

文章编号:1673-0062(2008)04-0051-03

双硫脲-氯仿-苯混合溶剂萃取比色测定矿石中银

曾宪祥¹, 杨金辉², 王道贤¹

(1. 南华大学 老年科协, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 城市建设学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 双硫脲-氯仿-苯混合溶剂萃取比色测定矿石中的银。采用氯化铵-氯化钠熔样, 以盐酸酸化水浸提, 分离了部分干扰元素, 简便、快速地使银定量的从矿石中溶解出来, 形成 $[\text{AgCl}_2]^-$ 络阴离子转入溶液; 采用氯仿-苯混合溶剂作为双硫脲的萃取溶剂, 提高了双硫脲及其银络合物的稳定性, 从而提高了方法的准确度和精密度, 简化了操作手续, 避免了光气对环境的污染。

关键词: 双硫脲; 氯仿; 苯; 萃取比色法; 银

中图分类号: TQ014 **文献标识码:** B

Using Diphenylthiocarbazono - Chloroform - Benzene Mixed Solvent to Determine the Content of Silver in the Ore by Extraction Colorimetric Method

ZENG Xian-xiang¹, YANG Jin-hui², WANG Dao-xian¹

(1. Association of Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;
2. School of Urban Construction, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: The method of using diphenylthiocarbazono - chloroform - benzene mixed solvent to determine the content of silver in the ore by extraction colorimetric is introduced in this paper. We liquate specimen by ammonium chloride - sodium chloride, digest it by hydrochloric acidic water, separate parts of interference elements from it and make silver dissolve quantitatively out of the ore quickly as forming complex negative ion - $[\text{AgCl}_2]^-$ in the liquor. Using chloroform - benzene mixed solvent as extraction solvent of diphenylthiocarbazono improved the stability of diphenylthiocarbazono and silver complex. So it not only improves the accuracy and precision but also predigests the operating procedure and avoids polluting the environment by phosgene.

Key words: diphenylthiocarbazono; chloroform; benzene; extraction colorimetric method; silver

双硫脲(dithizone, 即二苯基硫卡巴脲, diphenylthiocarbazono)比色法是依据双硫脲与某些金

属离子形成有色络合物, 再采用分光光度计进行比色的一种定性定量的检测方法^[1-4]

收稿日期: 2008-06-03

作者简介: 曾宪祥(1945-), 男, 湖南汉寿人, 南华大学高级工程师。主要研究方向: 分析化学。

双硫脲比色法只需要分光光度计,不需要特殊的仪器设备,现仍是基层实验室用于测定食品、水、化妆品、生物材料等样品中金属元素的常用方法,同时还可用于铁、铜、银等金属元素的测定.目前普遍采用双硫脲比色法测定矿石中的银的含量,但其熔矿方法和萃取溶剂各有不同,酸溶法因带入的大量干扰元素影响测定,需几次分离,操作繁琐;氯化铵熔样、氯化钠浸提、双硫脲-苯萃取比色测银的方法虽简单,但由于熔样不完全,使结果偏低且不稳定;双硫脲比色法测银所采用的萃取溶剂有氯仿、四氯化碳、苯等,但双硫脲在这些有机溶剂中都不太稳定,直接影响结果的准确性.本方法采用双硫脲-氯仿-苯混合溶剂,溶解气氛,减少污染,改进操作步骤,分离了部分干扰元素,较好地解决了上面存在的问题.

1 实验方法

1.1 主要试剂和仪器

1) 硝酸-醋酸钠缓冲液(pH=4.7)

称取 250 g 无水醋酸钠溶于水,稀释至 1 L,与同等体积的 1 mol HNO₃ 混合.

2) 双硫脲-氯仿-苯溶液

称取 0.1 g 双硫脲,以 50 mL 氯仿溶解,用干燥滤纸过滤于 250 mL 分液漏斗中,以 1%~2% 的氨水 100 mL 萃取至水相无绿色,澄清后,弃去有机相,水相加滴体积浓度为 50% 的 H₂SO₄ 到沉淀析出,加入 100 mL 氯仿及少许 EDTA,萃取 1 min,分层后,将有机相用脱脂棉过滤于棕色瓶中,置于阴暗处备用.

使用前,将上述溶液用 70% 氯仿 + 30% 苯混合溶液稀释到消光值为 0.700 (620 nm 波长, 1 cm 比色皿),此为萃取显色液.

3) 银标准溶液

称取纯银丝(纯度 99.9%) 0.100 0 g 放于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶解,以无 Cl⁻ 离子水稀释至 1 L 容量瓶中,摇匀备用,此溶液银浓度为 0.1 mg/mL.

吸取上述溶液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中,以 10% 氯化钠溶液稀释至刻度,摇匀.此溶液银浓度为 5 μg/mL.

以上所用试剂均为分析纯.

4) 721 型分光光度计

1.2 标准曲线的绘制

吸取 0, 5, 10, …… 20 μg 银标准溶液,分别置

于 125 mL 分液漏斗中,以 10% 氯化钠溶液稀释至 20 mL,加入 10% EDTA 10 mL,硝酸-醋酸钠缓冲液(pH=4.7) 10 mL,充分摇匀,加入双硫脲-氯仿-苯溶液($E=0.700$) 10 mL,萃取 1 min,待分层后,以干净滤纸擦净分液漏斗颈管内外壁,放下少量有机相将颈管内壁洗 1~2 次,然后将有机相放入干燥的 10 mL 比色管中,用 1 cm 比色皿,以水作参比,于 620 nm 处测定其消光值.

1.3 样品分析方法

称取 0.5~2 g 试样,置于 50 mL 瓷坩埚中,加入 3 g NH₄Cl,搅匀,再加入 5 g NaCl,搅匀,于电炉上加热至白烟冒尽,取下稍冷,加入 20 mL 热水,3 滴液 HCl,于电炉上煮沸,拿下,稍冷后将坩埚内容物转入 50 mL 容量瓶中,以蒸馏水洗坩埚 5~6 次,再以少量 6% NH₄Cl 溶液洗坩埚二次,洗液合并于容量瓶中,待冷至室温后,以蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置澄清.

吸取清液 5~20 mL,置于 125 mL 分液漏斗中,不足 20 mL 的,加 10% NaCl 溶液至 20 mL,加入 10% EDTA 10 mL,硝酸-醋酸钠缓冲液(pH=4.7) 10 mL,充分摇匀 1 min,加入双硫脲-氯仿-苯溶液($E=0.700$) 10 mL,以下操作同标准曲线的绘制.

2 结果与讨论

2.1 熔矿浸提时浓盐酸加入量的确定

分别称取 0.5 g 矿样于 50 mL 瓷坩埚中,加入 3 g NH₄Cl, 5 g NaCl,搅匀,于电炉上加热至白烟冒尽,拿下稍冷,加入 20 mL 热水,分别加入不同量浓 HCl,按样品分析步骤测定银含量.实验结果表明:用 20 mL 热水,加 3 滴浓盐酸(pH=2 左右),浸提银快速、简便,效果好.

2.2 混合溶剂体积比选择

取浓的双硫脲-氯仿溶液分别以不同体积比的氯仿-苯溶液稀释至消光值为 0.700.

分别取 10 mL 银标准溶液,按标准曲线绘制操作,分别加入以不同体积比的氯仿-苯溶液配制的双硫脲显色液萃取显色,观察其分层情况,并测定其消光值.试验表明:以双硫脲溶于 70% 氯仿 + 30% 苯混合溶剂作为萃取显色液,分层清楚,消光值稳定.

2.3 双硫脲及双硫脲-银络合物稳定性试验

分别配制 $E=0.700$ 的双硫脲-氯仿-苯溶液(70% 氯仿 + 30% 苯)和双硫脲-苯溶液,避光

放置,不同时间里分别测定其消光值.

分别移取银含量不同的标准溶液,按标准曲线绘制操作,分别加入双硫脲-氯仿-苯溶液和双硫脲-苯溶液,萃取比色测定消光值,并分别放置一定时间测其消光值.

由测定结果表明,双硫脲及双硫脲-银络合物在氯仿-苯混合溶剂中较单个溶剂苯中稳定.在避光情况下,双硫脲-氯仿-苯溶液 4 d 内稳定,双硫脲-银络合物在氯仿-苯混合溶液中 6 h 内稳定.

2.4 酸度对萃取显色的影响

取银含量不同的标准溶液按标准曲线绘制步骤操作,改变缓冲液 pH 值,测定结果说明使用 pH 为 4.7~5.0 的缓冲液,对萃取显色无影响,本法选用 pH=4.7 的硝酸-醋酸钠溶液为缓冲液.

2.5 共存离子对测定的影响

关于双硫脲比色法测定矿石中银时,共存离子的干扰,前人已做了不少工作,本文对较常见的几种元素的干扰作了部分实验.实验表明:测定液中 50 mg 钴、镍、铜不干扰,40 mg 铁、锰不干扰测定.汞在熔样时已挥发除去,铅、锌不干扰测定,金对测定有干扰.少量金可在加入 EDTA 后,加热煮沸除去,再行测定,或加入亚硫酸钠掩蔽.

3 方法验证试验

用上述样品分析方法对 2 个国家金银地质标样和 3 个矿样进行了测定,其结果见表 1 和表 2.从表 1 和表 2 的分析结果看出,本法相对误差在 3% 以内.

表 1 标样分析结果

Table 1 The analytical result of master samples

编号	标准值 $/(mg \cdot kg^{-1})$	本法测定值 $/(mg \cdot kg^{-1})$	相对误差 /%
GBW-07623	5.41	5.41	2.6
GBW-07626	24.6	24.6	0.8

表 2 矿样分析结果

Table 2 The analytical result of mineral samples

编号	原测定值 $/(mg \cdot kg^{-1})$	本法测定值 $/(mg \cdot kg^{-1})$	相对误差 /%
86B-210	660 ^a	652	0.62
4#昌化铅矿	430 ^b	432	0.80
86B-156	1 220 ^a	1 196	1.58

a: 为本实验室原子吸收法分析结果;

b: 为株洲冶炼厂火试金法分析结果.

4 结论

1) 本文研究了双硫脲-氯仿-苯混合溶剂萃取比色测定矿石中银的适宜条件.较好地解决了氯化铵熔样时矿石中的银不能完全溶解出来的问题;对双硫脲及双硫脲-银络合物在苯和氯仿-苯中的稳定性进行了探讨,改进了操作步骤,确定了部分与银共在干扰离子的允许量,做了方法验证试验.

2) 本法简便、快速,由于采用氯仿-苯混合溶剂,苯可溶解光气,减少了污染,氯仿-苯混合后比重较水大,便于操作.

3) 本法适应于含银 1 g/t 以上的铅锌矿、铜矿等矿石中银的测定.本法测定结果,相对误差小于 3%.

参考文献:

- [1] 王智敏. 分光光度法测定微量银[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43(9): 792-793.
- [2] 陈玉静, 王玉宝, 李桂华. 微波消解-催化动力学光度法测定金矿地质样品中痕量银[J]. 冶金分析, 2007, 27(11): 48-50.
- [3] 王瑞斌. 三氯甲烷萃取双硫脲目视比色法快速测定水中银[J]. 科学技术与工程, 2006, 6(12): 1669-1671.
- [4] 李兴杨, 张 栋. 二苯硫脲-CCl₄-萃取-分光光度法连续测定水中铜和铅[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43(7): 561-563.