

文章编号: 0529-6579 (2000) 01-0058-05

双(正-辛基亚磺酰)乙烷溶剂萃取金及其应用^{*}

李焕然, 邦古拉, 黄爱萍, 吴京洪, 李燕群

(中山大学 化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 研究用双(正-辛基亚磺酰)乙烷的乙酸丁酯溶液在盐酸介质中萃取金的性能. 实验表明只有在 KBr 存在下于 0.1~6 mol/L HCl 介质能定量萃取金, 酸性硫脲溶液可将金定量反萃并用结晶紫分光光度法测定金. 大量 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sb(V) 等 20 余种贱金属和贵金属不干扰. 斜率法、紫外和红外光谱研究萃合物组成和萃取机理. 方法具有简便、准确、选择性高, 可应用于矿物中微量金的测定.

关键词: 双(正-辛基亚磺酰)乙烷; 金; 溶剂萃取

中图分类号: O652.62 **文献标识码:** A

双(正-辛基亚磺酰)乙烷为烷基双亚砷(简写 BOSE), Kennedy^[1] 曾研究此试剂对 40 多种离子的纸上色层行为. 我们合成并研究此试剂用于溶剂萃取钼^[2]、铂^[3], 选择性高. 烷基亚砷^[4]、二苯基亚砷^[5] 属单亚砷类萃取剂, 对金的萃取分离已有报道, 但双亚砷类对金的萃取性能、配位机理及应用未见报道. 本文研究题示试剂对金的萃取, 只有在 KBr 存在下于 0.1~6 mol/L HCl 介质能定量萃取 Au(III), 研究最佳的萃取与反萃取条件和干扰情况, 斜率法测得萃合物中 $n(\text{Au}) : n(\text{Br}) : n(\text{BOSE}) = 1 : 3 : 1$, 红外光谱表明 Au(III) 直接与 BOSE 的亚砷基硫原子配位, 萃合物为混型配位络合物. 本法应用于矿物中微量金的分离与测定, 获得满意的结果.

1 主要试剂与仪器

金标准溶液: 准确称取海绵金 ($w = 99.99\%$) 0.1000 g 溶于王水, 用浓 HCl 加热驱赶 HNO_3 , 最后用 1.0 mol/L HCl 定容于 100 mL 容量瓶, 以此配成 50, 5 $\mu\text{g/mL}$ 的使用液;
0.1% BOSE-乙酸丁酯溶液; **5% KBr 水溶液;** **0.2% 结晶紫水溶液;** **混合液** (含 2.5% FeCl_3 -1.0% H_2O_2 的 3 mol/L HCl).

721 型分光光度计; UV-3200 型日立紫外可见分光光度计; 5DX 红外光谱仪 (美国 NICOLET 公司).

2 实验方法

(1) **萃取** 取 50 μg Au(III) 于 60 mL 分液漏斗中, 加 1 mL $\rho = 5\%$ KBr, 4.1 mL 3

* 收稿日期: 1999-03-29 作者简介: 李焕然 (1937~), 男, 教授.

mol/L HCl 使 25 mL 水相中为 0.5 mol/L HCl 酸度, 用 5.00 mL $\rho=0.1\%$ BOSE-乙酸丁酯萃取 2 min, 静置分层。

(2) 消化 为测定水相中残留的金, 吸取水相 5.00 mL 于 100 mL 小烧杯中, 低温加热并分次加入 2 mL $\varphi=30\%$ H_2O_2 , 再加入 3 mL HCl 和 2 mL H_2O_2 , 加热至湿盐状, 用水溶解, 转入 25 mL 比色管中。

(3) 测定^[6] 于比色管中加混合液 1 mL, 水稀至 10 mL, 加入 5 mL 乙酸丁酯, 0.5 mL 结晶紫, 振荡 1 min, 以试剂空白作参比, 于波长 595 nm 测量吸光度, 依标准曲线计算水相残留的金, 差减法计算萃取率 E 和分配比 D 。

3 结果和讨论

3.1 酸度对萃取的影响

按实验方法, 用 HCl 调萃取前水相酸度, 结果见图 1。从图中看出只有在 KBr 存在下从 0.1~6 mol/L HCl 能定量萃取金。紫外光谱表明萃取前 $\text{Au}(\text{III})$ 是以 AuBr_4^- 而不是 AuCl_4^- 存在, 故在 KBr 存在下有利于形成疏水性更大的萃合物。为避免在高酸度某些金属卤络阴离子被乙酸丁酯以盐形式被萃取, 低酸度有利于提高选择性, 故本文采用萃取酸度为 0.5 mol/L HCl 介质。

3.2 试剂用量

(1) BOSE 用量 实验方法, 改变 5.00 mL 有机溶剂中 BOSE 的浓度, 结果表明当没有 BOSE 时, 金的 E 为 68%, 随着 BOSE 浓度的增加, 萃取率提高, 当 ρ 大于 0.08% 时, E 大于 98%。在痕量金的分离中采用 $\rho=0.1\%$ BOSE-乙酸丁酯溶液是合适的;

(2) KBr 用量 同样改变 KBr 用量, 结果表明当没有 KBr 时, 金的 E 仅为 79%, 加入 0.5 mL $\rho=5\%$ KBr, E 达 99%, 说明 Br^- 可能参与萃合物的组成, 本文采用 1.0 mL $\rho=5\%$ KBr。

3.3 萃取容量

当水相为 25 mL, 相比 1:5, 按实验方法, 金的质量为 200, 400, 600, 800, 1 000 μg , E 分别为 98.3%, 98.4%, 98.5%, 97.8% 和 98.0%。萃取容量达毫克量。

3.4 萃取时间

实验表明萃取时间为 0.5, 1.0, 2.0 和 3.0 min 时, E 分别为 97.5%, 98.6%, 98.9% 和 98.3%, 萃取平衡速度快, 本文采用 2 min。

3.5 反萃取

为了测定金, 需要把有机相中的金反萃入水相, 按实验方法萃取后弃去水相, 往分液漏斗中加入 10.0 mL $\varphi=1\%$ 硫脲-0.05 mol/L HCl 溶液, 反萃 2 min, 静置分层, 放出水相于干烧杯中, 吸一定量此溶液 ($m(\text{Au}) < 8 \mu\text{g}$) 于 25 mL 具塞比色管中, 加 6 mol/L HCl 0.5 mL, H_2O_2 1.0 mL 于沸水浴中加热至无气泡后再加 H_2O_2 1.0 mL 继续消化(若反萃液大于 3 mL, 需再补加一次 H_2O_2) 到无气泡, 冷却, 加 0.5 mL 混合液, 水稀至 10 mL, 依

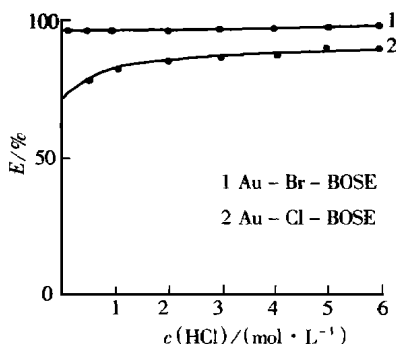


图 1 酸度对 $\text{Au}(\text{III})$ 萃取的影响

Fig.1 The effect of acidity on extraction of $\text{Au}(\text{III})$

“实验方法”步骤（3）测定金，计算回收率。试液中 10、25、50 和 100 μg Au 经萃取分离和测定，回收率分别为 102%，98%，99.4%和 97.5%。

3.6 干扰情况

在 0.5 mol/L HCl 介质中含 Au（III）50 μg ，加入一定量的各种其它离子，再加 1 mL $\rho=5\%$ KBr，水相 25 mL，用 5.00 mL $\varphi=0.1\%$ BOSE-乙酸丁酯萃取，弃去水相。按 3.5 反萃与消化，依实验方法（3）测定金（用试剂萃取空白加标准制作标准曲线），计算回收率（表 1）。从表 1 看出大量 Fe^{3+} ， Cu^{2+} ， Ni^{2+} ， $\text{Sb}(\text{V})$ 等 20 余种贱金属和贵金属离子不干扰。可见本法选择性很高。

表 1 各种离子对 Au（III）萃取与测定的影响

Tah 1 The effect of diverse ions on the extraction and detemination of Au（III）

外来离子(w/mg)	w(Au)/ μg	E/ %	外来离子(w/mg)	w(Au)/ μg	E/ %
Fe^{3+} (10)	49.6	99.3	WO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , VO_3^- (1.0)	48.8	97.6
Cu^{2+} (5.0)	50.0	100	MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} (0.2)	49.3	98.6
Ni^{2+} (5.0)	50.7	101	$\text{Te}(\text{IV})$ (0.5)	49.2	98.4
Fe^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (1.0)	48.8	97.6	$\text{Sb}(\text{V})$ (5.0)	48.7	97.4
Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (1.0)	48.9	97.8	$\text{Ag}(\text{I})$ (1.0)	48.9	97.8
Bi^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} (1.0)	50.0	100	$\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{IV})$ (1.0)	50.2	100.4
Ti^{4+} (0.2), $\text{Sn}(\text{IV})$ (2.0)	49.6	99.3	$\text{Rh}(\text{III})$ (0.5), $\text{Ir}(\text{IV})$ (0.1)	49.9	99.8
			$\text{Os}(\text{IV})$ (0.5), $\text{Ru}(\text{IV})$ (0.1)	48.1	96.2

4 萃取机理的探讨

4.1 电子吸收光谱

图 2 曲线 1 为萃取前 Au（III）在 KBr 存在下于 0.5 mol/L HCl 介质中的吸收光谱，吸收峰为 247、347 nm，未见有 AuCl_4^- 最大吸收峰 318 nm^[7]，此时 Au（III）以 AuBr_4^- 形态存在；曲线 2 是萃取剂 BOSE 在乙酸丁酯中的吸收光谱，最大吸收峰 256 nm；曲线 3 是萃取后萃合物在有机相的吸收光谱，吸收峰 259、284 和 385 nm，与曲线 2 相比较，表明 Au（III）萃取后形成新的络合物，此络合物在长波方向出现新的吸收峰，这可能是萃取剂 BOSE 的亚砷基受 Au（III）极化，使亚砷电子跃迁能级差减小的结果。

4.2 萃合物组成的测定

采用斜率法测定，从图 1 中看出在 KBr 存在下 HCl 酸度不影响金的萃取率及从试剂用量中看出萃取率随 $c(\text{Br}^-)$ ， $c(\text{BOSE})$ 的增加而增大，说明萃合物中应含有 Br^- 和 BOSE。设萃取反应为



萃取平衡常数为

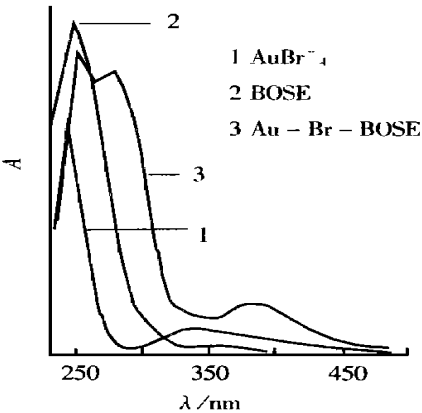


图 2 吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra

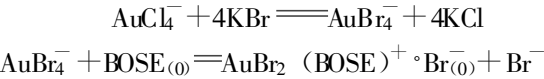
$$K = c(\text{AuBr}_x(\text{BOSE})_y) / [c(\text{Au(III)})c(\text{Br}^-)^xc(\text{BOSE})^y]$$

因此，分配比 $D = c(\text{AuBr}_x(\text{BOSE})_y) / c(\text{Au(III)}) = Kc(\text{Br}^-)^xc(\text{BOSE})^y$, $\lg D = \lg K + x\lg c(\text{Br}^-) + y\lg c(\text{BOSE})$

分别保持其中一种浓度不变，改变另一种浓度，以 $\lg D$ 对 $\lg c(\text{BOSE})$ 或 $\lg c(\text{Br})$ 作图, 可求得 x, y , 得直线斜率分别 $x = 2.9, y = 1.01$, 萃合物中 $c(\text{Au}) : c(\text{Br}) : c(\text{BOSE}) = 1 : 3 : 1$.

4.3 红外光谱

从图 3 看出，萃取剂 BOSE 亚砷基的特征吸收峰 $\nu(\text{S=O}) = 1\,018\text{ cm}^{-1}$ ，在萃合物红外光谱中此峰消失，在高波数出现新的吸收峰 $1\,131$ 和 $1\,321\text{ cm}^{-1}$ ，说明在萃合物中 BOSE 2 个亚砷基的硫原子均与 Au (III) 配位^[8]。因 S 与 Au (III) 配位，硫原子上的电荷更正，使氧原子上的负电荷向 S—O 键移动，增强了 S=O 键, 使 $\nu(\text{S=O})$ 向高频方向移动。结合紫外光谱及萃合物中摩尔比，Au (III) 配位数为 4，萃取过程反应为



5 矿物中微量金的分离与测定

准确称取矿样 2~5 g，于 650 °C 高温炉中焙烧 1 h，冷却，转入烧杯中加 20~50 mL 2 : 1 王水，低温加热溶解，加 5 mL HCl 蒸至约 2~3 mL，用 0.1 mol/L HCl 稀释，过滤入 50 mL 容量瓶并洗涤和稀至刻度，此时酸度约 0.5 mol/L HCl。

吸取上述试液 25.00 mL 于 60 mL 分液漏斗中，按“实验方法”萃取分离与 3.6 反萃取步骤进行反萃、消化与测定，结果见表 2，分析结果满意。

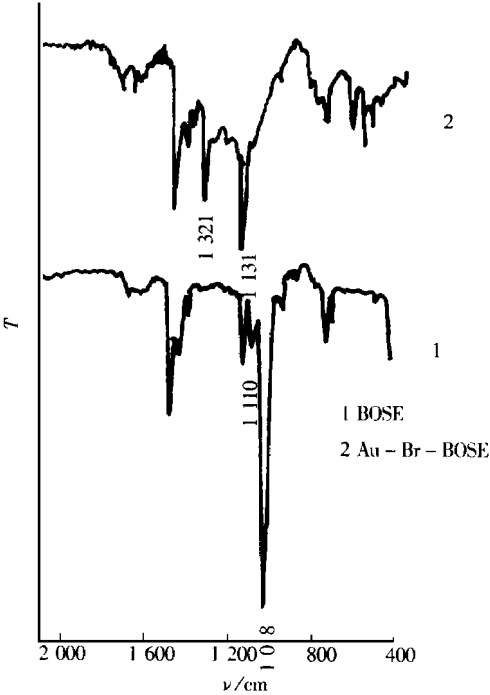


图 3 红外光谱图
Fig.3 The infrared spectra

表 2 矿石中金的分析结果¹⁾
Tab 2 Analytical results of gold in ores

矿样名称	原含量/(g·t ⁻¹)	测定结果/(g·t ⁻¹)
广东河台金矿	18.40	18.23, 18.00, 18.80
贵州 117 地质队管理样	12.80	12.88, 13.19, 12.98
铜镍矿 LBN5-8 ¹⁾	4.40	4.54, 4.33, 4.52
铜镍矿 LBN5-11	5.52	5.70, 5.78, 5.69

1) 矿物其他贵金属含量(g·t⁻¹), LBW5-8: Ag 25.8 Pd 3.80 Pt 14.30;
LBW5-11: Ag 24.9 Pd 4.73 Pt 12.38

参考文献:

- [1] KENNEDY D C, FRITZ J Z. Sulphoxides as solvating reagents for the separation of metal ions[J]. *Talanta*, 1970, 17 (9): 823~835.
- [2] 李焕然, 朱晓文, 吴京洪, 等. 新萃取剂双(正-辛基亚磺酰)乙烷溶剂萃取钯的性能和机理[J]. *分析化学*, 1999, 27(6): 708~711.
- [3] 李焕然, 吴清注, 容庆新. 双(正-辛基亚磺酰)乙烷萃取铂的性能和机理[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 1997, 36(2): 77~82.
- [4] 郭漾光. 亚砷萃取 AAS 测定化探样品中痕量金[J]. *化学试剂*, 1984, 6(4): 237~238.
- [5] 李玲颖, 孙元明, 任洪吉, 等. PISO 萃取金(III)的性能和机理的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1985, 6 (12): 1097~1101.
- [6] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 207.
- [7] 楼芳彪, 庄尚端. TSO 与 TBP 二元中性体系对 Au(III)的协同萃取[J]. *贵金属*, 1990, 11(2): 6~10.
- [8] LEWIS P A, MORRIS D F C, SHORT E L, et al. Application of solvent extraction to the refining of precious metals. IV Practical and structured aspects of the separation of Rh, Ir, Pd, Pt with organic sulfoxides[J]. *Less-Common Metals*, 1976, 45(2): 193~214.

The Solvent Extraction of Gold with Bis-(*n*-Octylsulphine)ethane and Its Application

LI Huan-ran^{*}, BANGURA Mafori, HUANG Ai-ping, WU Jing-hong, LI Yan-qun

Abstract: The solvent extraction of gold from hydrochloric acid medium with bis (*n*-octylsulphine) ethane (BOSE) in butylacetate was studied. The experimental results showed that gold (III) can be quantitatively extracted from 0.1~6 mol/L hydrochloric acid in the presence of KBr. The gold in organic phase can reextracted by acidic thiourea solution. The spectrophotometric determination of Au (III) with crystal violet is applied subsequently. Common metal and noble metal ions did not interfere the extraction and the determination of Au (III). The composition of extracted complex and the mechanism of the extraction of Au (III) by means of slope method, ultraviolet absorption spectra and infrared spectra of BOSE itself and gold complex were discussed. It provides a rapid and high selective method for separation of Au (III) from common and noble metal ions. The method was successfully applied to the determination of gold in ores.

Keywords: gold; bis (*n*-octylsulphine) ethane; solvent extraction

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China