

二辛基硫醚在贵金属元素分析上的应用

II. 地质样品中痕量金的中子活化分析

李 云 杨 敏 金立云

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 二辛基硫醚, 贵金属元素, 活化中子活化分析, 地质样品。

前 言

为了研究金矿成矿规律, 开展区域地质勘探, 需要分析各种岩石样品中的金含量, 而一般岩石中金含量甚微, 为亚 ppm 至亚 ppb 量级, 所以迫切要求建立高灵敏的分析方法和相应的地质标样, 堆中子活化分析是测定金的最灵敏方法之一。

由于金固有的地质和物理化学性质, 痕量金在地质材料中的分布往往不均匀, Beamish^[1]等曾详细地讨论了岩样中金的分布, 指出岩样中的金通常以天然金属或特殊矿物成分存在, 用物理方法制样, 不可能达到真正的均匀, 其表现均匀性决定于样品的物理化学性质、样品粒度及分析时取样量的大小, 因此除努力提高制样质量外, 增加取样量可以改善样品及分析结果的代表性。地质样品的后处理活化分析由于基体放射性太强, 取样量不可能很大, 一般限于 0.1—0.3 g, 而预处理活化分析的优点是可以取较大量的样品。

为了完成地质标样中金含量的定值分析, 我们在二辛基硫醚萃取性能研究^[2]的基础上, 提出了简便的一次萃取预分离金的活化分析步骤, 取样量为后处理活化分析的 30—50 倍, 大大提高了取样及分析结果的代表性。放射性示踪实验测得预分离化学产额为 92%。实际样品的分析精密度在 ±10% 以内。

实 验 部 分

一、仪器与试剂

SCORPIO-3000 多道分析器-计算机系统 (CANBERRA 公司), 大同轴 Ge(Li) 探测器, 灵敏体积为 150 cm³, 对 ⁶⁰Co 1332 keV 的分辨率为 2.0 keV (FWHM), 相对探测效率 ≥ 30%, 峰康比为 48:1。

二辛基硫醚, 天津试剂三厂试制; HF, HClO₄, HNO₃, HCl 分别为优级纯或电子纯。

二、分析步骤

称取样品 5—10 g 于瓷坩埚中, 置 700°C 马弗炉中灼烧 2 h, 冷却后转移入聚四氟乙烯烧杯中, 加 15 ml HNO₃ 和 36 ml HF, 于电炉上加热蒸发至近干, 再加 30 ml HF 和 15 ml

HClO₄ 蒸干,加 4 ml HCl,3 ml HNO₃ 和 10 ml 水溶解残渣,转移入 50 ml 分液漏斗中,加水至总体积约为 20 ml,再加 10 ml 0.2 mol/l 二辛基硫醚-氯仿溶液萃取 2 min,放置分层,定量取部分有机相分次滴于滤纸片上,于红外灯下烤干,外包铝箔,与金标准紧贴打包,于本院重水反应堆中心孔道照射 20h,“冷却”一天后转移入塑料瓶中,于大同轴 Ge(Li)探测器测量¹⁹⁸Au 特征 γ 射线,按 GAMMAS 或 SAPL 程序进行能谱分析,由 LA-36 打印机输出¹⁹⁸Au 特征 γ 射线的能量及扣除本底后的峰面积,相对标准作衰变时间,测量几何及化学产额的校正,计算样品中金含量。

结果与讨论

1. 关于实验空白 对预处理活化分析来说,如何保证低的实验“空白”是成功地实现痕量分析的关键。我们选用聚四氟乙烯烧杯作溶解器皿,且在整个预处理过程中严格注意试剂的纯度,器皿及环境的清洁度,以避免各种途径和形式的污染,从而获得了比较满意的结果。全流程“空白”值相当于 4.0×10^{-4} ppmAu,而本工作分析的四个地质标样,最低金含量为 6×10^{-4} ppm,仍可以进行满意的测定。

2. 关于样品溶解 地质样品成分十分复杂,在取大量样品的情况下,如何保证样品完全分解,且在长时间的溶解过程中,痕量欲测成分不因吸附或挥发而损失,是成功地实现痕量分析的又一关键。经过反复试验,我们摸索出了一个较好的溶样步骤,即称样后在马弗炉中于 700℃ 灼烧 2 h,以除去有机物,再依次用 HF-HNO₃, HF-HClO₄, HCl-HNO₃-H₂O 进行分解和处理,过程中要掌握好温度及持续时间,试剂组成及加入顺序,加盖焖和打开蒸发等环节,这样可以使样品溶解的又快又好,反之往往造成样品钝化难溶。我们在实验中还注意到微量金易被聚四氟乙烯烧杯壁吸附,但当加 HClO₄ 冒烟后,吸附的微量金即可被稀王水解吸而定量回收。

3. 产额示踪实验 用¹⁹⁸Au 放射性示踪剂和未经照射的实际样品,按前述样品分析步骤测定了金的预分离化学产额,四次测定,其平均化学产额为 $(92 \pm 2.6)\%$ 。

4. 预处理样品照射后的 γ 谱 在二辛基硫醚性能研究^[2]一文中,我们用放射性示踪实验研究了二辛基硫醚对贵金属核素(¹⁰⁶Ru、^{110m}Ag、¹⁹²Ir、¹⁹⁷⁺¹⁹⁹Pt、¹⁹¹⁺¹⁹³Os、¹⁹⁸Au、¹⁰⁹Pd)和一系列长寿命核素(⁶⁹Fe、⁶⁰Co、⁵¹Cr、⁴⁶Sc、⁶⁶Zn、¹³⁴Cs、¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu、¹²⁴Sb 等)的萃取,结果表明,二辛基硫醚的选择性很高,在所试核素中仅对^{110m}Ag、¹⁹⁸Au、¹⁰⁹Pd 选择性萃取,其他核素很少或几乎不萃取。本文还观察了预处理样品照射后的 γ 谱,除¹⁹⁸Au 的特征 γ 峰外,未见有显著高出本底的其它核素的 γ 峰存在,这进一步证明二辛基硫醚试剂对 Au 的高选择性。

5. 样品分析结果 按前述样品分析步骤分析了地质部物探研究所委托分析的四个地质标样中的金含量,结果列于表 1 中。为了进行比较同时用后处理活化分析步骤对其进行了测定,取样为 150 mg,结果一并列于表中。数据表明,预处理活化分析与后处理活化分析结果的平均值相当一致,但后处理活化分析结果的精密度较差,个别结果成倍地偏高平均值,它反映了地质样品中金的不均匀分布,取样量少,样品的代表性差。但是总的来说,所分析的地质标样均匀性还是相当好的,因为在取样量为 150 mg 时,其测定精密度(1σ)没有超过 30%。预处理活化分析由于可以取较大的样品,克服了后处理活化分析取样代表性差的缺点。

表 1 地质标样中金的分析结果($\times 10^{-3}$ ppm)

样品名称	预处理活化分析结果		后处理活化分析结果	
	单次测定值	平均值	单次测定值	平均值
GAU-1	13.1 12.9 12.9	13.0 ± 0.12	15.6, 16.3 10.2, 11.5 11.5, 12.2	13.0 ± 2.4
GAU-2	0.58 0.68	0.63 ± 0.07	0.47, 0.34 0.64, 0.54 0.50, 0.50	0.60 ± 0.13
GAU-3	5.0 5.5 4.9 5.0	5.1 ± 0.27	6.9, 2.8 7.1, 4.5 5.0, 5.3	5.3 ± 1.6
GAU-4	37.7 33.2 33.4	34.8 ± 2.5	37.0, 33.8 30.0, 31.4 38.7,	34.2 ± 3.7

参 考 文 献

- [1] Beamish, F. E. et al., *Talanta*, 14, 1(1967).
 [2] 金立云等, 核化学与放射化学, 8(1), 39(1986).

(编辑部收到日期: 1985年5月27日)

THE APPLICATION OF DIOCTYL SULPHIDE IN THE ANALYSIS OF NOBLE METAL ELEMENTS II. DETERMINATION OF TRACE GOLD IN GEOLOGICAL SAMPLE BY NAA

LI YUN YANG MIN JIN LIYUN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

A method for determining trace gold in geological sample by using dioctyl sulphide pre-extraction-NAA has been developed. 5 grams of sample are weighed and decomposed by means of mixed acid ($\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$). The residue is dissolved in aqua regia. Gold is extracted by dioctyl sulphide-chloroform solution. Aliquot of organic extract is transferred quantitatively to filter paper and heated to dryness under infra-red lamp. After pile neutron activation, the samples are allowed to cool for 24 hours and ^{198}Au is counted by means of Ge (Li) γ -spectrometry. The content of gold in the sample is determined by the comparator method. The chemical yield of ^{198}Au through the complete procedure is 92%. The precision of the method is $\pm 10\%$.

Key words Dioctyl sulphide, Noble elements, Radiochemical neutron activation analysis, Geological samples.