

# 氯化十六烷基吡啶——乙酸丁酯萃取原子吸收法测定化探样品中微量银的研究

王晓松

(河南有色矿地所, 郑州, 450006)

**摘 要** 本文建立了 $1.0\text{mol/L}$   $\text{HCl}$  介质中, 以氯化十六烷基吡啶——乙酸丁酯萃取银的新体系, 并以有机相喷雾进行火焰原子吸收法测定银的方法, 该法简便、快速、灵敏, 约30种共存离子对测定银无干扰, 该法已成功地用于化探样品中微量银的测定。

**关键词** 银; 氯化十六烷基吡啶——乙酸丁酯萃取; 火焰原子吸收法

**中图分类号** O657.31

化探样品中的微量银 ( $0.0\text{x}\text{ }\mu\text{g/g}$ ), 若不经分离富集而直接以水相进行火焰原子吸收法测定, 其检出限达不到要求, 而传统测定方法为溴化钾——二氨替比林甲烷——甲基异戊酮萃取富集体系<sup>[1][2]</sup>, 该体系使用的甲基异戊酮试剂, 价格昂贵, 气味难闻, 毒性较大, 对操作人员身体有害。由于该原因, 我们在查阅大量资料和做了大量实验的基础上, 发现了一种新的体系: 碘化钾——氯化十六烷基吡啶——乙酸丁酯体系, 该体系中使用的乙酸丁酯试剂毒性和气味较甲基异戊酮小得多, 价格也便宜得多, 且检出限为 $0.004\text{ }\mu\text{g/ml}$ , 灵敏度为 $0.02\text{ }\mu\text{g/ml/1\%}$ , 均能达到化探样品中银分析的要求。

## 1 实验仪器和试剂

GGX-6A 型原子吸收分光光度计 (北京地质仪器厂), 银空心阴极灯 (上海电光器件厂) 康氏振荡器。

银标准溶液: 称取 $1.578\text{g}$   $\text{AgNO}_3$  (优级纯) 溶于 $20\text{ml}$  去离子水中, 移入 $100\text{ml}$  棕色容量瓶中, 以 $4\text{mol/L}$  盐酸稀释至刻度, 摇匀。此溶液 $1\text{ml}$  含 $1\text{mg}$  银。用时逐级稀释成 $1\text{ml}$  含 $1\text{ }\mu\text{g}$  银 ( $1\%$  盐酸溶液) 的标准工作液。

碘化钾 ( $0.2\text{mol/L}$ ): 称取 $33.2\text{g}$  碘化钾溶于 $1000\text{ml}$  去离子水中, 加入少量抗坏血酸, 保存于棕色试剂瓶中。

氯化十六烷基吡啶 ( $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ): 称取 $0.35\text{g}$  该试剂溶于 $50\text{ml}$  无水乙醇中, 溶解后转移到 $1000\text{ml}$  容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度。

抗坏血酸 ( $20\%$ ) 用时现配。

## 2 仪器测定条件

银分析线:  $328.1\text{nm}$ , 灯电流 $2\text{mA}$ , 狭缝宽度:  $0.2\text{nm}$ , 燃烧器高度 $8.0\text{mm}$ , 空气—乙炔贫燃焰。

### 3 实验方法

称取1.000g 试样,于50ml 烧杯中,以少许水润湿,加入15ml 盐酸置于电热板上加热微沸10~15分钟后,稍冷,加入3~5ml 硝酸,摇匀,继续加热至湿盐状态,取下用水淋洗烧杯,加入5ml 盐酸,再加热至湿盐状态,然后用1mol/L 盐酸稀释至20ml,澄清后,取清液10ml 于25ml 比色管中,加入20%抗坏血酸2.0ml, 0.2mol/L KI 1.0ml,摇匀后加入氯化十六烷基吡啶2.0ml,摇匀,准确加入3.0ml 乙酸丁酯,在振荡器上振荡1分钟,待分层后,有机相在 GGX-6A 型原子吸收分光光度计上,以选定的仪器工作条件下测定。

### 4 结果与讨论

#### 4.1 萃取介质与酸度的选择

按照实验方法,分别对盐酸、硝酸、王水介质进行了实验,结果表明:盐酸浓度大于0.6mol/L 时,吸光度高而且稳定。而硝酸和王水均随酸度的升高吸光度显著下降,且伴有溶液颜色变化(棕色出现),这可能是由于体系中的 $I^-$ 离子为硝酸根氧化的缘故,故本实验选用盐酸介质,酸度为1.0mol/L。

#### 4.2 碘化钾与氯化十六烷基吡啶在萃取体系中的作用及用量

碘化钾在溶液中主要是与银离子生成络阴离子 $AgI_2^-$ 、 $AgI_3^{2-}$ 、 $AgI_4^{3-}$ ,而氯化十六烷基吡啶为络阳离子 $\left[CH_3C_{15}H_{30}-N^+ \right] Cl^-$ ,易与银的络阴离子配位形成稳定的离子缔合物,有利于银的萃取富集。从图1知:0.2mol/L 碘化钾的用量在0.5~2.0ml 内测得有机相中银的吸光度高而稳定,故本实验选用1.0ml;从图2知: $1 \times 10^{-3}$ mol/L 氯化十六烷基吡啶用量在1.5ml 以上;测得有机相中银的吸光度高且稳定,故本实验选用2.0ml。

#### 4.3 萃取体系稳定性

实验表明该体系放置24小时基本无变化。但体系中的 $I^-$ 离子易为空气中的氧气所氧化,导致有机相粘度增大影响测定的雾化效率,故萃取后不易放置太久测定。

#### 4.4 水相与有机相比对萃取体系的影响

我们做了水相/有机相1~6的变化,发现随着水相与有机相比比例的增大萃取后有机相的吸光度明显增大,这是由于有机萃取剂随着无机水相的增大有部分溶解于水的缘故,因此,为了满足测试时有机试剂用量的要求,必须选择合适的比例,故该体系中选择为10/3。

#### 4.5 萃取回收率实验

按照实验方法分别做了从水相中回收银和从矿样中回收银的实验,结果见表1、2

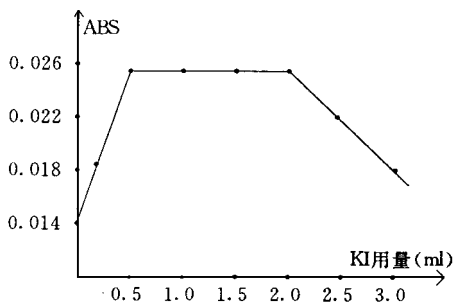


图1 KI 用量 (ml) 对有机相中银吸光度的影响

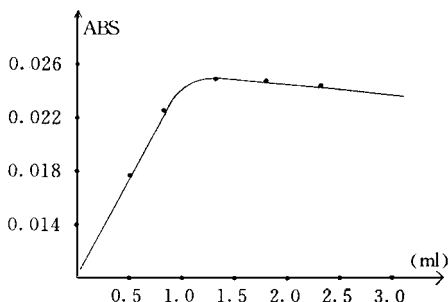


图2 氯化十六烷基吡啶用量 (ml) 对有机相中银吸光度的影响

表1 从水相中回收银 (  $\mu\text{g}$  )

被萃取的银标准量	从水相中回收银量	有机相回收银量	萃取回收率 ( % )
0.1	0.004	0.096	96
0.2	0.005	0.195	98
0.3	0.004	0.296	99
0.4	0.006	0.394	99

表2 矿样回收银 (  $\mu\text{g}$  )

样品号	FAAS 测定值	加入银标准量	减去加入后的银量	萃取回收率 ( % )
x-34	0.132	0.3	0.130	98
y-16	0.066	0.3	0.064	97
y-39	0.21	0.3	0.214	102
y-45	0.32	0.3	0.323	101

从表1、2知，该测试体系的萃取率较高，完全能够满足测定化探样品中银的要求。

5 标准曲线和灵敏度

分取一系列的银标准工作液于25ml 比色管中，按上述实验方法绘制出标准曲线（如图3）从曲线上知，银浓度在0~0.2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  范围内遵守比尔定律。

对10份试剂空白溶液进行平行测定，测定结果为：0.0003、0.0005、0.0001、0.0002、0.0003、0.0007、0.0001、0.0004、0.0002、0.0006，按其标准偏差的3倍计算，方法的检出限为0.004  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

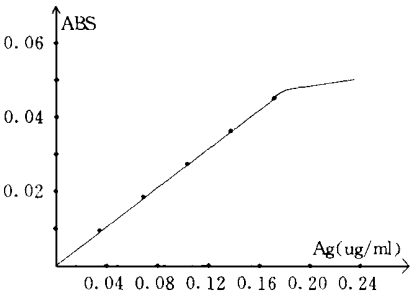


图3 银标准曲线

6 共存离子的影响

实验表明，当测定2.5  $\mu\text{g}$  银，下列离子存在量 (mg) 不干扰测定：Hg (Ⅱ) (0.002)，pb (Ⅱ) (0.5)，Mn (Ⅳ) (10)，Cu (Ⅱ) (0.1)，As (Ⅲ) (0.02)，Sn (Ⅳ) (0.01)，Zn (Ⅱ) (0.4)，Cr (Ⅲ) (0.4)，Cd (Ⅱ) (0.05)，Mo (Ⅲ) (10)，Ni (Ⅱ) (0.5)，Co (Ⅱ) (1.0)，Sr (Ⅱ) (1.2)，Ba (Ⅱ) (66)，Mg (Ⅱ) (100)，Ca (Ⅱ) (200)，K (Ⅰ) (50)，Na (Ⅰ) (50)，Al (Ⅲ) (100)，Ga (Ⅲ) (50)，Ti (Ⅲ) (10)，Au (Ⅲ) (0.15)， $\text{F}^-$  (2.3)， $\text{SO}_4^{2-}$  (10)， $\text{NO}_3^-$  (0.1)， $\text{PO}_4^{3-}$  (0.4)，Fe (Ⅲ) 严重干扰，这是由于大量的Fe (Ⅲ) 将碘离子氧化成碘，使银结果偏低，若加入2ml20%抗坏血酸溶液，足以还原100mgFe (Ⅲ) 为Fe (Ⅱ)，消除Fe (Ⅲ) 的影响。

7 应用

分别做了管理样NGSO1、NGSO2、NGSO3、NGSO4的实验，结果令人满意（如表3）

表3 样品分析结果 (  $\mu\text{g/g}$  )

标样号	推荐值	本 法 结 果		
		分次测定	$\bar{x}$	RSD ( % )
NGSO1	0.12	0.118、0.120、0.128、0.134、0.123	0.125	5.97
NGSO2	0.084	0.072、0.082、0.085、0.086、0.081	0.081	6.84
NGSO3	0.021	0.024、0.018、0.023、0.023、0.020	0.022	11.5
NGSO4	0.081	0.076、0.081、0.085、0.083、0.090	0.083	6.20

参 考 文 献

1 中国有色金属工业总公司地质总局. 有色地质分析规程. 1992, 48  
2 刘晓春. 地质实验室. 1991, 7 ( 5 ) , 276-277

Determination of Micro Amounts of Silver in Geochemical Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after N-Cetylprgridinium Chloride-Buty<sup>1</sup> Acetate Extraction

Wang Xiaosong  
( Henan Non-ferrous Mineral and Gedological Research Institute)

**Abstract** A new system has been developed for the extraction of microamounts of silver by using N-Cetylpyridinium Chloride-Buty<sup>1</sup> acetate in the medium of 1mol/L HCl, and the Ag extracted into the organic phase is determined directly by AAS. This method is simple, rapid and sensitive, and about 30 coexisting ions do not interfere with the determination. This method is used for the determination of micro amounts of Ag in geochemical samples successfully.

**Keywords** Silver; N-cetylpyridinium chloride-Butyl acetate extraction; Flame atomic absorption spectrometry