 加溴水 2 滴, 再低温蒸干。加 6% HCl 1 滴和溴水 2 滴, 利用电热板余温将 Br 逸去, 取下, 加 Mn 盐溶液 2 滴和 Te 盐溶液 4.0ml, 摇匀。加现配混合试剂 3.0ml, 稍摇匀, 再加 NaH_2PO_2 溶液 1.0ml, 充分摇动均匀 (旋转摇动 40 周)。在室温 (25—35 $^{\circ}\text{C}$) 放置 4—5h 至诱导反应完全, 用水作参比, 于波长 580nm 进行比色。绘制吸光度-浓度 (A-C) 曲线。

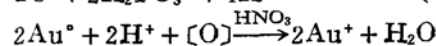
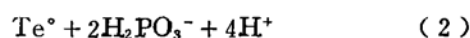
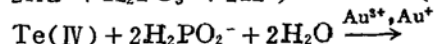
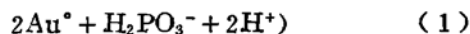
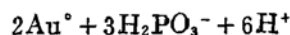
三、试验结果

1. 反应和反应机理的探讨

探索性试验表明, 在纯稀 HCl 介质中, NaH_2PO_2 可在室温下直接将 Au(III) 和 Te(IV) 分别还原至元素状态, 其速度随着 HCl 酸度在 3—10% 范围内增大而加速。如另有少量 HNO_3 存在, 则两者均不被还原。如再有尿素存在, 则适量的 HNO_3 使 Te(IV) 不被还原而 Au(III) 仍被 NaH_2PO_2 所还原。在这种条件下, 当痕量 Au(III) 与 Te(IV) 共存时, Au 能明显诱导 Te(IV) 也被还原。若在体系中引入适量表面活性剂, 则此诱导反应更加灵敏; 显然表面活性剂使反应生成物形成均匀微细的胶溶状态, 增加了分子有效显色面积, 并且从生成物的颜色随时间的迁移由初始的肉色、继而经过砖红、紫色、紫蓝直到最后成为纯蓝 (吸收光谱的变化见图 3) 的转变过程来看, 在反应过程中还会有过渡性中间物的生成。其结果使得反应灵敏度提高近 2 个数量级。如在反应过程中加入

少量碘化物, 则反应立即停止。

综上述, 当有尿素和表面活性剂存在下, 在 HCl-HNO_3 介质中, 痕量 Au 可强烈诱导 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-Te(IV)}$ 盐的氧化还原反应; 且反应速度与 Au 量相关。利用此体系可测定痕量 Au 。其总反应可能为下述过程:



(3)

Au(III) 不但本身被 NaH_2PO_2 还原, 并且诱导 $\text{Te(IV)-NaH}_2\text{PO}_2$ 的反应; 而尿素存在下的适量 HNO_3 , 能重新氧化 Au^0 至氧化态, 虽难达到 Au^{3+} , 至少可有 Au^+ 产生, 使反应 (2) 继续进行下去。但反应 (3) 的速度较反应 (1) 慢, 或因部分 Au^0 被 Te^0 所包裹 (形成 $\text{Au} \cdot \text{Te}$), 以致使体系中 Au^+ 的浓度逐渐降低, 直至最后中止反应。因此体系属诱导反应。表面活性剂则使 Te 以及 Au 保持胶溶状态, 乃至形成中间化合物, 阻止 Te 、 Au 迅速沉析, 促进诱导反应提高灵敏度和稳定性。

2. 体系条件的选择

(1) HCl 酸度的影响

实验表明, HCl 酸度的影响较大 (见图 1): 比较合适的酸度为 8.0—8.25% 间。此时, 空白值低, 线性关系好, 反应速度快。而酸度较低时, 灵敏度虽高些, 但反应速度慢, 空白值高, 线性关系较差。酸度较高时, 则反应速度明显减弱, 增加 Te(IV) 用量也得不到一定的线性关系。

(2) Te 量的影响

体系中 Te 量对线性、灵敏度均有影响, 当体系中 Te 含量为 300—360 μg 时, A-C 线性

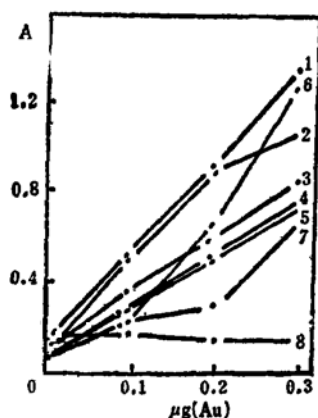


图1 HCl酸度的影响

(1—5 300 μ g Te, 6—8 500 μ g Te)HCl 酸度(%): 1—6.75 2—7.00 3—7.50 4—8.00 5—8.25 6—9.40 7—10.90 8—12.50

关系较好, 灵敏度较高。Te量较此少时Au含量高的部分曲线明显弯曲, 且灵敏度低。Te量过多时虽灵敏度高, 但空白值增高, 使Au量较低的部分吸光度相对偏高。

(3) NaH_2PO_2 量的影响

NaH_2PO_2 量, 以5%试剂1.0—1.2ml内, A—C曲线在较宽范围内有较好的线性关系; 过少时灵敏度低, 过多则空白值增高; 并且线性关系都不好。一般选用5% NaH_2PO_2 1.0ml。

(4) HNO_3 量的影响

HNO_3 的影响也大, 以10% HNO_3 1.8—1.9ml为宜, 在此 HNO_3 范围内A—C曲线关系较好。过少空白增大, 曲线向下弯曲; 过多则曲线往上翘起。

(5) Mn盐的作用和影响

用泡沫塑料吸附Au, 灰化后直接用 HNO_3 — HClO_4 处理, 没能彻底将还原性有机质除尽, 可引起空白值不稳定增高。若加入少量Mn(II)盐, 则在浓热 HClO_4 不断作用下, 生成氧化态Mn(III), 可帮助将有机质完全氧化, 使空白值趋向正常。加入的Mn在诱导体系中, 尚具有助诱导性能, 能缩短过渡性中间生成物转变到最后产物的过程,

加速诱导反应完成。虽使反应灵敏度稍有降低但可改善A—C曲线中低含量Au范围内的线性关系。

(6) 温度的影响

动力学体系中温度的影响特别明显。本体系可在室温(25—35 $^{\circ}\text{C}$)条件下进行(见图2)。如室温降至25 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 在加完混合试剂和次亚磷酸钠后, 可将坩埚置于30 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内进行。但应尽量缩短停放在室温下的时间, 以免引起非动力学作用的不良影响使空白值增高。为此成批生产时应分小批(10—12个一组)加毕两种试剂摇匀后, 立即放入烘箱内。在25 $^{\circ}\text{C}$ 显色时, 应改加混合试剂3.5ml。

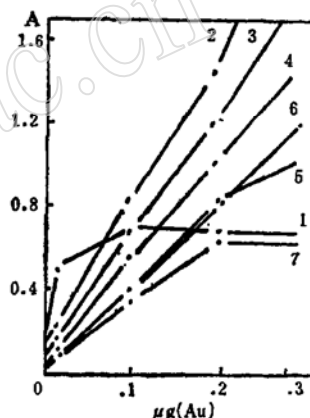


图2 温度对反度的影响

1—16 $^{\circ}\text{C}$ 2—25 $^{\circ}\text{C}$ 3—25 $^{\circ}\text{C}$ (加混合试剂3.5ml)
4—30—32 $^{\circ}\text{C}$ 5—32 $^{\circ}\text{C}$ (加混合试剂3.5ml)
6—33—35 $^{\circ}\text{C}$ 7—38 $^{\circ}\text{C}$

(7) 乳化剂OP的影响

无OP时反应灵敏度低, 在靠近液层界面的坩埚壁上可观察到少量紫蓝色沉淀。体系中加入1% OP 0.45ml灵敏度最高, 但室温较高时较易产生浑浊乃至析出沉淀。改用0.5—0.6ml可保持较长时间稳定。

(8) 其他因素

尿素用量5% 0.5—0.6ml为宜; 用量过多空白增加, 过少则影响发色。高型坩埚用于使 CO_2 将溶液与空气较好隔开, 以保证

较低的空白值。Au标准溶液配成稀王水溶液可保持长时间稳定。

(9) 诱导显色时间与光学特性

体系中诱导反应进行得较慢,一般需要5h吸光度达到最高。并在2h时内基本保持不变。其后逐渐析出黑色沉淀,吸光度随之逐渐下降。在反应过程中,随着时间的推移,溶液的最大吸收波长不断红移,最后达到 $\lambda_{\max}=580\text{nm}$ 以上(见图3)。Au含量较低的红移稍快,Au含量高者红移慢些。

(10) 工作曲线

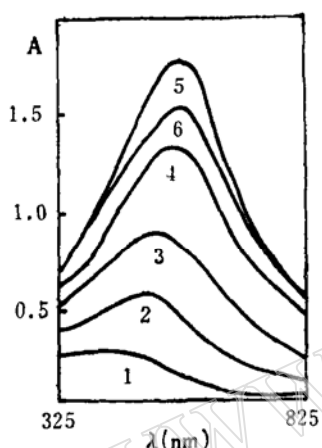


图3 吸收曲线图

- 1—1.5h $\lambda_{\max}$ 434 nm
2—2.0h $\lambda_{\max}$ 515.6 nm
3—2.5h $\lambda_{\max}$ 536.7 nm
4—4.0h $\lambda_{\max}$ 567.0 nm
5—5—7.5h $\lambda_{\max}$ 581.5—583.3 nm
6—10h $\lambda_{\max}$ 597.5 nm

在选定条件下, Au 0—0.3 μg 范围内A—C曲线呈良好线性关系。经泡沫塑料吸附,Au的回收率约为75%,工作曲线可延长至0.4 μg 内呈线性关系。

(11) 伴生元素的干扰和分离

实验表明,Cu²⁺、Fe³⁺、V(V)、W(VI)、Mo(VI)以及一般大量伴生元素,对测定都有干扰,均需分离除去。用泡沫塑料吸附Au,水系沉积物中的杂质含量包括Sb、Bi、Mo(以上至少1mg)、Cr(5mg)、Co、

Ni(各3mg)、V(2.5mg)、Sn(4mg)、Pb(6mg)、Tl(0.2mg)、As(5mg)经分离后均不干扰。W(1mg)在纯稀王水介质中也被泡塑吸附(特别经长时间加热过的),但有HF存在下的稀王水冷却时,可不被吸附。只个别试样含W>0.01%,未能完全分离,仍引起负干扰(吸光度呈现负值)。王水浓度>10%时,泡塑对Fe³⁺的吸附量增大,当采用7.5—10%王水介质中泡塑吸附Au,完全可以避免Fe³⁺的吸附干扰。

表 试样测Au结果(ppb n=12)

样号	推荐值	本法结果 (平均值 $\bar{x}$)	标准差 (s)	相对标准差 (%)
GAu-1	13.0	13.8	1.25	9.05
GAu-2	0.8	1.0	0.18	18.07
GAu-3	6.2	6.1	0.80	13.18
GAu-4	36.0	34.3	3.54	10.32
GAu-5	3.3	3.1	0.29	9.35
GAu-6	25.0	26.2	2.64	10.2

分析手续

称样10g置瓷舟中,放入高温炉中升温至650—700℃灼烧1h,取出冷却,转入碳聚酯塑料瓶中,加1:1王水15ml摇匀,盖紧,置沸水浴上加热溶解1—2h;取下冷却,加水稀释至约100ml(或另加HF4—5ml,冷却6h以上)。加饱和溴水5滴,摇匀;加泡塑一片,振荡30min,取出泡塑,用自来水冲洗除净残渣后,放入18ml高型瓷坩埚中灰化,灼烧(700℃,2h);取出冷却,加Mn盐溶液2滴、HNO₃ 0.5ml和HClO₄ 0.25ml,在电热板上缓缓加热至刚干,加Fe盐溶液(a)1滴、K盐溶液0.25ml和饱和溴水4滴,置电热板上低温蒸干,再加HCl 5滴和饱和溴水4滴,重新微热蒸干一次,再加6% HCl 1滴和饱和溴水2滴,微热至溴完全逸失。取下稍冷,加Te盐溶液4.0ml,摇匀备用(如

Au含量超过40ppb, 可用8.0ml溶解, 分取部分溶液显色)。

加现配混合试剂3—3.5ml(25℃时用3.5ml, 30℃以上用3.0ml; 如用HF-王水溶样时也应用3.5ml), 稍摇匀, 随加 NaH_2PO_2 溶液1.0ml, 充分转摇40周。在室温下(25℃以上)放置3—4h, 即可按发色先后次序以水为参比, 于波长580nm处进行比色。如室温低于25℃, 则放入烘箱内于30℃放置5h待发色完全后才能比色。根据工作曲线, 求得Au含量。

工作曲线 移取标准溶液分别相当于0、0.02、0.1、0.3 μg Au放入碳聚酯塑料瓶中, 加Fe盐溶液(b)1ml, 1:1王水15ml, 加水稀释至约100ml, 加饱和溴水5滴, 摇匀。放入泡塑1片, 振荡30min, ……以下

按分析手续相同步骤进行(如试样溶液加有HF, 工作曲线溶液中也应加入)。按浓度法求得计算因数。如采用目视比色, 系列应取0、0.005、0.01、0.02、0.05、0.10、0.15、0.2、0.3、0.4 μg Au。

方法用于地质试样分析, 结果汇于前表, 能满足地球化学样品中痕量Au测定的要求。

参考文献

- 〔1〕 张肇宏, 李自荣, 甘尉棠 《分析化学》12(5), 433, 1984。
- 〔2〕 马自成等, 《分析化学》11(10), 759, 1983。
- 〔3〕 向一毅《地质实验室》2(1), 19, 1986。
- 〔4〕 江西测试中心, 《冶金分析》2期1987。

(收稿日期: 1989年5月12日)

New Inductive Photometric Method for Determination of Trace Gold

DENG Weiqun, XIAO Yuquan and CHEN Zuosheng
(Fujian Center of Geologic Analysis and Testing)

This paper reports a new system of inductive photometric method for the determination of trace gold. In a medium of HCl-HNO_3 , gold induces the redox system H_2PO_2^- -Te(IV) in the presence of urea. Using emulsifier OP to increase the sensitivity of the reaction, we can determine Au of above 0.2ppb in geochemical samples. Interferences from associated elements can be removed by adsorbing the gold on a plastic foam.