

甲基异丁基酮负载泡塑富集- 原子吸收测定岩矿中痕量金银铊镉^①

陈金武^② 曾法刚 沈慧君

地质矿产部岩矿测试技术研究所 北京 100037

摘要 研究了多种负载泡塑对 Au、Ag、Tl、Cd 的富集行为。提出了在 HCl-KI-抗坏血酸介质中用甲基异丁基酮(MIBK)负载泡塑同时萃取,然后用2%硫脲-1% HCl 解脱的富集方法,并采用火焰原子吸收连续测定地质样品中痕量 Au、Ag、Tl 和 Cd,方法的测定下限($\mu\text{g/g}$)分别为:0.20、0.05、0.20和0.04。

关键词 甲基异丁基酮(MIBK) 负载泡塑 金 银 铊 镉 火焰原子吸收光谱

Au、Ag、Tl 和 Cd 均为化探找金的指示元素,但在化探样品中含量甚微,需经富集后测定。近年来负载泡塑分离富集有了较大的发展^[1],应用日趋增多。如 TBP 负载泡塑可有效萃取 Au 和 Ag^[2],MIBK 负载泡塑可富集 Au^[3]。本文研究了将不同有机试剂负载于泡塑上,在萃取 Au 的同时富集 Ag、Tl 和 Cd。提出在1.2mol/L HCl-KI-抗坏血酸介质中,MIBK 泡塑萃取,然后用2%硫脲-1%HCl 同时解脱,火焰原子吸收连续测定化探样品中痕量 Au、Ag、Tl 和 Cd 的新方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂

标准溶液 Au 10 $\mu\text{g/ml}$ 、Ag 5 $\mu\text{g/ml}$ 、Tl 5 $\mu\text{g/ml}$ 、Cd 5 $\mu\text{g/ml}$ (均含10% HCl)。

MIBK 泡塑 将聚氨酯泡塑切成长方块(重约0.2g),用水洗净,挤干,浸泡于 MIBK 溶液中,放置过夜,使其饱和,挤干,装瓶备用。

1.2 仪器及工作条件

日立 Z-8000型原子吸收光谱仪,其工作条件列于表1。

表1 仪器工作条件^①

元 素	波 长 (nm)	灯电流 (mA)	乙炔流量 (kg/cm ²)
Au	242.7	7.5	0.20
Ag	328.1	7.5	0.25
Tl	276.8	10	0.25
Cd	228.8	7.5	0.25

① 狭缝 1.3nm; 燃烧器高度 7.5mm, 空气流量 1.6kg/cm², 塞曼扣背景, 计算方式: 积分, 测量浓度值。

1.3 实验方法

移取适量 Au、Ag、Tl 和 Cd 的标准溶液,放入250ml 锥形瓶中,调节 HCl 酸度为 1.2mol/L,体积50ml,加5ml 30% KI,摇匀。5min 后加入固体抗坏血酸直至溶液中游离碘的黄色消失。放入1块重约0.2g 负载 MIBK 泡塑,塞紧塞子,剧烈振荡50min。取出泡塑,洗净,挤干后放入盛有10ml 2%硫脲-1% HCl 的25ml 比色管中,于沸水浴上解脱 50~60min。解脱液冷却后摇匀。按仪器工作

① 地质行业科技攻关专项(国家重点黄金科技攻关)基金资助,90051-(10-2)。

② 陈金武 男,副研究员,从事原子吸收分析以及标准物质的研制工作。

条件分别测定 Au、Ag、Tl 和 Cd。

2 结果与讨论

2.1 负载泡塑的选择

在一定 pH 的酸性溶液中 Au、Ag、Tl、Cd 均与卤素离子形成络合物而被有机试剂

萃取^[4]。根据此特性,作者选了 TBP、三正辛胺(TNOA)和 MIBK 进行了泡塑负载萃取试验。试验结果表明,有 KI 存在下的 10% HCl 介质中,MIBK 负载泡塑富集效果最好(见表2)。

表2 泡塑负载剂的选择

泡塑负载剂	Au(μg)			Ag(μg)			Tl(μg)			Cd(μg)		
	加入	测得	回收率%	加入	测得	回收率%	加入	测得	回收率%	加入	测得	回收率%
MIBK	10	9.6	96	10	9.6	96	10	9.8	98	6	6	100
TBP	7.0	4.2	60	12	11.7	90						
TNOA	10	9.6	96	10	8.3	83						

2.2 分离富集条件的选择

2.2.1 各元素富集限量

按实验方法,同时加入不同含量的 Au、Ag、Tl、Cd 的标准溶液进行富集、测定,回收

率列于表3。可见,Au、Ag、Tl、Cd 的含量分别在小于100、100、50和10 μg 时回收率均可大于90%。

表3 MIBK 对各元素的富集限量

Au(μg)			Ag(μg)			Tl(μg)			Cd(μg)		
加入量	测得量	回收率%	加入量	测得量	回收率%	加入量	测得量	回收率%	加入量	测得量	回收率%
5	4.5	90	4	3.9	98	5	4.8	96	2	1.9	95
10	9.5	95	10	9.3	93	10	8.9	89	4	3.7	93
20	20	100	15	17	113	20	19.1	96	6	6	100
30	28.5	95	50	45.4	91	30	30	100	10	10	100
40	38.5	96	100	90	90	40	40.5	101	20	18	90
100	97	97	160	128	80	50	45.3	91	30	18.5	62

2.2.2 萃取时溶液体积的影响

在10% HCl 溶液中选用50~200ml 体积进行萃取试验,结果表明当体积在50ml 时富集效果最好;当体积在100ml 左右时 Au、Ag、Cd 回收变化不大;Tl 在75ml 以上回收率开始下降(见下图)。

2.2.3 振荡时间

按实验方法,变换振荡时间为40、50、60、80min,实验结果见表4。说明振荡时间50~60min 为佳。

表4 振荡时间的影响^①

时间 (min)	测得量(μg)				回收率(%)			
	Au	Ag	Tl	Cd	Au	Ag	Tl	Cd
40	8.4	8.6	8.8	5.2	84	86	88	88
50	9.7	8.9	9.7	5.8	97	89	97	97
60	9.6	9.1	9.9	5.9	96	91	99	99
80	10	9.0	9.9	5.9	100	90	99	99

① Au、Ag、Tl、Cd 加入量分别为10、10、10和6 μg 。

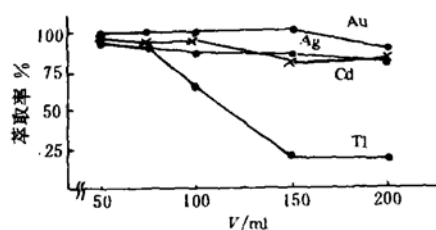


图 体积对萃取效率的影响

2.3 解脱液和解脱时间

用1%~2%硫脲溶液加热30min 解脱被富集在多种泡塑上的 Au、Ag 已有应用^[1,2]。也有报道用 Na₂SO₃-硫脲加热可解脱 Tl^[5], 0.5%~1%硫脲在100℃水浴加热30min, 可解脱载于聚胺酯泡塑上的 Cd^[6]。在此基础上, 作者又试验了硫脲、含 HCl 硫脲和解脱时不同加热时间的效果。试验表明, 仅用硫脲解脱时 Au、Ag、Tl 回收率均达90%以上, 但 Cd 仅达80%。若用含 HCl 硫脲解脱, Au、Ag、Tl 可定量回收, Cd 也达90%。加热时间从40~60min 均可。故选择的解脱条件为: 2%硫脲-1% HCl 溶液在沸水浴中加热50min。

2.4 干扰及其消除

经负载泡塑萃取和硫脲解脱后, 大部分共存元素均被分离。大量 Fe(Ⅲ) 的干扰在加泡塑前加入抗坏血酸还原得以消除, Cu²⁺、Pb²⁺ 等部分被吸附, 但对火焰原子吸收测定无干扰。

2.5 试样的分解试验

一般试样含有硫和有机物, 常规湿法测 Au 需将样品在700℃灼烧后再用王水分解, 但会使 Ag 的结果偏低。如与 NaCl 一起焙烧, 使 Au、Ag 变成可溶性氯化物^[7], 再加王水分解可得到准确的结果, 但 Tl 存在有不同

程度的损失。选用 KClO₃ 和 HNO₃ 煮沸除 S 和 C 的方法^[8], 经标样验证, Au、Ag、Cd 的结果与推荐值相符, 但硅酸盐类样品中 Tl 的结果仍有明显偏低现象。为改变 Tl 的结果偏低, 在分解样品过程中加入适量的 HF, 可得满意的结果(见表5)。

表5 HF 分解试样 Tl 的测定结果 $w(Tl)/10^{-6}$

样品号	不加 HF	加 HF	推荐值
GSD-10	0.20	0.23	0.21
GSD-11	2.57	2.89	2.90
GSD-12	1.32	1.43	1.76
南京金	0.39	0.80	0.70

3 样品分析

称取10g 试样, 放入塑料烧杯中, 加1g KClO₃ 和30ml HNO₃, 煮沸30min, 稍冷后加5ml HF、30ml HCl, 加热溶解直至蒸干。HCl 加热提取, 制成10% HCl 溶液, 移入250ml 三角瓶中, 控制溶液体积不大于50ml。加入 KI、抗坏血酸, 按实验方法进行富集、解脱、测定, 标准系列溶液与样品并行处理。方法检出限以及用南京金试样测定的测定下限, 精密密度数据见表6。分析结果列于表7。

对于 Ag、Cd、Tl 含量较高的试样要进行两次负载泡塑富集或少称样品分解。

表6 方法的检出限、测定下限和精密密度

元素	检出限	测定下限	RSD% (n=10)
	($\mu\text{g/ml}$)	$w(B)/10^{-6}$	
Au	0.04	0.20	5.9
Ag	0.004	0.05	7.6
Tl	0.085	0.20	9.0
Cd	0.008	0.04	7.0

表7 标样分析结果

 $w(B)/10^{-6}$

样品号	Au		Ag		Tl		Cd	
	本法	推荐值	本法	推荐值	本法	推荐值	本法	推荐值
GSS-5	0.26	0.26	5.25	4.4	1.57	1.60	0.46	0.45
南京金 ^①	6.2	6.8	12.1	12.0	0.80	0.70	0.55	0.61
GSD-9			0.07	0.089	0.67	0.49	0.28	0.26
GSD-10			0.30	0.27	0.32	0.21	1.15	1.12
GSD-11	0.0038 ^②	0.0036	3.43	3.2	2.89	2.9	2.21	2.3
GSD-12	0.0078 ^②	0.0056	0.94	1.15	1.43	1.8	3.69	4.0
GSR-11			0.08	0.08	0.72	0.83	0.16	0.14
GSS-1	0.0009 ^②	0.00055	0.30	0.35	0.61	1.0	3.52	4.3
GSS-4	0.0067 ^②	0.0055	0.09	0.07	0.87	0.94	0.38	0.35

① 南京金为所管理样。

② 纳克级金为石墨炉原子吸收测定结果。

4 参考文献

- Braun T and Farag A B. The Recovery of Gold from Thiourea Solutions with Open-Cell Polyurethane Foams. *Anal Chim Acta*. 1973, 66(3):419.
- 王长发. 原子吸收光谱法测定岩石中痕量金和银. *分析化学*. 1984, 12(4):288.
- 谢格波. 载体萃取光度法的研究 I. 矿石中痕量金的测定. *分析化学*. 1985, 13(5):324.
- 郑民奇. MIBK 萃取石墨炉平台原子吸收法连续测定地质样品中痕量镉铜铊银铋. *地质实验室*. 1989, 5(6):336.
- 侯嘉丽. 泡塑富集-石墨炉原子吸收测定痕量铊. *分析实验室*. 1988, 7(3):62.
- 王继森. 化探样品中痕量镉的酯胺泡塑富集原子吸收测定. *分析化学*. 1988, 17(10):905.
- 蔡树型. 含金矿样、岩样和土壤样的分解. *冶金分析*. 1988, 8(3):39.
- 吴桂流. 化学湿法氧化消除测金试样中的碳质和硫化物. *岩矿测试*. 1989, 8(3):249.

〈收稿日期:1992-06-02,修回日期:1993-02-15〉

(英文摘要下转第92页)

(上接第88页)

**Determination of Trace of Gold,
Silver, Thallium and Cadmium by AAS after
Concentration with MIBK Loaded Polyurethane Foam**

Chen Jinwu, Zeng Fagang and Shen Huijun

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

The behaviour of concentration of Au, Ag, Tl and Cd with MIBK loaded polyurethane foam was studied. Au, Ag, Tl and Cd were preconcentrated and separated from 10% HCl-KI-ascorbic acid solution with 0.2g MIBK loaded foam and eluted by 1% HCl-2% thiourea. Then the above elements were determined continually in same aliquot by flame-AAS. The method is simple and rapid and is applicable to the analysis of geological samples for Au, Ag, Tl and Cd contents ($\mu\text{g/g}$ level) greater than 0.20, 0.05, 0.20 and 0.04 respectively.

Key Words: methyl isobutyl ketone (MIBK), loaded polyurethane, concentration, gold, silver, thallium, cadmium