

## 巯基棉色谱分离——原子吸收分光光度法测定水系沉积物中痕量银

湖北省地质实验室 黄荟萍 柳建一\* 龚育\* 储亮伟

近来,应用巯基棉分离富集天然水中痕量元素,开始取得较好的效果,长春地理研究所作了较多的工作,也有用于岩矿样品中痕量金的分离<sup>[1]</sup>,巯基棉用于分离和富集某些痕量元素的优越性已开始显示出来了。

本文详细地研究了银在巯基棉上的交换行为和洗提条件,测量了分配系数和洗提曲线,考查了其它元素的吸附情况,拟定了水系沉积物中痕量银的分析方法,在规定的条件下,本法的检出限为0.06ppm,精密度(RSD%)在含量(0.1—0.2ppm)为20%左右,含量(1—3ppm)为6%左右,准确度也较好。

### 实验部分

#### (一) 仪器和主要试剂

Jarrell—Ash 82—810原子吸收分光光度计,  
Fisher 5000型记录器,银空心阴极灯。

AAS—1原子吸收分光光度计。

银标准溶液:称取已在110℃烘2小时的0.3150克高纯硝酸银于烧杯中,加入26毫升1:1硝酸,移入200毫升容量瓶中,用新蒸馏水稀释至刻度,摇匀,此溶液每毫升含1毫克银(1N硝酸溶液)。取上述溶液逐级稀释至每毫升含5微克和2.5微克银(1.5N硝酸介质或1N氢溴酸介质)。

氢溴酸溶液:1N, 2N(需标定)。

巯基棉的制备:取100毫升硫代乙醇酸(分析纯)于250毫升烧杯中,加入70毫升乙酸酐,加32毫升36%乙酸,准确加入0.3毫升硫酸,加10毫升蒸馏水,摇匀。称取40克脱脂棉,分若干次放入棕色广口瓶中,将上述混合液分次加入广口瓶中,并用平头玻璃棒挤压至40克脱脂棉完全浸泡在溶液中为止,加盖,置于烤箱内41—45℃保温四天,将巯基棉先用蒸馏水洗至中性,用手拧干,放在有盖的瓷盘中,自然风干,放在棕色瓶中备用,可长期存放。

用时取出水洗、风干。

巯基棉交换管:采用长9厘米、内径为6—7毫米、上部带有一个小漏斗的普通玻璃管。

#### (二) 银在巯基棉上的交换吸附行为

1. 银在硝酸、盐酸、氢溴酸溶液中的分配系数:

分取含100微克银的标准溶液于25毫升带塞比色管中。注入不同浓度的硝酸,盐酸或氢溴酸溶液,用水稀释至25毫升,摇匀,加入0.1克巯基棉(风干未校正水分),不时摇动,24小时后,取出巯基棉,用原子吸收分光光度法测量溶液中剩余的银量。结果表明,银在硝酸溶液中,被巯基棉完全吸附;在3—6N盐酸溶液及0.5—3.0N氢溴酸溶液中,银均不被吸附。因此,可以利用这一行为,在硝酸溶液中吸附银,而与其他元素分离,然后用盐酸或氢溴酸溶液洗提银。

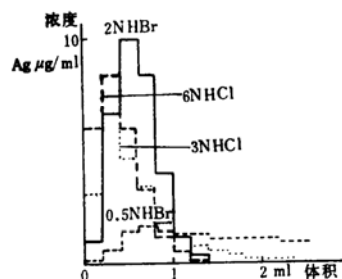
2. 盐酸溶液和氢溴酸溶液中的洗提曲线

分取含30微克银的标准溶液于50毫升烧杯中,加入硝酸和水,制成10毫升1.5N硝酸溶液,倒入于先装有0.1克巯基棉并用1.5N硝酸平衡过的巯基棉交换管中,控制流速2毫升/分左右,待溶液流完后,用1.5N硝酸溶液洗烧杯及巯基棉管,用洗耳球吹出巯基棉管中剩余的溶液,分别用不同浓度的盐酸、氢溴酸溶液洗提,每0.2毫升承接一次,稀释至4毫升(盐酸为25%,氢溴酸为1N浓度),用原子吸收分光光度法测量,洗提曲线见图。

从图可以看出,2毫升6N盐酸溶液可将银完全洗提,而2.5毫升3N盐酸溶液仍不能将银洗提完全。2毫升2N氢溴酸溶液可完全洗提银,而2.5毫升0.5N氢溴酸溶液仍不能将银洗提完全。

试验证明了,用2毫升6N盐酸溶液或2毫升2N氢溴酸溶液均可将25μg银洗提完全,大于25微克的银,则须用较多的洗提液才能将银完全洗提下来。

\* 柳建一龚育为武汉地质学院77级学生。



HCl及HBr淋洗银的洗提曲线

### 3. 交换条件对银吸附的影响

分取含8微克银的标准溶液于50毫升烧杯中，用硝酸和水制成10毫升1.5N硝酸溶液，分别按各种条件，进行交换，用2毫升2N氢溴酸溶液洗提，用5毫升离心试管承接，用水稀释至4毫升，摇匀，原子吸收分光光度法测量银。

实验表明，在0.1—2.5N硝酸溶液中，以每分钟0.7—5毫升流量，含有0.04—0.12克琉基棉的交换柱，银均能吸附完全。考查了0.1克琉基棉与银经过一次交换后，用蒸馏水洗净氢溴酸使溶液呈中性，再用1.5N硝酸平衡后继续使用，可以连续使用到8次，吸附率才稍有下降。

洗提曲线的拖尾现象，与流速，琉基棉管中残存的溶液吹干的程度，以及加入氢溴酸有关。我们采用2毫升/分流速，用洗耳球尽量吹干剩余的溶液，分次加入氢溴酸（避免银离子向上扩散），这样可以保存2毫升氢溴酸能使25微克以内的银洗提完全。

### (三) 定量分离

在聚四氟乙烯塑料坩埚中，分别加入含150毫克铁，500毫克铅、锌、铜、镉、钴、镍、汞、砷，1000毫克铋，和50毫克金的溶液，然后分别准确加入含0.1—5微克银的标准溶液，加入5毫升硝酸、10毫升氢氟酸，2毫升过氧乙酸，以下按样品分析手续进行，测得银的回收率为96—108%。

虽铜、铋、砷、锡、金、铂、钨、铀、钍等元素部分被吸附或完全被吸附。吸附在琉基棉上的金、铂、钨、铀、钍、等元素不被2N氢溴酸溶液洗提。铜、铋、锡、砷等元素虽能被洗提，但对测定银毫无干扰。2—8滴过氧乙酸，以及3—5滴硫酸，在1N氢溴酸溶液中，对测定痕量银均无明显干扰。

原子吸收分光光度法测定银，目前一般都采用12—44%的盐酸溶液，为了提高灵敏度用无火焰原子吸收直接测量微量银，试验证实，在0.5—2.0N氢溴酸溶液中，其吸光度无明显变化。

在4毫升1N氢溴酸溶液中，加入3滴正丁醇，吸光度可以提高25%。

采用本法拟定的方案，测定0.27ppm的样品，分析13次，其相对标准偏差为10.6%；方法检出限为0.06ppm，方法测定限为0.12ppm。

### 样品分析手续

称取0.5—2克样品于瓷舟中，放入高温炉中，由低温开始升至600℃，灼烧1小时，除去有机物，取出，冷却后，刷入聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿，加入5毫升硝酸，10毫升氢氟酸及2毫升过氧乙酸，置于带有耐火盘的电炉上，加热分解，如果样品未溶完，则需反复补加硝酸和氢氟酸至样品溶好为止。继续加热至冒过氧乙酸白烟，并持续几分钟，取下，趁热加入1毫升无色硝酸及9毫升水，微热使盐类溶解，倒入10毫升离心试管中，并用1.5N硝酸溶液洗塑料坩埚3次，离心，待残渣下沉后，将上层溶液倒入先用2毫升1.5N硝酸平衡过的带有0.1克琉基棉的交换管中，溶液流速控制在1毫升/分左右，溶液流完后，用1.5N硝酸溶液洗离心试管3次，及琉基棉管1—5次（若溶样后，残渣很少，可直接倒入交换管中，不必离心）。用洗耳球吹出剩余的硝酸，以2毫升2N氢溴酸溶液分4次（10滴一次）洗提，洗提液用5毫升离心试管承接，并用洗耳球将管中氢溴酸吹入离心试管中，加入3滴正丁醇，用水稀释至4毫升，摇匀，在原子吸收分光光度计上测量。

如果银的含量很微，将2毫升氢溴酸洗提液用小烧杯承接，用硝酸赶走氢溴酸，在硝酸介质中，以无火焰原子吸收法测量。

标准曲线配制：分取含0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0微克1N氢溴酸介质的银标准溶液于5毫升离心试管中，加入3滴正丁醇，用1N氢溴酸溶液稀释至4毫升，摇匀，原子吸收法测量，绘制标准曲线。

### 主要参考文献

- [1] 张振森等、石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中的微量金。

**Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Trace  
Silver in Drainage Deposit by chromatographic  
Separation with Sulphydryl Cotton**

Huang Hui-ping      Liu Jian-yi

The ionic exchange behavior of silver ions on sulphydryl cotton has been studied. Silver ion is adsorbed from  $\text{HNO}_3$  solution and eluted very easily with  $\text{HCl}$  or  $\text{HBr}$  solution. The rate of adsorption and elution are rapid. The detection limit is estimated to be 0.06 ppm (1g sample) and the relative standard deviation of very low content (0.1-0.2 ppm) of silver ions is about 20% and that of moderate low content (1-3ppm) is about 6%.

www.yskw.ac.cn