

文章编号: 0254- 5357(2002)03- 0171- 04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

D301G 树脂分离富集超痕量金的研究及应用

孙爱琴^{1,2}, 姚文生^{1,2}, 刘逸超^{1,2}, 王军梅¹, 吴建政¹

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450053; 2. 河南省地调院, 河南 郑州 450007)

摘要: 研究了用 D301G 大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂对超痕量金的吸附性能。在 Φ 为 1% ~ 20% 的王水介质中, Au 与 Cl^- 形成 $[\text{AuCl}_4]^-$ 络阴离子被 D301G 树脂吸附。吸附物灰化后, 灰分与缓冲剂混合均匀, 全部装入杯形电极进行光谱测定。方法检出限为 0.08×10^{-9} (10 g 样品), 测定范围在 $1 \sim 20000 \text{ ng}$ 内 $P - \log C$ 呈线性关系。方法经国家一级标准物质中金的测定验证, 结果与标准值相符, 12 次测定的 RSD 为 9.1% ~ 13.1%, 可用于测定水系沉积物中的超痕量金。

关键词: D301G 树脂; 分离富集; 金; 光谱测定

中图分类号: O658. 1; O657. 31; O614. 123

文献标识码: A

水系沉积物中金的含量一般为 $(0. x \sim xx) \times 10^{-9}$, 分离富集是测定超痕量金的必需手段。金的分离富集方法较多, 主要有铅试金、锑试金^[1], 活性炭富集^[2], 泡塑富集^[3], 硫基棉^[4], 黄原脂棉^[5], 尼龙织物^[6], 离子交换纤维^[7]及离子交换树脂^[8]等。本文采用 D301G 阴离子交换树脂分离富集金, 对 D301G 树脂的使用介质、酸度、树脂的粒度、动态、静态吸附回收率及树脂对金的吸附容量进行了研究。D301G 树脂对金的吸附回收率较高, 富集效果好(富集倍数达 40 000 倍), 分析条件容易掌握。对金的选择性吸附较好, 灰分比活性炭及泡塑吸附少, 降低了金的空白值, 提高了分析方法的灵敏度。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作条件

WP-1 一米平面光栅摄谱仪, 光栅刻线为 $1200/\text{mm}$, 闪耀波长 300 nm , 一级光谱, 中心波长 300 nm , 狹缝 $12 \mu\text{m}$, 中间光栏 3.2 mm , 三透镜照

明系统。

光源: 交流电弧发生器, 电压 220 V , 电流 12 A , 曝光时间 15 s 。

上电极为锥形, 下电极为 $\varnothing 2 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 杯形, 紫外 I 型相板, A + B 显影液, 显影时间 4 min 。

分析线对

Au 267. 6 nm / 背景	$0 \sim 200 \text{ ng}$
Au 274. 8 nm / 背景	$200 \sim 20000 \text{ ng}$

(背景为测定谱线左侧)。

GBZ-II 光电译谱仪, 测量狭缝宽 0.20 mm , 狹缝高 10 mm 。

1.2 主要试剂

D301G 树脂(南开大学化工厂): $\rho = 100 \text{ g/L}$, 称取 200 g 树脂, 粉碎后过 $250 \mu\text{m}$ (60 目) 筛, 加入 0.6 mol/L HCl 溶液 2000 mL , 摆匀, 浸泡 7 d 后使用, 用时摇匀。

定量滤纸浆: 100 g 中速定量滤纸, 加水揉碎, 补加蒸馏水至 10 L , 配制成 $\rho = 10 \text{ g/L}$ 的纸浆。

标准溶液: 用国标 GBW(E) 080258, $\rho(\text{Au}) =$

收稿日期: 2002-01-11; 修订日期: 2002-05-16

基金项目: 中国地质大调查项目(200020190112); 国家重点基础研究课题(G1999043212)

作者简介: 孙爱琴(1967-), 女, 河南省郑州市人, 工程师, 从事贵金属测试及方法研究工作。

100 mg/L 的标准溶液。

金储备液: 移取国标标准溶液 20 mL 于 200 mL 容量瓶中, 加入 20 mL HCl, 加水至刻度, 摆匀, 此溶液为 $\rho(\text{Au}) = 10 \text{ mg/L}$ 。工作液现用现配。

制备吸附柱: 向吸附柱中加入 20 mL 10 g/L 的定量滤纸纸浆压紧, 向 800 mL 10 g/L 纸浆中加入 10 mL 100 g/L 树脂, 搅匀, 每次 20 mL 分两次加入吸附柱, 压紧。将 $\phi 70 \text{ mm}$ 布氏漏斗置于吸附柱上, 放入中速定性滤纸, 加入 20 mL 100 g/L 定性滤纸纸浆, 滤速控制为 10 mL/min。

光谱缓冲剂: 光谱纯石墨粉。

1.3 实验方法

取一定量的 Au 标液于 250 mL 烧杯中, 加入 $\varphi = 10\%$ 王水溶液, 用 D301G 树脂吸附, 灰化后加入缓冲剂, 用 GBZ-II 光电译谱仪测量 Au 的谱线黑度, 计算金的量, 实验各种因素对测定的影响。

2 结果与讨论

2.1 吸附介质及酸度影响

分取 20 ng Au, 分别用不同浓度的 HCl、王水介质进行试验, 比较其效果, 从图 1 可以看出, 在 HCl 及王水介质中, Au 的吸附率基本相同, 吸附允许酸度范围较宽, 酸度在 φ_B 为 1% ~ 20% 内, Au 的吸附率变化不大(在允许误差内)。因测 Au 溶矿一般采用王水分解, 本法选用在 10% (体积分数, 全文同) 王水介质中富集。

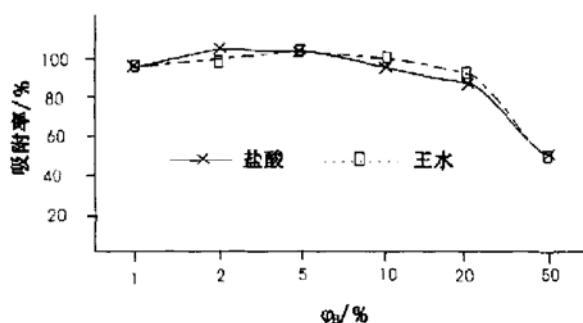


图 1 吸附介质及酸度对树脂吸附金的影响

Fig. 1 Effect of acidity and medium on absorption of Au
 $m(\text{Au}) = 20 \text{ ng}$

2.2 树脂粒度对金吸附的影响

购买时树脂为 $\phi 1 \text{ mm}$ 球形颗粒, 粉碎后过不同孔径的分样筛进行分级, 分取 50 ng Au, 试验不同粒度树脂对金吸附的影响(图 2)。实验表明, 树

脂粒度 841~250 μm (20~60 目)时, 吸附效率明显提高, 吸附达到平衡, 本方法选择 250 μm 树脂。

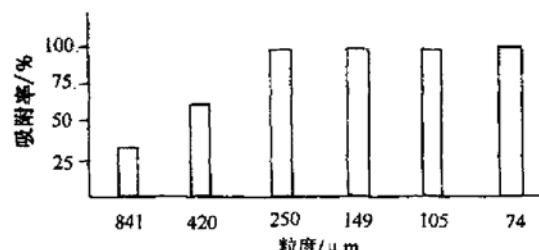


图 2 不同粒度树脂对金吸附的影响

Fig. 2 Effect of grain size of the resin

on adsorption of Au

$m(\text{Au}) = 50 \text{ ng}$

2.3 金吸附回收率

移取含 Au 5~50~500~5 000 ng 的标准溶液, 加入 10% 的王水 50 mL, 分别用活性炭、树脂吸附, 灰化后, 与直接滴加于一定量石墨粉中的标准同时摄谱, 计算其回收率(R), 结果见表 1。

表 1 金的吸附回收试验

Table 1 Adsorption recovery test of gold

吸附剂 adsorbent	$m(\text{Au}) / \text{ng}$		$R / \%$ recovery
	加入量 added	测定值 found	
活性炭 activated charcoal	5.00	4.90	98
	50.00	50.00	100
	500	505	101
树脂 resin	5.00	5.00	100
	50.00	49.50	99
	500	510	102

2.4 动态与静态吸附对金的影响

动态吸附是采用试液经过吸附柱直接吸附, 而静态吸附则是向试液中加入与动态吸附相同量的吸附剂, 每 0.5 h 摆匀一次, 放置 4 h 后过滤。经实验, 动、静态吸附 Au 的谱线黑度值基本相同, 但动态吸附速度快、效率高, 本法采用动态吸附。

2.5 树脂的动态饱和吸附容量

用本法选用的操作条件, D301G 树脂对 Au 的动态饱和吸附量为 320 mg/g(干)。这说明, D301G 树脂对 Au 有很大的动态饱和吸附量, 节省了树脂的用量。

2.6 干扰试验

针对地质样品的基本组成进行了干扰试验。 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等均不干扰Au的分离富集和测定。其中 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 高达6000 mg, Al^{3+} 高达4000 mg都不干扰,主要是这些阳离子不形成氯络阴离子,与 $[AuCl_4]^-$ 没有竞争吸附作用。其它贵金属如Pt、Pd、Rh、Ir等也以氯配阴离子形式存在,但实验表明,100倍的这些贵金属仍不干扰Au的测定,这说明在选定的条件下,贵金属不被树脂吸附或只是部分吸附。由于贵金属在水系沉积物中的含量极少(ng级),且在Au谱线附近的光谱谱线极弱,不会对Au产生干扰。

2.7 方法回收率

分别移取含5、50、500 ng Au的标准溶液,加入经650℃灼烧过的样品中,再加入40 mL王水,按本法选定的条件进行实验,计算本法的回收率(R)见表2。

表2 金的回收试验

Table 2 Recovery test of gold

试样 ^① sample	加入量 added	$m(Au)/\text{ng}$			回收值 recovery	$R/\%$
		本法 this method	found	\bar{x}		
1	5.00	19.9	20.0	20.1	20.0	5.00
2	50.0	63.5	67.0	65.0	65.2	100.4
3	500	535	495	505	512	497
						99.4

①试样含Au 15 ng (10 g样品)。

3 精密度和检出限

3.1 精密度

为验证测定方法的精密度,分别采用人工溶液及国家一级标准物质GBW 07289(铂族元素地球化学标准物质)、GBW 07242(化探金标准物质)进行测定,计算其相对标准偏差(RSD)见表3。

表3 方法的精密度试验

Table 3 Results of precision test

样品名称 sample	标准值 standard	$w(Au)/10^{-9}$														\bar{x}	RSD/%
		测定值 found															
人工溶液 ^①		54.0	53.0	46.5	63.5	46.0	55.0	52.0	47.5	54.0	44.0	50.0	45.0		50.9	10.9	
GBW 07289	10.0 ± 2.0	10.0	9.3	11.0	9.3	10.0	9.5	9.2	8.5	10.8	11.5	9.1	10.5		9.9	9.1	
GBW 07242	0.5	0.45	0.52	0.60	0.42	0.52	0.60	0.44	0.50	0.46	0.60	0.44	0.50		0.50	13.1	

①人工溶液Au为质量单位: m/ng 。

3.2 检出限

采用D301G树脂吸附金,灰化后灰分很少(灰分重0.25 mg,富集倍数可达 $10\text{ g}/0.25\text{ mg} = 40000$),降低了背景值,使方法检出限降低。按本法测定条件对空白样品平行测定12次,计算其平均值,再加上其三倍标准偏差即为Au的检出限。测定结果为 $\bar{x} = 0.52\text{ ng}$, $3\delta = 0.27\text{ ng}$,检出限为 $0.52 + 0.27 = 0.79\text{ (ng)}$ 。以10 g称样量计,Au的检出限为0.08 ng/g。

3.3 分离富集方法比较

采用活性炭吸附-发射光谱法测定的结果与本法结果对比列于表4,可见本法与传统的活性炭吸附效果一致。

表4 分离富集方法的比较^①

Table 4 The comparison of the separation and preconcentration efficiency for gold by D301G resin and activated charcoal

样品号 ^① sample No.	本法 this method	$w(Au)/10^{-9}$					\bar{x}	其它方法 ^② other
1	1.1	1.0	1.3	1.0	1.2	1.1	1.0	
2	3.1	3.7	3.5	3.0	3.5	3.4	3.5	
3	10.5	12.4	9.8	11.6	10.7	11.0	11.0	

①样品为廊坊物化探所提供。②活性炭吸附发射光谱法测定。

4 样品分析

准确称取10.0 g样品于瓷舟中,将瓷舟置于低温马弗炉中,升温到650℃后继续灼烧1.5~2

h。样品倒入烧杯中加水润湿。加入40 mL 王水置于电热板上蒸至小体积, 加水30 mL, 过柱, 减压抽滤。用5% 王水洗涤烧杯及漏斗, 取下布氏漏斗。用20 g/L NH₄HF₂及0.6 mol/L HCl洗涤吸附柱。取出纸饼, 放入5 mL 瓷坩埚中, 置于低温马弗炉中, 升温至650℃灰化完全。加入3 mg 光谱缓冲剂, 按摄谱仪条件摄谱及测量Au的谱线黑度值, 计算分析结果。表5为样品分析结果比较,

表5 分析结果对照

Table 5 Comparison of analytical results of gold in standard samples with certified values

样号 sample No.	$w(\text{Au}) / 10^{-9}$	
	标准值 standard	本法值 this method
GBW 07243	1.5±0.1	1.5
GBW 07244	5.3±0.2	5.5
GBW 07245	11.4±0.4	11.1
GBW 07246	21.5±1.0	22.0
GBW 07247	50±2	49.5
GBW 07248	100±3	102

由表中的数据可以看出, 本法与标样的标准值符合较好。

5 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册) [M]. 第3版, 北京: 地质出版社, 1991. 837—841.
- [2] 鲍姝玲. 活性炭吸附法在我国湿法分析金上的应用 [J]. 黄金. 1989, 10(8): 46—50.
- [3] 熊昭春. 泡塑吸附技术研究及其在分析化学中的应用 [M]. 北京: 地质出版社, 1992. 15—48.
- [4] 雷中利, 任英. 疏基棉富集- 分光光度法同时测定岩石矿物中的痕量金和钯 [J]. 黄金. 1993, 14(6): 46—48.
- [5] 薛光. 黄原脂棉富集分离- 金试剂全差示分光光度法测定地质样品中的金 [J]. 黄金. 1990, 11(8): 37—40.
- [6] 孙龄高, 刘春, 阴东霞. 尼龙织物作为金的新富集剂的研究和应用 [J]. 岩矿测试. 1999, 18(4): 247—252.
- [7] 邹海峰, 李胜利, 田丽玉, 等. VS-II型阳离子交换纤维吸附金和银性能机理及应用 [J]. 岩矿测试. 1999, 18(1): 21—24.
- [8] Arpadjan S, Jordanova L. Reductive Coprecipitation and Extraction as Separation Methods for the Determination of Gold in Copper by Aas and ICP-AES [J]. Anal Chem. 1993, 347(2): 480—485.

Study on Adsorption of Ultra-trace Gold by D301G Anion Resin and Its Analytical Application

SUN Ai-qin^{1,2}, YAO Wen-sheng^{1,2}, LIU Yi-chao^{1,2},
WANG Jun-mei¹, WU Jian-zheng¹

(1. The Geoanalysis Center of Henan Province, Zhengzhou 450053, China;
2. Henan Geological Survey, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: In this paper, the adsorption property for the ultra-trace gold by D301G anion resin (macropore alkalescence cinnamic series) was studied. In 1% to 20% aqua regia solution. The complex of [AuCl₄]⁻ formed by gold and Cl⁻ in the solution can be adsorbed on D301G resin. The resin is then ashed and the remains is mixed with buffer for emission spectroscopic analysis. The detection limit is 0.08×10^{-9} (10 g of sample) for gold with detection range of 1.0×10^{-9} to 20×10^{-6} . The method has been applied to the determination of trace gold in the national standard samples. The results are in agreement with certified values with precision of 9.1% to 13.1% RSD ($n=12$). The method can be used in the determination of ultra-trace gold in stream sediment samples.

Key words: D301G resin; adsorption; gold; emission spectroscope