

文章编号: 0254-5357(2000)01-0074-03

硫脲浸取-光度法测定硫化矿中金

刘建, 闫英桃, 赵岗, 袁秀茹
(西安工程学院应用化学系, 西安 710054)

摘要: 常温下在 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4 介质中, 用 50 g/L 硫脲(Tu)溶液可完全浸提含金硫化矿中 Au, 对金的浸取率可达 99.8%, 然后使用 CL-P₂₀₄ 萃淋树脂富集含金分解液中 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$, 结晶紫分光光度法测定。方法用于硫化原生矿及含硫浮选精矿中 Au 的测定, 所得结果与王水分解原子吸收法测定相符, 其 $\text{RSD}(n=5) < 3\%$ 。

关键词: 金; 硫脲; CL-P₂₀₄ 萃淋树脂

中图分类号: O652.4; O614.123

文献标识码: B

在金的测定中, 试样分解最常用的试剂为王水, 王水分解矿样具有快速、分解完全等优点。但也存在王水腐蚀性强, 污染环境等不足之处。曾有人研究过 HCl - H_2O_2 分解法^[1,2], HNO_3 -氧化剂法^[3] 及 HBr 分解法^[4] 等替代王水分解法。但仍存在上述诸问题。

作者注意到硫脲(Tu)是一种良好的浸金试剂, 已在金矿浸出工艺中有过较深入研究^[5]。硫脲浸金以其速度快、污染小、可低温进行等优点, 能够在测金样品分解中做为王水替代试剂。已有作者在含硫脲的 HClO_4 介质中分解样品, 活性炭富集法^[6] 预处理试样用于金的测定获得较好结果。本文在 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4 介质中, 以硫脲为浸取试剂分解硫化矿样品, 再以 CL-P₂₀₄ 萃淋树脂柱富集分解液中 Au, 结晶紫分光光度法测定。实验表明, 该法操作简便, 污染小, 回收率稳定。可用于 $w(\text{Au}) = 2.0 \times 10^{-6}$ 以上金的测定。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Au 标准溶液 王水溶解 $w(\text{Au}) = 99.99\%$ 纯金制成 $\rho(\text{Au}) = 1 \text{ g/L}$ 溶液, 由文献[7]法转变为 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 标准溶液, 用时稀释为所需的工作溶液。

结晶紫 $\rho = 0.2 \text{ g/L}$ 水溶液; 乙酸丁酯、无水乙醇、 H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_2SO_4 、硫脲为分析纯, 实验用

水为蒸馏水。

CL-P₂₀₄ 萃淋树脂 60~80 目(北京核工业化工冶金研究院产), 功能基团为二(2-乙基己基)磷酸酯。

721 型分光光度计; SX₂-4-10 型箱式电阻炉(马弗炉); GGX-6A 原子吸收分光光度计; 往复磁力振荡器。

1.2 实验方法

1.2.1 样品分解试验

取含金 5.49 $\mu\text{g/g}$ 硫化矿样品(200 目) 10 g 于 50 mL 瓷坩埚中, 放入马弗炉, 在 600~650 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 2 h, 除去硫、砷、汞等易挥发元素。冷却后将样品转入 250 mL 锥形瓶中, 加入一定浓度的硫脲溶液和不同量草酸固体, 用 H_2SO_4 调至一定 pH 值。振荡、抽滤。收集残渣于锥形瓶, 王水分解, 泡塑吸附, 原子吸收标准曲线法测定残渣中 Au 含量, 从而得到分解率($E\%$), 由分解率确定最佳分解条件。

1.2.2 分解液富集试验

方法见文献[8], 本文以 $\Phi = 0.9 \text{ cm}$ 玻璃柱为交换柱, 内装 2 g CL-P₂₀₄ 萃淋树脂, 柱床高 6 cm。取所有抽滤液用磷酸盐缓冲液调至 pH 4.5 并定容于 100 mL 容量瓶中, 视样品金含量取一定体积溶液过柱后, 用 2 mol/L HCl 洗脱 $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ 于 25 mL 容量瓶中定容, 待测。

1.2.3 测定

收稿日期: 1999-05-04; 修订日期: 1999-08-04

作者简介: 刘建(1954-), 男, 陕西西安市人, 副教授, 从事分离方法及稀有元素化学研究。

标准曲线^[9]: 分取 0.05、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 含 4 mg/L Au 的 Au(Tu)₂ 标准溶液于 25 mL 比色管中, 滴加 5 滴 6 mol/L HCl 和 5 滴 $\varphi = 30\%$ H₂O₂, 摇匀于沸水浴加热 10 min, 冷却后用 0.05 mol/L HCl 稀释至 10 mL, 加 2.00 mL 0.2 g/L 结晶紫, 摇匀, 加 5.0 mL 乙酸丁酯萃取 1.5 min。静止分层后, 加 0.5 mL 无水乙醇并稍微摇动, 使上层有机相清亮。取上层有机相于 0.5 cm 比色皿中, 在 $\lambda = 600$ nm 处测定吸光度。测定表明, Au 浓度与吸光度有良好线性关系, 0~10 μg 内服从比尔定律。回归方程为 $Y = 0.02265X - 0.0037$, 相关系数 $r = 0.9994$ 。 $\varepsilon = 1.02 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 分解条件实验

2.1.1 硫脲浓度对分解率影响

取 10 g 含金矿样 ($w_{\text{Au}} = 5.49 \times 10^{-6}$) 按 1.2.1 节焙烧处理后, 转入烧杯。加入不同浓度硫脲溶液 50 mL, H₂C₂O₄ 0.5 g, 酸度计测定下用 9 mol/L H₂SO₄ 调 pH = 1.0。常温下放置分解 12 h, 抽滤后按 1.2.1 节所述方法测定残渣中 Au 含量, 得到分解率 (E) 见表 1。可知硫脲浓度对分解有影响, 在 50 g/L 时为最佳, 分解率可达到 99.8%。

表 1 硫脲浓度对分解率影响

Table 1 Effect of thiourea concentration on leaching-out of gold

序号 No.	$\rho_{\text{硫脲}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$w(\text{Au}) / 10^{-6} \text{ ①}$	分解率 $E / \%$
1	20	0.54	90.2
2	30	0.24	95.6
3	50	0.01	99.8
4	70	0.30	94.5
5	80	0.36	93.5

①残渣中 Au 含量, 表 2~表 5 均同。

2.1.2 分解液酸度影响

固定分解液中硫脲浓度 50 g/L, 用酸度计指示, 改变分解液酸度 pH 0~3。其它条件和过程同 2.1.1, 结果见表 2, 实验表明酸度对分解浸取 Au 影响显著。最佳分解酸度为 pH 0.5~1.0。

2.1.3 草酸用量对分解率影响

H₂C₂O₄ 对分解过程的作用机理还不甚明了, 但其用量对分解率有影响(表 3)。显然, 无 H₂C₂O₄ 存

在下分解率很低, 增大 H₂C₂O₄ 用量为 0.5 g 时, 分解完全(分解率 > 99.8%), 但过高的 H₂C₂O₄ 也会引起分解率下降。

表 2 酸度对分解率影响

Table 2 Effect of solution acidity on leaching-out of gold

序号 No.	溶液酸度 pH	$w(\text{Au}) / 10^{-6}$	分解率 $E / \%$
1	0	0.70	87.3
2	0.5	0.01	99.8
3	1	0.01	99.8
4	1.5	0.41	92.5
5	2	0.90	83.6
6	3	1.41	74.3

表 3 草酸加入量对分解率影响

Table 3 Effect of amount of oxalic acid added on leaching-out of gold

序号 No.	$m_{\text{草酸}} / \text{g add.}$	$w(\text{Au}) / 10^{-6}$	分解率 $E / \%$
1	0	1.73	68.5
2	0.1	0.70	87.2
3	0.2	0.42	92.3
4	0.5	0.01	99.8
5	0.8	0.20	96.4
6	1.0	0.75	86.3

2.1.4 温度对分解率影响

其它条件不变, 固定分解时间 0.5 h, 置样品于恒温槽中, 并改变分解温度 10~80 $^{\circ}\text{C}$, 考察温度对分解率影响, 结果见表 4。实验表明, 升高温度对分解不利, 因此分解过程在常温 20 $^{\circ}\text{C}$ 左右即可。

表 4 温度对分解率影响

Table 4 Effect of temperature on leaching-out of gold

序号 No.	$T / ^{\circ}\text{C}$	$w(\text{Au}) / 10^{-6}$	分解率 $E / \%$
1	10	1.34	75.6
2	20	1.02	81.4
3	30	1.03	81.2
4	40	1.54	72.0
5	60	1.78	67.6
6	80	2.04	38.1

2.1.5 分解时间影响

常温下, 固定上述分解液最佳条件, 将分解矿样在振荡器上振荡不同时间后, 迅速抽滤, 并测定残渣金含量。得到分解时间对分解率的影响结果(表 5)。从数据可知常温下 3 h 即可达到分解完全。表明硫脲分解 Au 的速度相当快速, 完全可以满足分析要求。

表 5 分解时间与分解率关系

Table 5 Effect of decomposition time on leaching-out of gold

序号 No.	t/h	$w(\text{Au})/10^{-6}$	分解率 $E/\%$
1	1	0.79	85.6
2	1.5	0.59	89.2
3	2	0.34	93.8
4	3	0.01	99.8
5	4	0.01	99.8

2.1.6 矿样焙烧条件实验

在分解条件为 50 mL 50 g/L 硫脲溶液, 0.5 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 1.0 左右并常温振荡 3 h 下, 取矿样 10 g, 在马弗炉中控制温度(500~700℃)和焙烧时间(0.5~3 h), 分别将焙烧样品分解并测定残渣金含量。结果表明焙烧温度在 600~650℃, 焙烧时间 2 h 即可达到 99% 以上的分解率(残渣含 Au < 0.2%)。因此, 该法与一般分析方法所需焙烧矿样条件要求一致。

2.2 分解液中 Au 的分离与富集

由于硫脲分解液中 Au 以 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 络阳离子形态存在, 不同于王水分解液中的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 络阴离子形态。因此, 通常用于富集王水分解液中 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的方法, 不能用于富集和分离 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 。文献[8]已研究了 CL-P₂₀₄ 萃淋树脂富集 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 的条件和洗脱过程。本实验考察了用树脂交换柱吸附富集分解液中 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 。过程为用磷酸盐缓冲溶液调节矿样分解液 pH 值, 在不同酸度下, 分解液经柱吸附, 测定流出液金含量, 可得到树脂柱对 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 的回收率值: pH=2.0(25.4%) pH=3.0(43.7%) pH=4.0(102.0%) pH=4.5(102.0%)、pH=5.0(101.1%)。这些结果表明在 pH 4~5 时树脂柱可定量吸附分解液中的 Au。吸附在柱上的 Au 可以用 12 mL 2 mol/L HCl 定量洗脱。

2.3 应用

样品溶液制备参照实验方法。取洗脱液 5 mL 于 25 mL 比色管中, 加 6 mol/L HCl 5 滴, $\varphi=30\%$ H_2O_2 5 滴, 于沸水浴上加热 10 min, 转化 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 为 $[\text{AuCl}_4]^-$ 。冷却后按标准曲线步骤显色测定。

用本法测定了低品位硫化原生金矿和高含量浮选精矿中的金含量, 并与王水分解原子吸收法结果进行比较(表 6)。结果表明, 用含硫脲的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液分解样品测金是可行的。

表 6 样品分析结果

Table 6 Analytical results of Au in samples

样品 sample	$w(\text{Au})/10^{-6}$				RSD/ %
	原结果 ^① other method	本法 this method		$\bar{x}$	
硫化原生矿 sulphidized raw ore	2.91	2.87	2.99	2.95	2.6
		2.99	3.03		
含硫浮选精矿 ^② concentrate	59.4	2.86			1.5
		59.8	61.3	60.8	
		61.5	59.7		
		61.4			

① 王水分解-原子吸收光度法(aqua regia, AAS)测定值;

② 取样量 5 g。

3 参考文献

[1] 黄慕琼. 季基十四烷基二甲基氯化铵(Zeph)在贵金属分析中的应用(I)[J]. 分析化学, 1982, 10(11): 661.

[2] 叶率官, 顾君华, 赵丽英, 等. 反相萃取柱色层法分离富集与测定阳极泥和矿石中的金铂钯[J]. 理化检验(化), 1984, 20(1): 6.

[3] 阎玉琨. 在方铅矿存在时金的湿法分析[J]. 黄金, 1984, (3): 63.

[4] Meier A L. Flameless Atomic Adsorption Determination of Gold in Geological Materials[J]. J Geochem Explor. 1980, 13(1): 77.

[5] 朱屯. 硫脲法提金的研究现状[J]. 黄金科技动态, 1989, (5): 1.

[6] 彭定显, 林伟斌, 李啸. 过氧化氢-硫脲溶解活性炭富集测定化探样中痕量金[J]. 理化检验(化), 1986, 22(5): 282.

[7] 刘建, 李梦耀. D001 大孔树脂吸附硫脲金研究[J]. 贵金属, 1995, 16(3): 1.

[8] 胡小玲, 刘建, 兰斌明. CL-P₂₀₄ 萃淋树脂吸附硫脲金研究[J]. 化学通报, 1993, (1): 45.

[9] 李连仲 主编. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 第 3 版. 北京: 地质出版社, 1991. 841~867.

(英文下转第 79 页)

(上接第 76 页)

Determination of Gold in Sulfurized Minerals by Spectrophotometry with Thiourea Sample Decomposition

LIU Jian, YAN Ying-tao, ZHAO Gang, YUAN Xiu-ru

(Department of Applied Chemistry, Xi'an Engineering University, Xi'an 710054, China)

Abstract: In the medium of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ gold in sulfurized minerals can be decomposed by 50 g/L of thiourea solution with 99.8% of leaching-out efficiency for gold. Gold then can be concentrated by chromatography with CL-P₂₀₄ resin and determined by spectrophotometry with crystal violet. The method has been applied to determination of gold in crude and concentrated sulfurized minerals. The results are in agreement with those provided by AAS with aqua regia sample decomposition. The precision is < 3% RSD($n=5$).

Key words: gold; thiourea; sample decomposition; CL-P₂₀₄ resin