湘潭大学

硕士学位论文

PE复膜树脂分离富集-原子吸收光谱法测定痕量贵金属元素的研究与应用

姓名：江放明

申请学位级别：硕士

专业：光分析化学

指导教师：周方钦

20050501

摘　要

贵金属，包括钌(Ruthenium)、铑(Rhodium)、钯(Palladium)、锇(Osmium)、铱(Iridium)、铂(Platinum)等六个铂族元素以及银(Silver)、金(Gold)元素，在自然界的含量通常很低，地壳中这些元素一般处于痕量水平，但由于贵金属及其化合物具有一些特殊的物理、化学性质以及生物学效应，其在工业上的应用极为广泛，在学术上的价值也日益重要。人们对贵金属已作了大量的研究，然而对于这些元素的分析，特别是超痕量分析，仍是当今分析化学中公认的一个难题，发展高灵敏度高准确的分析方法，一直是从事于该方面研究的世界各地科学家及科研工作者的努力方向。

本文在查阅大量中外文献资料的基础上，制备了聚乙烯（PE）-双硫腙复膜树脂，分别研究了贵金属元素金、银、钯在复膜树脂上的分离富集行为，因此建立了分析检测痕量贵金属金、银、钯的新方法。同时制作了以 PE-双硫腙复膜树脂为固定相的微型柱，将流动注射在线分离技术与火焰原子吸收光谱分析技术结合，建立了灵敏高、分析速度快、自动化程度高的流动注射在线分离富集-火焰原子吸收光谱法测定痕量贵金属钯的新方法。

全文共分四章

第一章报道了 PE-双硫腙复膜树脂的制备过程，并用所制备的复膜树脂作为固定相，用萃取色谱法使微量钯与常见贱金属分离。富集在色谱柱上的钯用 1.67mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 溶液洗脱，并用火焰原子吸收光谱法测定。钯的回收率为 94.5~101%之间，检出限为 0.122μg/mL，结果较好。

第二章报道了将所制备的 PE-双硫腙复膜树脂作为固定相填充到自制的微型柱中，将流动注射在线分离富集技术和火焰原子吸收光度法测定技术进行联用。对工业废催化剂中微量钯的测定进行了研究。优化了本检测系统的特征参数。在 pH 为 2 的盐酸

Abstract

Precious metals include Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt six elements of platinum clan and Au, Ag elements. The content is very low and even trace in nature. But these precious metals and its compounds have some extra physics, chemistry and biology effect. It is widely used in industry and also increases value in research. People has done many studies, but the extra trace analysis is still recognized a difficult problem in analytical chemistry. How to produce high analysis speed and good selectivity analysis method is the direction of study to the scientists and scientific researchers around the world.

On the basis of numerous references, author has synthesized a double membranes resin, namely PE-dithizone. Using double membranes resin that was packed into chromatographic column as stationary phase, the separation and concentration behavior of gold, sliver and palladium in the extraction chromatography has been studied respectively. And also new methods have been established for analysis and determination of trace gold, sliver and palladium. At the same time, PE-dithizone has been packed into the micro-columns that it was used in the system of FI-FAAS, in which on-line concentration and separation and determination of palladium has been studied. The results showed that have high analysis speed and good selectivity to palladium was obtained in this automatic FI-FAAS system.

This paper consists of four chapters:

In chapter one, the synthetic procedure of PE-dithizone double membranes resin was described. The resin was packed into conventional column then was used to separate and concentrate trace palladium and humble metals. Palladium was eluted using 1.67mol/L glycol-0.5mol/L sodium hydroxide as eluent, and then determined by

flame atomic absorption spectrometry. The recovery percent was 94.5~101%, with good results.

In chapter two, a flow injection on-line separation and concentration flame atomic absorption spectrometric method for determination of trace palladium in waste catalyst was studied. In this flow network, palladium in HCl medium (pH=2) was pump through micro-column that was packed in PE-dithizone double membranes resin. Sample was pumped through it at the rate of 7.0 mL/min. In the 90s sample time, palladium was absorbed and then eluted into the nebulizer of FAAS by 1.67mol/L glycol-0.5mol/L sodium hydroxide. At the sampling frequency of 30/h, an enrichment factor of 42, a concentration efficiency of 21.0/min and a consumptive index of 0.24mL were obtained. The linear calibration range was 0~1500μg/L. The relative standard deviation was less than 2.7%. The method has been applied to the catalyst sample analysis. The recovery percent of palladium was 93.2~103%.

In chapter three, the synthetic procedure of PE-dithizone double membranes resin and the optimum conditions for separation and concentrations of sliver was studied. Sliver can be concentrated on the resin in 1 mol/L HCl. The eluted by 0.5mol/L sulforea-0.3 mol/L NH_4Cl and determination by FAAS. The recovery of sliver was 96.4~101.6%. Results obtained by analysis of a standard sample and some ore samples are satisfactory.

In chapter four, the synthetic procedure of PE-dithizone double membranes resin and the optimum conditions for separation and concentrations of gold was studied. Gold can be concentrated on the resin in 0.3 mol/L HCl. The eluted by 5% sulforea-1mol/L HCl and determination by FAAS. The recovery of gold was 91.5~99.7%,

提　要

贵金属由于其非凡的物理化学性质，随着工业现代化和科学技术的发展，其需求量不断增长。同时贵金属在自然界中的相对含量较少，必须通过富集之后才能进行分析和冶炼，而他们性质的相似性，又使得同一反应或反应体系常对几种元素同时起作用，为了消除干扰，就需要进行彼此间的分离。

目前用于贵金属富集、分离的介质多为树脂，其中螯合树脂和螯合剂负载树脂又最为常见。螯合树脂选择性强、吸附和解吸容易、不溶于酸碱和有机溶剂、分离方便、热稳定性好，但其合成困难，应用中受到限制。螯合剂负载树脂虽然合成容易，但其稳定性差、螯合剂容易流失及抗酸碱能力弱的缺点没有较大改善，应用也受到限制。

分离富集过程完成后，需要对其进行检验。测定贵金属元素的手段很多，其中常见方法有：光度分析法、荧光分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法以及电化学分析法等。

因此，寻找操作简便快速、选择性好、富集倍数高的富集分离树脂及灵敏度高的分析检测体系就成了贵金属元素分析研究中的重点。

本文首次利用聚乙烯（PE）这一常见、廉价的高分子聚合物和选择性较强的螯合剂（双硫腙）以及大孔型阴离子交换树脂制备的对贵金属元素金、银、钯具有高选择性、高吸附容量的新型树脂-复膜树脂。制备这种复膜树脂的操作过程非常简单、方便，从而克服了螯合树脂合成困难的缺点；另外，制备复膜树脂所用到的化学试剂价格都十分便宜，且常见、易得，大大降低了实验的成本；最重要的是复膜树脂对贵金属元素具有很高的选择性，并且吸附容量大、稳定性好、使用寿命长，克服了螯合剂负载型树脂抗酸碱能力弱、稳定性差以及螯合剂容易流失的诸多缺点。

同时我们将所制备的复膜树脂作为支持体填充在色谱柱中，研究了贵金属元素金、银、钯的分离富集行为，由此建立了痕量金、银和钯的分析检测新方法。同时制作了 PE-双硫腙复膜树脂为固定相的微型柱，将流动注射在线分离技术与火焰原子吸收光谱分析技术相结合，建立了灵敏度高、分析速度快、自动化程度高的流动注射在线分离富集-火焰原子吸收光谱法测定痕量贵金属钯的新方法。

全文共分四章

第一章论述了 PE-双硫腙复膜树脂的制备过程，并用所制备的树脂作为色谱柱的固定相，分离富集尾矿砂中的微量钯。然后用 1.67mol/L 乙二胺-05mol/L 氢氧化钠溶液洗脱色谱柱，洗脱下来的溶液用原子吸收分光广度计测定。这种方法的回收率在94.5~101%之间，结果交好。

1. PE-双硫腙复膜树脂的制备。在 100mL 烧杯中先放入 20mL 四氢呋喃，再加入 0.5 g 双硫腙和 4g PE，室温下，不断搅拌，慢慢加入 8g 干燥好的 717 型树脂。继续搅拌直到溶液表面形成一层暗红色薄膜，倒出反应物，在 50℃左右干燥，让有机溶剂挥发完全。将其捣碎分散成粒状，干燥后，储备待用。

2. 色谱柱的准备。将准备好的复膜树脂按照常规方法填装在内径 10mm，长 250mm 带夹套的玻璃中。填装树脂的高度要适中，越高越有利于钯的定量富集，但太高不利于钯的洗脱与干扰离子的消除。实验得出选择 80mm 的树脂高度效果较好。

3. 上柱液酸度及流速的影响。在 pH 值为 1~6 的范围内，取 10mL 不同 pH 值的上柱液通过已用相应酸度的盐酸溶液活化好的色谱柱，均用 1.67mol/L 乙二胺-05mol/L 氢氧化钠溶液洗脱钯。测定结果表明 pH 值为 2 时，吸光度值最大；考虑到钯的有效吸附和缩短实验周期，选择上柱液的流速为 1.5mL/min。

4. 洗脱液的选择及其流速和使用温度的确定。通过比较不同浓度 KSCN、乙二胺-硫脲、硫脲-NaOH、乙二胺-NaOH 的洗脱液，发现乙二胺-NaOH 有较佳效果，但 NaOH 浓度较大是，燃烧器容易结垢，影响测定。在不降低洗脱效果的情况下，选择 1.67mol/L 乙二胺-05mol/L 氢氧化钠溶液作为洗脱液；较快的洗脱流速虽然能缩短分析时间，但洗脱曲线展宽，富集效果变差。实验表明，选用 1.5mL/min 的洗脱液流速能定量回收钯，且洗脱峰形较好；升温有利于钯的解吸，但温度达到 40℃时，洗脱效果开始变差，选择洗脱液温度为 40℃。

5. 固定相的饱和吸附容量及富集倍数。按动态法实验，测得固定相的饱和吸附容量为 52.6mg/g。回收率在 90%的情况下，钯的富集倍数为 42。

第二章中将所制的 PE-双硫腙复膜树脂作为固定相填充到自制的微型柱中，将流动注射在线分离富集技术和火焰原子吸收光度法测定技术进行联用，对催化剂中的微量钯的测定进行了研究。优化了本检测系统的特征参数：在采样频率为 30 次/h 的情况下，浓集倍率为 42，浓集效率为 21.0/min，消耗指数是 0.24 mL。在 pH 为 2 的盐酸介质中以 7.0mL/min 的速率采样 90s，再用 1.67mol/L 乙二胺-05mol/L 氢氧化钠溶液洗脱，线性范围为 0～1500μg/L，检出限为 0.32μg/L。方法的相对标准差小于 2.7%，回收率在 93.2~103%之间。

1. 操作步骤分为平衡、富集和洗脱三个部分。在平衡微型柱阶段：阀位转入注入位，P_1、P_2 依次运转 60s，平衡液平衡微型柱，使微型柱达到富集时所需要的最佳酸度，清洗后的废液进入雾化器，同时等待阀位的切换，多余溶液作为废液排出。在富集阶段：阀位转到采样位，P_1 停止，P_2 运转 90s，微型柱富集，基体作为废液排出，同时纯水被吸入雾化器中以确定基线。洗脱阶段：此

时，阀位已自动转为注入位，P_1、P_2 依次运转 60s，洗脱液将钯从微型柱上洗脱下来，并送入 FAAS 中的雾化器中进行测定。

2. 微型柱的制备。微型柱用两只微量取样器的锥行吸嘴粘结而成（长 75mm，两端内径分别为 2mm 和 4mm）。填充过 80 目筛后的 PE-双硫腙复膜树脂 260mg，两端用丝质滤布封填。

3. 样品溶液流量是影响富集效果的重要因素。改变 P_2 的转速，在不同的采样速率下进行实验。结果表明随采样速率的增加，吸光度非线性关系的增加。这是由于采样速率增大，单位时间内绝对进样量大，而钯在微型柱上的保留效率会降低。考虑到微型柱的吸附容量选用 7.0mL/min 作为采样频率，90s 作为富集时间。

4. 洗脱速率的选择。洗脱液流速在 2.3~7.7mL/min 范围内变化时，峰高变化较小，本文选择与雾化器的样品提升速度基本匹配的 4.1mL/min 作为洗脱速率。

5. 平衡时间的选择。为了保证下一次测定时，样品能够在微型柱上进行有效的富集，必须将微型柱调到富集时所需的酸度。实验每隔 5s 对平衡微型柱后的废液测定一次，90s 后 pH 值能达到 2。故选择平衡时间 90s。

第三章研究了 PE-双硫腙复膜树脂的合成及其分离富集银的行为和最佳实验条件。在 1mol/L 的 HCl 介质中，银能定量吸附在 PE-双硫腙复膜树脂上，用 0.5mol/L 硫脲-0.30mol/LNH_4Cl 溶液洗脱，火焰原子吸收光度法测定，回收率均在 96.4~101.6%。可用于实际地质样品中银的测定。

1. PE-双硫腙复膜树脂的制备、及其吸附条件、吸附容量和富集倍数。通过实验确定 1mol/L 的 HCl 介质为最佳吸附酸度，过柱流速小于 1.5mL/min，银均能定量回收，选 1.0mL/min 为实验上柱流速；按动态法实验，测得树脂对银的饱和吸附容量为 20.2mg/g。将浓度为 0.5μg/mL 的银溶液 1000mL 通过富集柱、洗

脱，在回收 90%的情况下，银的富集倍数达到 26 倍以上。

2. 洗脱液以及洗脱条件的选择。分别比较了不同浓度 KSCN，乙二胺-酸性硫脲，硫脲，硫脲-NH_4Cl 的洗脱效果。其中 0.5mol/L 硫脲-0.30mol/LNH_4Cl，30mL 洗脱液用量，1.5mL/min 为洗脱流速有较好的效果。

3. 样品中主要干扰离子的影响。对于每毫升含 1~25μg 银的上柱液，在±5%的误差范围内下列含量的离子不影响测定：大量的 SO_4^{2-}；Na^+；K^+；Ca^{2+}；Mg^{2+}；NO^{3-}；Sb^{3+}（4×10^4）；Ba^{2+}（2×10^4）；La^{3+}（3×10^4）；Al^{3+}（5×10^3）；Fe^{3+}（1.5×10^4）；Cu^{2+}（1×10^4）；Pb^{2+}（1.5×10^4）；Zn^{2+}（5×10^3）；Sn^{2+}（5×10^3）；Ni^{3+}（5×10^3）；Au^{3+}（1×10^3）。

第四章研究了 PE-双硫腙复膜树脂的合成及其分离富集金的行为和最佳实验条件。在 0.3mol/L 的盐酸介质中，金能定量吸附在 PE-双硫腙复膜树脂上，用 5%溶液洗脱，火焰原子吸收光度法测定，回收率均在 91.5~99.7%，RSD<3.1%。此法用于地质样品中金的测定，结果令人满意。

1. PE-双硫腙复膜树脂的制备、及其吸附条件、吸附容量和富集倍数。通过实验确定 0.3mol/L 介质为最佳吸附酸度，过柱流速小于 1.5mL/min，金均能定量回收，选 1.0mL/min 为实验上柱流速；按动态法实验，测得树脂对金的饱和吸附容量为 30.8mg/g。将浓度为 90%的情况下，金的富集倍数达到 23 倍以上。

2. 洗脱液以及洗脱条件的选择。浓硝酸虽可定量洗脱金，但破坏了复膜树脂。酸性硫脲作为洗脱液时，酸度增加，回收率提高。当洗脱液浓度为 5%硫脲-0.1mol/LHCl，用量大于 25mL，洗脱液小于 1.5mL/min，金能定量回收。选 5%硫脲-0.1mol/LHCl，30mL 为洗脱液用量，1.5mL/min 为洗脱液流速。

3. 样品中主要干扰离子的影响及其消除实验。对于每毫升含

Summary

With the development of industrialization and scientific technology, the demands of precious metals are increasing, because of their outstanding chemical characteristics and physical properties. But their contents in earth are very low. Therefore, they should be concentrated before analysis or smelting. For its chemical characteristics of each are very similar, the same reaction or reaction system is response to several kinds of elements of precious mental. In order to eliminate interference among them, separation should be carried out.

At present, resins are widely used to concentrate and separate precious metals. Among them, chelating resin and chelator-loaded resin have been studied as main materials for concentration and separation. Although it has so many good quality: high selectivity, good thermal stability, absorbing and stripping easily, separating simply, and not being dissolved in acid and alkali solution and organic solvent, the application of chelating resin is limited because it is difficult to synthesize. The application of chelator-loaded resin also is limited to synthesize. The application of chelator-loaded resin also is limited for its poor thermal stability, weak attachment ability of chelator and weak resistance to acid and alkali.

The effect of concentration and separation should be investigated after the process of concentration and separation finished. There are so many methods to determine precious metals, such as photometric analysis, fluorescence spectrometry, atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry and electrochemical analysis.

So, it is important to choose a sort of resin with good selectivity and high enrichment multiply, and establish advanced and automatic

determination system that is used to determinate precious metals simply and rapidly.

A new resin with high absorbing capacity and high selectivity to precious metals of gold, sliver and palladium was synthesized, namely double membranes resin. This kind of resin was made of high polyethylene, chelator (dithizone) and strongly basic macro-porous-anion exchange resin. The preparation of double membranes resin is easier than that of chelating resin. And the price of chemical regents that were used to synthesize double membranes resin is very low. Especially, double membranes resin has good thermal stability, strong resistance to acid and alkali, high enrichment multiplies and good selectivity.

Using double membranes resin that was packed into chromatographic column as stationary phase, the separation and concentration behavior of gold, sliver and palladium in the extraction on-line separation and concentration-flame atomic absorption spectrometric system, in which double membranes resin as stationary phase was packed into micro-columns, for determination of trace precious metals was established. Experiments showed that high analytical speed and good sensitivity were obtained in this automatic system.

This paper consists of four chapters:

In chapter one, the synthetic procedure of PE-dithizone double membranes resin was described. PE-dithizone double membranes resin was packed into conventional packed column was used to separate and concentrate palladium in tails. Palladium was eluted using 1.67mol/L glycol-0.5mol/L sodium hydroxide as eluent, and then determined by atomic absorption spectrometry. The recovery

percent was 94.5~101%.

1. The preparation for PE-dithizone double membranes resin. At room temperature, dissolving 4g PE and 0.5g dithizone with 20mL tetrahydropyrane in 100mL beaker, putting 8g dry 717 strongly basic anion exchange resin in it slowly while reaction solution being stirred. Not stopping stirring until a layer of red membrane was formed on the surface of the solution. Drying the reaction production at 50℃ in order to vaporize the organic solvent. Finally, stamping PE-dithizone into particle shape for storage.

2. The preparation for chromatographic column. According to routine wet-packing method, PE-dithizone double membranes resin was filled into glass column(10mm×250mm)with a jacket. The packing height is very important factor. Moderate packing height not only separates and concentrates palladium quantitatively but also be helpful to eluting and elimination of interfering ions. Here, 80mm was chosen as packing height, at which it got satisfactory results.

3. The choose of acid degree and flow rate of sample solution. A series of sample solution (10mm) with different pH (1-6) flow through the chromatographic column that was activated by hydrochloric acid solution with the same acid degree as sample solution. Palladium absorbed in column was eluted by 1.67mol/L glycol-0.5mol/L sodium hydroxide and determined by flame atomic absorption spectrometry. pH 2 was chosen for the absorbance is the maximum at this point. In order to shorten the experimental period and absorb palladium effectively, 1.5mL/min as flow rate solution was chosen.

4. The choose of eluent, flow rate of it and temperature in use. After having studied a series of different eluents: potassium rhodanidc,

glycol-sodium hydroxide, glycol-acidic sulfourea, sulfourea-sodium hydroxide, it was found that glycol-sodium hydroxide has the best eluting power. The burner will scale when the concentration of sodium hydroxide is too high. Although increasing of flow rate of eluent can shorten the analytical time, elution curve will be broaden, and enrichment efficiency will decrease. Increasing temperature of elutes will be helpful to desorption, but the eluting peak will become poor. Therefore 100g/L-20g/L sodium hydroxide as eluent,1.5mL/min as flow rate of eluent,40℃ as temperature in use were chosen in this chapter.

5. Saturated absorption capacity and enrichment multiply of stationary phase. The saturated absorption capacity (52.6mg/g) was achieved, according to dynamic method. At the recovery percent of 90%, the enrichment multiple reaches to 42.

In chapter two, a flow injection, in which sequent and reversed double columns in loop injection system was included, on-line separation and concentration-flame atomic absorption spectrometric method for determination of trace palladium in waste catalyst was described. In this flow network, palladium in HCl solution (pH=2) was pump through micro-columns that was packed by PE-dithizone double membranes resin. In 90s sampling time and 60s elution time, palladium was absorbed and then eluted into the nebulizer of FAAS by solution. At the sampling frequency of 30/h, an enrichment factor of 42, concentration efficiency of 21.0/min and consumptive index of 0.24mL were obtained. The linear calibration rang was 0-1500μg/L. The detection limit was 2.9%. The method has been applied to the catalyst sample analysis. The recovery of palladium was 93.2%~102.8%.

1. Operating procedure consists of three stages: balance, enrichment and eluention. At stage of balance: valves turned to injection position, p_1, p_2, ran for 60 seconds in turn. In this process, the flow system was cleaned and pH of micro-column was balanced by HCl solution in order to reach acid degree what separation and concentration demanded. Waste liquid was pumped into nebulizer, and abundant HCl solution as waste liquid was discharged, while sample solution was waiting for valves being switched. At stage of enrichment: valves turned to sampling position, p_1 stopped, and p_2 ran for 90 seconds. In this process, palladium was enriched by micro-columns, and matrix as waste liquid was discharge; pure water was pumped into nebulizer in order to determine base line at the same time. At stage eluention: valves had been already turned to injection location, p_1, p_2, ran for 60 seconds alternatively. In this process, palladium was eluted from the micro-column by eluent, and pumped into nebulizer.

2. The preparation for micro-column. Micro-column was made of two conical nozzles of micro-sample injector. (Length is 75mm and inner diameters are 2mm and 4mm respectively). After PE-dithizone double membranes resin (260mg) in 80 meshes being filled into micro-column, two ends of it were blocked with filter gauze.

3. The flow rate of sample solution is a very important factor affecting enrichment efficiency. Changing rotation speed, experiments were carried out with different sampling rate. Results show that with the increasing of sampling rate, absorbance is nonlinear increasing, because absolute sample size increased too, at the same time, the retention efficiency of palladium decreased. Considering capacity of column, 7.0mL/min as sampling rate and 90 seconds as enrichment

time were chosen.

4. The choose of flow rate of rate of eluent. When the flow rate of eluent was varied over the range of 2.4-7.7mL /min. The change of peak height was not obviously. In this chapter, 4.1mL /min as flow rate of eluent was chosen in order to match the lift speed of nebulizer.

5. The choose of balance time. For guaranteeing that palladium was adsorbed efficiently in the micro-column, the acid degree of it must be adjusted to what it demanded. Waste HCl solution being discharged from micro-columns was determined by FAAS every 5 seconds. After 90 seconds, pH got to 2. Therefore, 90 seconds as balance time was chosen.

In chapter 3, the preparation of PE-dithizone double membranes resin according to what described in chapter 1 and the optimum conditions for separation and concentration of Sliver were studied. Experiments show that sliver absorbed on PE-dithizone double membranes resin was eluted by 0.5mol/Lsulforea-0.3mol/LNH_4Cl quantitatively determinated by FAAS. The recovery percent of sliver is 96.4~101.6%. Results obtained by analysis of a standard sample and some ore samples are satisfactory.

1. The synthesis of PE-dithizone double membranes resin, the determination of conditions for absorption, absorption capacity and enrichment multiple. Sliver was absorbed quantitatively with 1mol/LHCl medium and flow rate 1.5mL/min. The saturated absorption capacity of dry PE-dithizone double membranes resin is 20.2mg/g. At the recovery percent of 90%, the enrichment factor reached to 26, when 1000mL 0.5μg/mL sample solution was used as experimental solution.

2. The choose of eluent and conditions for elution. We have

compared differ thickness KSCN, eluting effect. Therefore, 0.5mol/Lsulforea-0.3mol/LNH_4Cl as eluent, 30mL as using level, 1.5 mL/min as flow rate eluent were chosen.

3. Interference studies. Under the same optimum conditions cited above and with 1-25μg of sliver, a study of effect of interfering ions was undertaken. The results are summarized:(a mass of) SO_4^{2-}；Na^+；K^+；Ca^{2+}；Mg^{2+}；NO^{3-}；Sb^{3+}（4×10^4）；Ba^{2+}（2×10^4）；La^{3+}（3×10^4）；Al^{3+}（5×10^3）；Fe^{3+}（1.5×10^4）；Cu^{2+}（1×10^4）；Pb^{2+}（1.5×10^4）；Zn^{2+}（5×10^3）；Sn^{2+}（5×10^3）；Ni^{3+}（5×10^3）；Au^{3+}（1×10^3）. The tolerance limit of ions was fixed as the maximum amount causing an error not greater than 5%

In chapter 4, the preparation of PE-dithizone double membranes resin according to what described in chapter 1 and the optimum conditions for separation and concentration of gold were studied. Experiments show that gold absorbed on PE-dithizone double membranes resin was eluted by 5%sulforea-1mol/LHCl quantitatively determination by FAAS. The recovery percent of gold is 91.5~99.7%, RSD<3.1%. Results obtained by analysis of a standard sample and some ore samples are satisfactory.

1. The synthesis of PE-dithizone double membranes resin, the determination of conditions for absorption, absorption capacity and enrichment multiple. Gold was absorbed quantitatively with 0.3mol/L HCl when 1.5mL/min as sampling flow rate was chosen. The saturated absorption capacity of dry PE-dithizone double membranes resin is 30.8mg/g. At the recovery percent of 90%, the enrichment factor reached to 23, when 1000mL, 0.5μg/mL sample solution was used as experimental solution.

2. The choose of eluent and conditions for elution. Gold was

eluted quantitatively by strong hydrogen nitrate, but resins were destructed. With increasing of acid degree of eluent, acidic sulfourea as eluent, the recovery percent increased. Therefore, 5% sulforea-1mol/L HCl as eluent, 30mLas use level, 1.5 mL/min as flow rate eluent were chosen. Under those optimum conditions, gold was recovered quantitatively.

3. Interference studies. Under the same optimum conditions cited above and with 1-25μg of gold, a study of effect of interfering ions was undertaken. The results are summarized: Ca^{2+}、Mg^{2+}（3.5mg）；Fe^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}（2.0mg）；Mn^{2+}、Cr^{3+}（1.0mg）；Pt^{4+}、Tl^{3+}（0.1mg）The tolerance limit of ions was fixed as the maximum amount causing an error not greater than 5%. Not only high level of iron in sample solution was masked by combination masking reagent (1+1) of 4% sulfosalicylate and 4% tartaric acid, also high content of platinum was extracted with PSN2.

引 言

贵金属是钌(Ruthenium)、铑(Rhodium)、钯(Palladium)、锇(Osmium)、铱(Iridium)、铂(Platinum)、银(Silver)、金(Gold)的总称[1]，其中前六个元素称为铂族元素(PGE)，我国俗称白金。贵金属元素在元素周期表中处于第五、六长周期，属 d 区元素，其物理、化学性质十分相似，尤其在周期表中上下对应的元素最为相近，如钌和锇、铑和铱、钯和铂、金和银也有一些相似之处。

贵金属在自然界中含量甚微。目前，对于地质、环境及生物等天然样品中贵金属元素的分析需要由样品分解、贵金属富集和仪器测量等步骤组成。 贵金属具有优良的抗腐蚀性、稳定的热电性、优良的感光性、高温抗氧化性和低膨胀系数及良好的催化性能，铂族金属表面具有吸附氢气的特殊性能，铂元素的某些络合物还具有抗癌活性[2]等。因此，贵金属在国防、科研、国民经济建设和人们日常生活中占有极其重要的地位，使贵金属被誉为“ 现代工业维他命 ”。随着现代科学技术的进步和人们对贵金属各种性质的认识不断加深，同时由于贵金属资源的短缺和需求的不断增大的矛盾，因而努力寻找和开发新的矿产资源以及对贵金属的二次资源的回收、利用，已经成为当今贵金属工业技术开发的对策之一[3]。正是由于这一原因，贵金属分析化学出现了蓬勃发展的势头。

我国已探明的贵金属资源少，且供需矛盾异常突出。湖南省是有色金属和稀贵金属之乡，许多厂矿企业每年都要排放大量的冶炼矿渣和尾矿砂以及废催化剂等，其中有些含有金、银、铂、钯等贵金属元素。因此，从中回收贵金属元素，无论对于我国资源的充分利用，还是对于高新材料技术的发展和在新催化剂的研制上均具有重大的经济效益和社会效益[4]。而贵金属元素的分析亦是当前分析化学中研究和应用极为活跃的热点领域之一。

贵金属元素在地壳中的平均含量很低(见表 1)，分布又极为分散。为了满足地球化学探矿、资源评价和矿床开发的需要，常常要求相应的痕量和超痕量贵金属元素的高灵敏度分析方法。在试样的前处理过程中，为了保证分析有足够的代表性和提高分析方法和检测范围，往往取大样，但这又给测定带来困难，因此必须

表 1. 贵金属在地壳中的平均含量

贵金属元素	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
平均含量(%)	1×10^{-5}	1×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-6}

在测定前对贵金属元素进行富集和分离，以除去基体或干扰元素。但是由于位于元素周期表中第Ⅷ族的铂族金属元素，彼此之间的物理、化学性质非常的相似，不仅给元素的分离、提纯带来了困难，而且给分析检测也带来了麻烦。正如 Valoo 等为纪念贵金属分析化学的国际权威 Beamish 教授所著的《贵金属的测定-选择的仪器方法》一书中所写到的“ 贵金属的测定仍然是对无机化学家的挑战，不管痕量元素的仪器分析有多好多快的进展，但对贵金属的测定仍很少有实际上的突破 ”。可见，寻找能够降低检测限、提高选择性和灵敏度的预富集分离方法尤为重要。

所有铂族金属和金在其化合物中都表现有不同的氧化态。因此，在分析中可以广泛地利用其氧化还原反应，如硫酸亚铁滴定法测定铂铱合金中的铱及高锰酸钾电流滴定法测定铂铱合金中的铂[5]等。贵金属的不同价态在离子交换树脂上的吸附能力也是不同的[6-7]。用离子交换法分离富集贵金属时，可以采用氧化剂或还原剂调整贵金属价态，实现它们的分离和精制。

所有贵金属都有具有 d 电子层结构，尤其是铂族元素，其 4d(或 5d)电子未充满，给电子给予体的电子填充提供了空轨道，可形成分子杂化轨道，故能形成稳定的配合物。金属的简单化合

物在分析上的重要性远比不上其配合物，尤其是氯配合物，它是制备多数贵金属标准溶液的主要种态，也是分析化学中常用的种态。

铂在盐酸溶液中，形成两种类型的配合物：铂（Ⅱ）生成的通式为 $M_2[PtCl_6]$的配合物及铂（Ⅱ）和铂（Ⅳ）的氯配合物。慢慢水解并形成可溶性的含水化合物或羟基化合物。用碱中和铂（Ⅱ）的氯配合物溶液时，则羟基逐渐取代氯离子。在强碱溶液中，羟基离子逐渐取代氯离子，并形成可溶的氯羟化合物。钯的氯配合物中，$H_2[PdCl_4]$和 $H_2[PdCl_6]$络酸盐最有代表性。钯（Ⅱ）的氯配合物在水溶液中易水解。铑在铂族元素的分析化学中，常遇到的是铑（Ⅲ）的氯配合物 $M_3[RhCl_6]\cdot nH2O$ 和含水五氯配合物 $M_2[RhCl_5H_2O]$，所有的盐均易溶于水中。铑（Ⅲ）的六配合物在水溶液中可转变为铑（Ⅲ）的含水五氯配合物。铱的典型氯配合物为 $M_2[IrCl_6]$及 $M_3[IrCl_6]$。盐酸浓度在 3-0.1M 的范围内，可能有 $[IrCl_6]^{2-}$和$[IrCl_4(OH)_2]^{2-}$离子存在。在 0.05M 盐酸中，只含有 $[IrCl_4(OH)_2]^{2-}$。钌在分析中最常遇到的是三价和四价钌的氯络合物 $M_2[RuCl_6]$、$M_2[RuCl_6OH]$和 $M_2[RuCl_5H_2O]$。很难得到 $M_2[RuCl_6]$型的纯净氯络全物，它们通常夹杂有钌（Ⅲ）的氯络合物和钌（Ⅳ）的含羟基盐。锇的氯配合物有以下类型：通式为 $M_3[OsCl_6]$的三价锇衍生物；通式为 $M_2[OsCl_6]$的四价锇衍生物与通式为 $M_2[OsO_2Cl_4]$的六价锇衍生物(式中 M 为一价金属)。金的简单氯化物是 $AuCl_3$。在水溶液中该物种易发生水解反应并生成一系列含羟基的氯络合物、如$[Au(OH)Cl_3]^-$、$[Au(OH_2Cl_2)]^-$、$[Au(OH)_3Cl]^-$。在 HCl 介质中，金以 $H[AuCl_4]$状态存在，酸度愈低和金浓度愈低，$H[AuCl_4]$也愈不稳定，因此 $H[AuCl_4]$需保存在浓度为 2-6mol/L 的盐酸介质中。AuCl 是 Au（Ⅰ），在盐酸介质中以$[AuCl_2]^-$存在。银的简单氯化物是 AgCl，为白色沉淀，当 Cl^-浓度过高时，易形成一系列

络离子，而使沉淀不完全，当 Cl^-浓度为 0.1-0.5mol/L 时，主要生成$[AgCl_2]^-$，当 Cl^-浓度大于 1.5mol/L 时，主要生成$[AgCl_4]^-$。

许多离子交换树脂对贵金属的氯阴配离子有很强的选择性和很高的吸附容量，同时，这些树脂对不同价态离子的吸附又有差异。贵金属配合物的这些溶液化学性质，是离子交换分离富集它们的化学基础。贵金属在地质、环境及生物样品中含量一般处于 ppb、ppt 级水平或者更低，目前很难对它们进行直接测定。样品分解、贵金属元素分离富集和仪器性能分析等步骤是目前贵金属分析所必须的。

目前用于贵金属分析的方法较多，常见的方法有火试金法[8]、溶剂萃取法[9]、萃取色谱法[10]、离子交换[11]与吸附分离法[12]、以及纸色谱[13]和薄层色谱法[14]等。其中萃取色谱法因其具有高选择性和高效性的双重优点，而在分析化学中被广泛应用。

萃取色谱法弥补了液-液萃取、离子交换分离等的不足，可用于多组分体系的定量分离，也能进行大量与微量体系间的分离。它不仅能使待测分离的痕量组分有较大的分离因子，而且有较高的绝对富集系数。因此该方法成为无机痕量分析实验室中最有效的分离富集手段之一。萃取色谱柱的柱床由支持体和固定相组成，支持体和固定相的性质对柱色谱的分离富集功能具有重要的作用，是萃取色谱的关键部分。用作支持体的种类很多，树脂是应用最多的一种。因此对被用作分离富集的固定相和支持体的树脂的研究就成了这一方法研究中的核心问题。

用树脂分离痕量金属元素，不是单纯的利用阴、阳离子交换树脂进行离子交换分离，而是通过把具有某一特征功能基团的分子连接到树脂骨架上，从而大大提高和改善树脂吸附的选择性。根据吸附机理的不同，将其分为螯合树脂[15]、浸渍树脂[16]、萃取树脂[17]、负载树脂[18-19]等。其中螯合树脂是功能高分子的一个分

支，以交联聚合物为骨架，连接有螯合基团，与溶液中的贵金属离子作用，通过离子键和配位键形成多元络合物，而在适合的条件时，又将络合的离子释放出来，不同的螯合基团对贵金属有不同的选择性[20]。用各种螯合树脂来分离富集贵金属的报道见表 2。

表 2. 以螯合树脂为固定相应用于贵金属分离富集的部分实例

分离富集对象	螯合树脂类型	文献
Au、Pt、Pd	双硫腙螯合树脂	[21]
Au、Pt、Pd	金橙 G 螯合形成树脂	[22]
Au	NK8310 螯合树脂	[23]
Au、Ag	喹啉酸酰胺螯合树脂	[24]
Au	YPA4 螯合树脂	[25]
Au、Pr、Pd、Ir	聚氯乙烯二胺大孔螯合树脂	[26]
Rh	8-羟基喹啉螯合树脂	[27]
Au、Pt、Pd	SG 螯合树脂	[28]
Au	5-溴吡啶偶氮-H 螯合树脂	[29]
Ir	亚硝基 R 盐螯合树脂	[30]
Au、Pt、Pd	茜素红 S 螯合树脂	[31]
Au、Pt、Pd	硫脲型螯合树脂	[32]
Au、Ag	聚硫醚为主链伯胺型螯合树脂	[33]
Au、Pt、Pd	含羟基（巯基）的叔胺型螯合树脂	[34]
Au	三唑螯合树脂 AMTR	[35]
Au、Pt	聚希夫碱和酰肼基团	[36]
Pd	PAR 螯合树脂	[37]
Au	大孔弱碱叔胺树脂	[38]
Au	双硫腙改性树脂	[39]

G.koster 等人[40]把螯合树脂用于分离、富集贵金属，开辟了新的领域，此后，不断有新型的螯合树脂被研制出来，尤其是八十年代

以后，这方面的研究日趋活跃。但是，由于螯合树脂合成比较困难，在实际工作中，其应用受到了一定的限制。近年来提出的螯合剂负载树脂是一种将具有特征官能团的螯合剂通过阴离子交换及分子间表面吸附负载在基体上的树脂。这种树脂具有螯合树脂的主要特征，而且制备简便，可以根据被富集元素的特点制备具有不同选择性的螯合剂负载树脂。目前采用螯合剂负载型树脂分离贵金属元素也有报道[41-42]。但螯合剂负载型树脂在稳定性及抗酸碱能力方面仍然没有更大的改善，而且负载在树脂上的螯合剂在淋洗过程中容易从树脂上流失，这就导致了螯合剂负载型树脂在应用上受到限制[43]。考虑到上述树脂在实际应用中存在的一些不足，本文在吸取这些树脂优点的基础上，将具有高选择性特征基团的有机试剂（双硫腙）掺杂到预先处理成液体状的高分子聚合物（聚乙烯）中，待成膜时，再机械负载在大孔型阴离子交换树脂上，制备成一种新型的树脂-复膜树脂。这种复膜树脂的稳定性和抗酸碱的能力大大加强，并从很大的程度上解决了螯合剂在淋洗过程中从树脂上流失的问题。在现代分离科学中具有较广泛的应用前景。

本文制备了聚乙烯（PE）-双硫腙复膜树脂，并将它作为萃取色谱柱的固定相，成功应用在贵金属元素钯、银、金的分离富集上，且获得了较高的选择性和富集倍数。

分离富集过程完成后，需要对其效果进行检测。测定贵金属元素的手段很多，亦有大量文献和报道。作者根据自己的专业方向，选择了原子光谱法来进行分析测定。

原子光谱分析法（AS）是分析化学中最常用的元素成分分析法，它主要包括原子发射光谱（AES）、原子吸收光谱法（AAS）、原子荧光光谱法（AFS）、原子质谱法（AMS）和 X-射线荧光光谱法（XRF）。其中原子吸收光谱法由于其强大的生命力，已广泛

应用于冶金、地质、化工、环境检测、医药卫生等部门，其发展速度之快是分析化学史上少有的。近年来由于不少部门对分析的灵敏度和准确度提出了更高的要求，特别是对于 10^{-9}~10^{-12}g 杂质的分析，AAS 在解决超痕量分析所遇到的一些困难方面充分显示了它的优越性[44]。

尽管 AAS 法有很多优点，但其不足之处也较明显。首先是多元素同时测定时有困难；其次是样品处理时间较长。我们知道，根据试样原子化的方式，AAS 可以分为火焰原子吸收法（FAAS）和非火焰原子吸收法，后者以石墨炉原子吸收法（GFAAS）或电热原子吸收法为主。FAAS 操作简单、分析速度快、精密度好，但原子化温度受化学火焰反应控制，对有些难以离解和原子化的元素，其分析灵敏度较低；而 GFAAS 测定的绝对灵敏度高，用量少，适合痕量分析，但分析速度较慢，单次测定时间比 FAAS 慢 5～10 倍，分析精密度较火焰差，背景及其它干扰因素多，且取样量要求很严格[45]。

随着材料科学、生物医学、环境科学等学科的发展，对痕量元素与组分的分析提出了越来越高的要求，许多分析工作者不断改进分析仪器，研究新的分析方法，推动着原子吸收光谱分析技术和仪器的发展。

近年来，原子吸收光谱法现了如下的的发展出 [46]：

1. 多元素同时测定

针对 AAS 的前一个不足，丘学婷等[47]借助于数学方法以一种元素灯测定了两种元素；G.M.Hieftjc 等[48]借助光导纤维用几个激光器同时对多个元素进行了测定；声光可调滤光片（AOTF）作为一种全电子波长选择系统在 AAS 的应用上则有着良好的发展[49]。

2. 计算机与化学计量学的应用

计算机的应用可以简化仪器结构，增强仪器功能，提高运行

可靠性，实现操作与数据处理、存取的自动化。现在中高档 AAS 都配有计算机，但主要用于控制仪器操作与进行数据处理，而很少用于分析方法的选择、分析条件的优化、复杂信号的处理、干扰的校正等。近年来兴起的化学计量学为上述这些问题的解决提供了基础。计算机与化学计量学在 AAS 中的成功应用，是研究与开发智能化吸收光谱仪器不可缺少的条件。

3. 与其它仪器联用技术的开发研究

随着生命、生物医学、环境科学等的发展，只测定痕量元素的问题已不能满足要求，还要求进一步了解痕量元素的存在价态、化学形态等。AAS 与 GC、LC，以及 IC 的联用，是分析元素化学形态、研究金属有机化合物和配位物的有效手段与方法。FIA 与 AAS 联用实现了样品溶液在线分离富集与测定，大大减少了基体效应，提高了分析的灵敏度和精密度，分析速度快。技术的开发研究，目前已取得了引人瞩目的成果，因此，它是一个很有发展潜力的研究领域。

分离和富集是改善原子吸收分析检出限的有效方法。但是，其间歇式手工操作烦琐费时，以致与快速的原子吸收分析不相匹配。此外，常常需要在超环境中操作。尽管这些方法很有效果，但在常规分析中却显得效率很低。流动注射-原子吸收法（FI-AAS）针对这种情况已经取得了明显的改善，大体消除了手工和间歇式预富集的这些通病。目前无论在分析速度，还是在试样和试剂消耗方面，在线分离富集的操作几乎可以与简单的原子吸收分析测定一样的快速和有效。试剂消耗通常可以减少到手工操作的百分之几，而且对痕量或超痕量分析实验室环境的要求也不像手工操作那样严格[50]。事实上，FI-AAS 联用技术取得了很大的发展。对于原子吸收光谱分析在线预富集系统性能的评价方法和标准（表 3），方肇伦认为可以从以下四个方面进行综合[51]：

1. 浓集倍率(enrichment factor，EF)或增敏倍率(enhancement factor，N)

2. 浓集效率(concentration efficiency，CE)，即预浓集系统在1min 内能达到的浓集倍数，如果用 f 表示采样频率（次/h)，则：浓集效率（CE）＝EF×f/60；

3. 消耗指数(consumptive index，CI)，即每浓集一倍所消耗的试样毫升数，消耗指数（CI）＝Vs/EF，其中 Vs 为获得 EF 倍浓集所消耗的试剂毫升数；

4. 相转移系数(phrase transfer factor，P)[52]，即待测组分经相转移浓集后的质量 Mc 与原有 Ms 的比值，反映待测组分在不同相间转移的程度。

表 3. 对不同预富集体系性能的判断标准：

评价项目	优	中	差
CE(EF/min)	＞50	15－50	＜15
CI（mL）	＜0.2	0.2－0.5	＞0.5
P	＞0.8	0.5－0.8	＜0.5

其中 FIA 在线预富集分离与火焰原子吸收光谱技术的联用是实现复杂样品中痕量贵金属元素全自动测定的行之有效的方法：徐淑坤[53]采用 FI 在线 XAD-8 树脂预浓集，FAAS 测矿石中金，回收率为 97~108%；郭冬发等[54]使用 FI 在线萃淋树脂浓集后，火焰法测定地质样品中 0.00xg/t 的金，采样速率达 40 次/h；林守麟等[55]用 10%HCl，MIBK 萃取富集，测定地质样品中痕量金，采样速率为 20 次/h；戚维懿等[56]将 FIA-纤维或树脂富集-高效雾化-石英缝管-高性能空心阴极灯 AAS 结合为一体，测定了矿石加工产品中的金和钯；Taylor 等[57]用载液膜预富集测氰化液中痕量金，检出限 0.05μg/ml。李良万等[58]采用自行合成的二苯脲纤维素作为富集介质，流动注射与火焰原子吸收法联用快速测定地质样品中痕量

金，测定速率为 30 次/h，灵敏度为 0.31μg/mL。周纯等[59]采用二异辛基亚砜萃淋树脂萃取，硫脲洗脱，缝管 AAS 测定选冶样品中的钯，采样速率为 40 次/h。Townshend，A.等[60]则使用了以二烷基硫代氨基甲酸盐为固定相的微型柱 FI-AAS 系统了铑及一些贱金属。徐淑坤[61]等将 Amberlite XAD-8 填充在一个体积为 220μL 的微型柱中，采用流动注射在线分离富集与火焰原子吸收技术，对矿石中微量金进行了测定。在盐酸介质中样品流速为 7.6mL/min，采样 40s，用乙醇洗脱。在 60 次/h 的分析速度下，浓集倍率为 35，方法检出限为 2μg/L，相对标准偏差为 1.4%。杨柳等[62]使用填充 TOA 树脂的微型柱，采用 FI-AAS 联用技术，对铅锌冶炼矿渣样液和光谱纯氧化镁中微量银的测定进行了研究，分析速度为 20 次/h，样品流速 8.1mL/min 时，检出限为 1.2μg/mL。

将 FI-GFAAS 应用于贵金属测定的研究则相对较少。郑永章[63]测定了氧化铅中的痕量金，特征质量为 0.06×10^{-12} g，RSD 为 2.6%。金泽祥[64]测定了地质样品中的痕量钯，采样速率为 20 次/h，特征质量为 2.6×10^{-11}g,RSD 为 4.8%。

FI-AAS 在线交换预浓集与分离技术的研究越来越活跃，所合用的固定相（树脂）从最初的 C_{18} 硅胶吸附剂[65]、离子交换树脂、浸渍树脂、萃取树脂发展到现在广泛应用的螯合树脂、螯合吸着剂以及螯合剂负载树脂等。叶映雪[66]报道了以丁二酮肟为萃取剂的萃取树脂应用于 FIA-FAAS 体系测定贱金属的方法；李春林[67]以双硫腙为螯合剂，采用 PT-C_{18} 富集柱-FIA-FAAS 体系测定了地质样品中的银。本文将首次合成的 PE-双硫腙复膜树脂填充于微型柱中，应用 FIA-FAAS 体系测定了地质样品中的钯。在采样频率为 30 次/h 的情况下，浓集倍率为 42，浓集效率为 22.0/min，消耗指数是 0.23mL。线性范围为 0~1000μg/L，检出限为 0.32μg/L。钯的含量水平为 1μg/mL 时，连续 11 次测定的相对标准偏差为

2.7%。所以，FIA 与 FAAS 的联用是进一步提高 FAAS 系统的选择性和测定灵敏度的强有力手段。

第一章　聚乙烯（PE）-双硫腙复膜树脂分离富集原子吸收法测定地质样品中的钯

本章研究了 PE-双硫腙复膜树脂的合成及其分离富集样品中钯的条件。于 pH 为 2.0 的 HCl 介质中，钯定量吸附在 PE-双硫腙复膜树脂上，用 1.67mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 溶液洗脱，火焰原子吸收光谱法测定。回收率在 94.5%~101%之间。检出限为 0.122μg/mL。可用于实际地质样品中贵金属的分离富集与测定。

第一节 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

WFX-120 原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)；

钯空心阴极灯（日本日立公司）；

磁力搅拌器（上海浦东物理光学仪器厂）；

pHS-3C 精密 pH 计（上海雷磁仪器厂）；

CS501 型超级恒温器（重庆实验设备厂）。

钯标准储备液：称取优级纯 $PdCl_2$ 0.8475g 溶于少量稀 HCl 中，再转入 500mL 容量瓶，定容，此溶液中钯浓度为 1mg/mL；

钯工作液：取钯标准储备液用蒸馏水逐级稀释到所需浓度；

717 型树脂（粒度为 0.3~1.2mm，上海化学试剂采购供应站）；

固相萃取柱：自制（利用 250mm×8mm 的酸式滴定管做成）；

实验用水为二次石英蒸馏水；

双硫腙，HCl，四氢呋喃，乙二胺，NaOH 均为分析纯。

1.2 复膜树脂和色谱柱的制备

在 100mL 烧杯中先放入 20mL 四氢呋喃，再加入 0.5g 双硫腙和 4g PE，室温下不断搅拌，慢慢加入 8g 干燥后的 717 型强碱性

大孔阴离子交换树脂。继续搅拌直到溶液表面形成一层暗红色薄膜，倒出反应物，在 50℃左右干燥，让有机溶剂挥发完全。将其捣碎分散成粒状，过 80 目筛，按常规湿法上柱转入内径 10mm，长 250mm 带夹套的层析柱中，装柱高约 80mm。装柱后，用 pH ≈2 的 HCl 溶液活化柱子，然后用二次水冲去浮色，备用。

1.3 钯的富集分离与测定

取一定量 10μg/mL 的钯标准工作液作为上柱液，以 1.5mL/min 的流速通过色谱柱，再用 15mL 二次蒸馏水清洗柱子中的残留杂质离子，弃去淋洗液。然后将吸附有钯的色谱柱置于恒温循环水浴中并恒温至 40℃，再用 12mL1.67 mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 溶液以 1.5 mL/min 流速洗脱钯，洗脱液定容至 25mL。在优化的仪器工作条件（波长：244.8nm；灯电流：10mA；狭缝宽：0.2nm；空气流量：6.5L/min；乙炔气流量：0.9L/min；燃烧器高度：10mm 下，用火焰原子吸收光谱法测定钯。

第二节 结果与讨论

2.1 树脂床高度的影响

树脂床的高度是影响钯富集和分离的重要因素。虽然柱床越高越有利于钯的定量富集，但柱子过高不利于钯的洗脱。实验结果表明，树脂床高度在 50~150mm 之间均能定量富集钯。实验中选择 80mm 柱高。

2.2 树脂粒度的影响

树脂粒度的大小与均匀度，对树脂的吸附效果有一定的影响，本实验将 40-60 目，60-80 目，80-100 目，100-120 目和未经捣碎的共五种不同粒度的树脂分别装柱，取一定量 10μg/mL 的钯标准工作液通过色谱柱，过柱流速为 1.5mL/min，用 pH 约为 2 的盐酸溶液洗涤柱子，将流出液浓缩、定容，测定溶液中钯的含量，见

表 1。选择树脂粒度为 80 目。

表 1.不同粒度的树脂对钯吸附率的影响

Table 1. Effect of size of double membranes resin

粒度（目）	加入钯量（μg ）	树脂吸附钯量（μg ）	树脂的吸附率（%）
40~60	100	97.4	97.4
60~80	100	100	100
80~100	100	100	100
100~120	100	100	100
未捣碎	100	80	80

2.3 聚乙烯-双硫腙复膜树脂的红外光谱图

为了确定聚乙烯、双硫腙在树脂上的附着情况，以及钯螯合物的键合形式，分别对聚乙烯-双硫腙复膜树脂、以及吸附钯的聚乙烯-双硫腙复膜树脂进行了红外光谱的分析，见图 1、图 2。

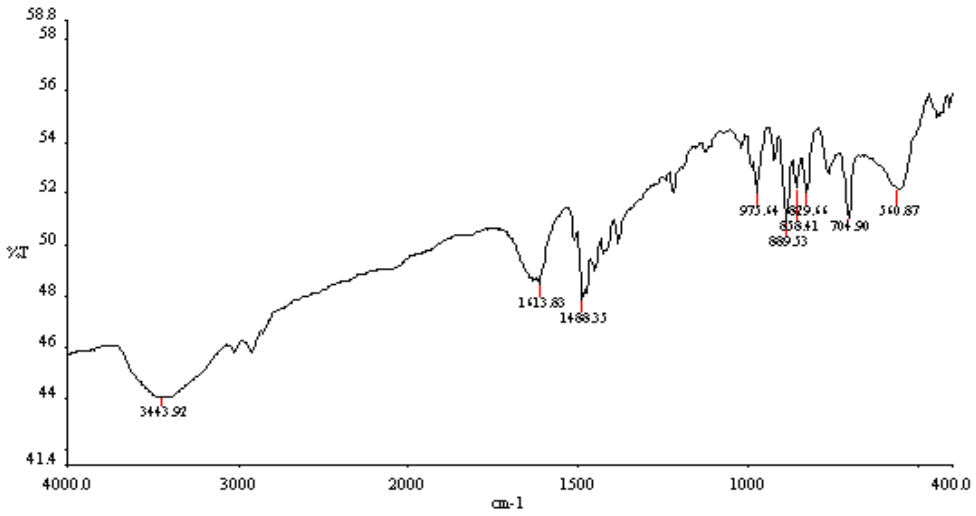


图 1. 复膜树脂红外光谱图

Fig 1. IR of double membranes resin

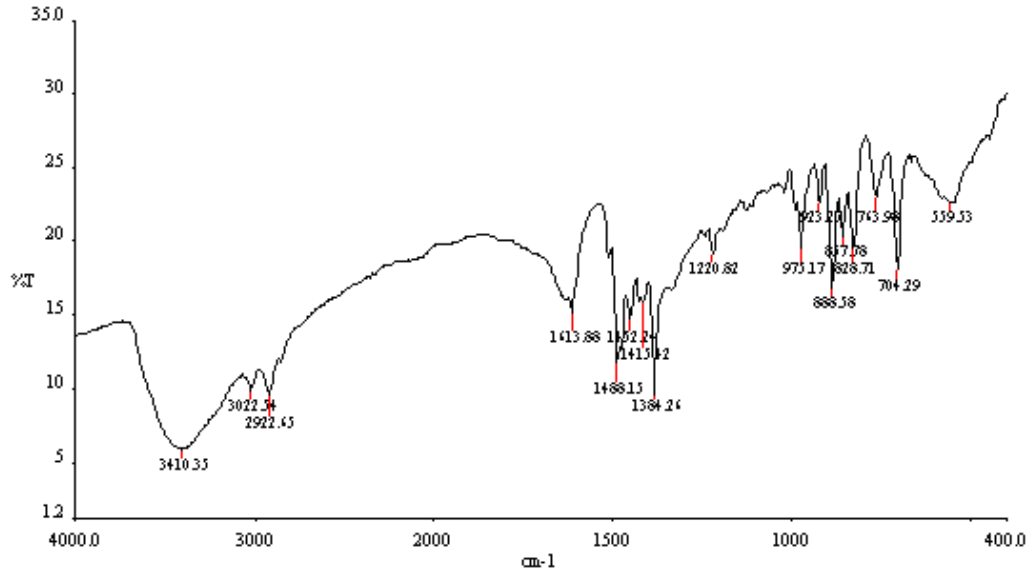


图 2. 吸附了钯的复膜树脂红外光谱图

Fig 2. IR of resin adsorbed with palladium

结果表明：吸附钯后在 1382cm^{-1} C-H 弯曲及变形振动使峰发生明显增强，说明贵金属元素钯在酸性溶液中生成稳定的络合物富集在树脂上；从富集前后的红外光谱图上发现，一些峰的峰形和大小有一定的变化，可能聚乙烯、双硫腙也同时参与了富集作用。

2.4 上柱液流速的影响

收集上柱液在不同流速下的流出液进行测定，结果见图 4。考虑到钯的有效吸附和缩短实验周期，实验结果表明，选择上柱液流速为 1.5mL/min 可获得较好结果。

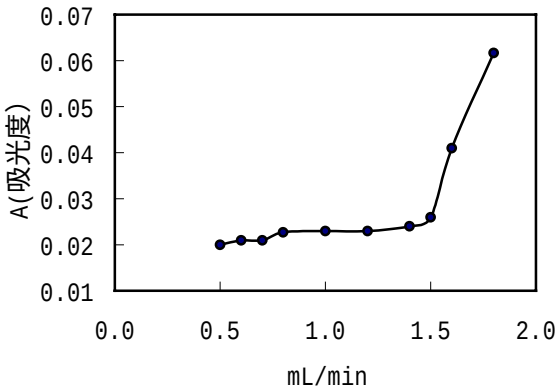


图 4. 上柱液流速的影响

Fig 4.Effect of flow rate ratio

2.5 上柱液酸度的选择

在 pH=1~6 之间，钯在 HCl 或 H_2SO_4 体系中均与钯形成稳定的络合物[68]，保留在色层柱上。故可以利用相类似的上柱体系和酸度。实验中各取 10mL 不同 pH 值的上柱液通过已用相应酸度的 HCl 溶液活化好的色谱柱，然后均用 1.67mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 溶液洗脱钯，火焰原子吸收法测定。见图 5。实验结果表明，上柱液 pH 值在 2.0 左右时，方法有最大的吸光度。

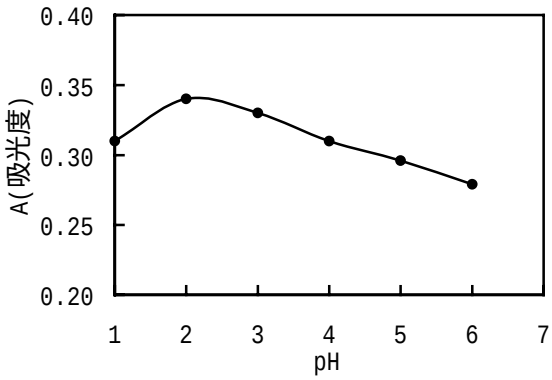


图 5.酸度对吸附的影响
Fig 5.Effect of PH value on absorption

2.6 洗脱液的选择

分别比较了不同浓度 KSCN，乙二胺-酸性硫脲，硫脲-NaOH，乙二胺-NaOH 的洗脱效果。其中乙二胺-NaOH 有较佳效果，吸光度值最大。但 NaOH 浓度较大时，燃烧器易结垢，影响测定。在不降低洗脱效果的情况下，选择 1.67mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 溶液作洗脱液。

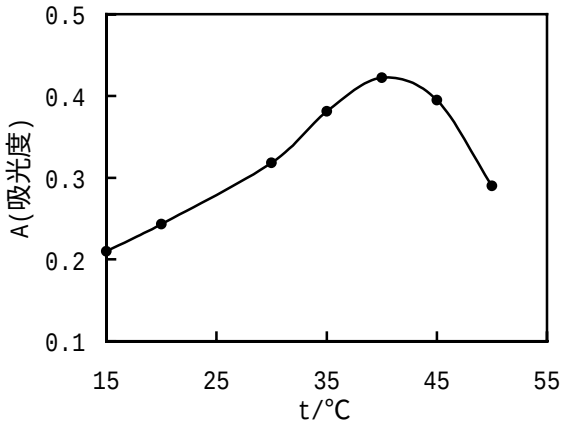


图 6. 洗脱液温度的影响
Fig 6.Effect of temperature of elution

2.7 洗脱液温度的选择

从动力学角度来看，升温有利于钯的解吸。但温度太高时，可观察到复膜树脂褪色，复膜树脂受到影响，洗脱效果开始变差。

故实验中将色谱柱恒温于 40℃，并将洗脱液加热到 40℃进行淋洗。见图 6。本文选择洗脱液温度为 40℃。

2.8 洗脱液流速的影响

洗脱液流速是影响钯回收效率的重要因素，较快的流速虽能缩短分析时间，但洗脱曲线展宽，洗脱效果变差。实验结果表明，选用 1.5mL/min 的洗脱液流速洗脱曲线峰形较好，且能定量回收钯。

2.9 固定相的饱和吸附容量及富集倍数

按动态法实验[69]，用 20 μg/mL 钯标准溶液连续上柱，直到流出液浓度不再变化，再用 pH 为 2.0 左右的 HCl 溶液清洗柱子，直到流出液中的钯在检测限以下。然后，将柱上的钯完全洗脱，测得固定相的饱和吸附容量为 52.6mg/g。对于浓度为 0.5μg/mL 的钯溶液 1000mL 通过富集柱洗脱分离，在回收率 90%的情况下，钯的富集倍数可以达到 42 倍。

2.10 方法分析性能

在优化的实验条件下，以不同浓度的标准溶液上柱，洗脱，测定。结果表明，溶液中钯的含量在 0~25μg/mL 之间时有良好的线性关系，其线性回归方程为 A=0.0054C（μg/mL）-0.003，相关系数 r=0.9995，富集后的检出限为 0.122（μg/mL）。对于 10 μg/mL 的上柱液，实验中吸附柱使用 30 余次，回收率未发生明显变化，表明其有较长的使用寿命。

2.11 干扰实验

对于 1.0 μg/mL 钯，在±5%的误差内，下列含量（μg/mL）的离子不干扰测定：大量 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、Na^+、K^+；Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ba^{2+}（2×10^4）；Zn^{2+}（2×10^3）；Pb^{2+}、Fe^{3+}、Sb^{3+}、Cu^{2+}（10^4）；Al^{3+}、Sn^{2+}、Ni^{2+}（5×10^3）；Ag^+（2×10^3）；Pt^{2+}（5×10^2）；La^{3+}、Au^{3+}（10^2）。

第三节　试样分析

将尾矿砂粉碎，研磨，过 200μm 分样筛，烘干至恒重。称取适量样品于四氟乙烯塑料烧杯中，先用少量水湿润，再加 10mL HF 和不同含量的钯标准溶液，在 60~80℃的水浴中消解 6h 后加入 15mL 新制王水，加热至近干，用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液溶解，转入 100mL 容量瓶中，定容，进行样品分析和加标回收实验，结果如表 2 所示。

表 2.钯的回收结果实验

Table 2. Results of recovery for palladium

样品编号	加入钯量（μg/mL）	实际测得量（μg/mL）	回收量（μg/mL）	回收率（%）
1	0.00	2.32	—	—
2	2.00	4.21	1.89	94.5
3	5.00	7.36	5.04	100.8
4	10.00	12.2	9.88	98.8

第二章　流动注射在线聚乙烯（PE）-双硫腙复膜树脂分离富集火焰原子吸收法测定钯

本文中利用自行制备的 PE-双硫腙复膜树脂作为固定相填充到自制的微型柱中，采用流动注射在线分离富集与火焰原子吸收法联用技术，对微量钯的测定进行了研究。钯作为催化剂中常使用的一种贵金属，且一般含量甚少，测定前通常要用到各种分离富集手段，如何将分离富集与现有分析方法结合以实现钯的准确、简便、快速测定，是分析工作者的一个重要研究任务[70-71]。流动注射作为一种样品预处理技术与火焰原子吸收法联用很好地解决了这一问题[72-73]。在 pH 为 2 的盐酸介质中以 7.0mL/min 的速率采样 90s，再用 1.67mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 洗脱，在采样频率 30 次/h 下，浓集倍率为 42 倍，消耗指数是 0.24mL，线性范围为 0~1000μg/L，检出限为 0.32μg/L，其相对标准偏差小于 2.7%，回收率在 93.2~103%之间。

第一节 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Hitachi Zeeman 180-70 型原子吸收分光光度计（日本日立公司）；

Hitachi 56I 型台式双笔记录仪（日本日立公司）；

测定波长 244.8nm，灯电流 10mA，狭缝宽 0.4nm，燃烧器高度 7.5mm，乙炔流量 1.45L/min，空气流量 9.4 L/min；

LZ-2000 型流动注射仪（沈阳肇发自动分析研究所），由 Tygon 泵管及 0.7mm 内径的 PTFE 管组成流路；

磁力搅拌器（上海浦东物理光学仪器厂）；

pHS-3C 精密 pH 计（上海雷磁仪器厂）；

717 型树脂(上海化学试剂采购供应站)；

PE-双硫腙复膜树脂的制备：在 100mL 烧杯中先放入 20mL 四氢呋喃，再加入 0.5g 双硫腙和 4g PE，室温下不断搅拌，慢慢加入 8g 干燥后的 717 型强碱性大孔阴离子交换树脂。继续搅拌直到溶液表面形成一层暗红色薄膜，倒出反应物，在 50℃左右干燥让有机溶剂挥发完全。将其捣碎，过 80 目筛，备用。

微型柱用两只微量取样器的锥形吸嘴粘结而成（长 75 mm，两端内径分别为 2 mm 和 4 mm）。填充过 80 目筛后的 PE-双硫腙复膜树脂 260mg，两端用丝质滤布封填。

钯标准储备液：称取优级纯 $PdCl_2$ 0.8475 g 溶于少量稀盐酸中，再转入 500mL 容量瓶，定容。此溶液每毫升含钯 1mg。

钯工作液：取钯标准储备液用二次蒸馏水逐级稀释到所需浓度。

其它试剂均为分析纯，实验用水为二次石英蒸馏水。

1.2 实验方法

基于 LZ-2000 型流动注射仪的 8 通道多功能注入阀，将流动

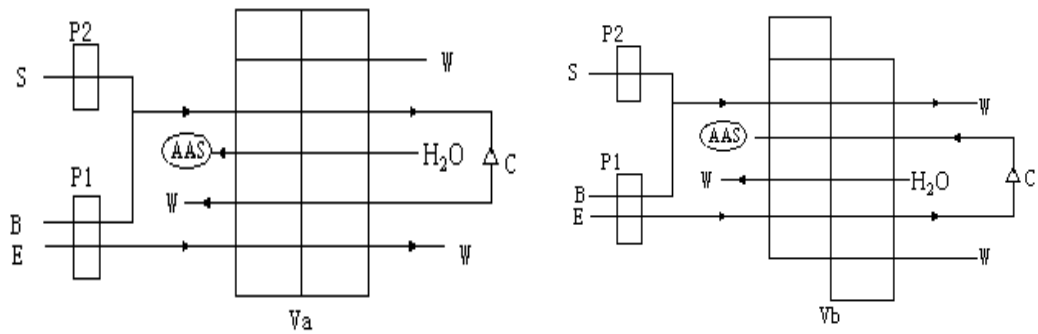


图 1.流动注射-火焰原子吸收光度法分析流路系统

Fig 1. Manifold of flow injection system with FAAS detection

P1、P2：蠕动泵；Va、Vb：阀；S：样品溶液；B：平衡溶液；E：洗脱液；W：废液；C：微型柱；AAS：原子吸收光谱法

P1、P2：peristaltic pump；Va、Vb：Flow、Injection；S：sample；B：balance liquid；E：elution；W：waste solution；C：micro-volume；AAS：atomic absorption spetrometry；

注射在线分离富集装置组成如图 1 所示流路。操作步骤分为平衡、富集和洗脱三个部分。在平衡微型柱阶段：阀位转为注入位，P_1、P_2 依次运转 60s，以 pH 值为 2 的盐酸溶液作为平衡液清洗和平衡微型柱，使微型柱达到富集时所需要的最佳酸度，清洗后的废液进入雾化器。此时样品溶液等待阀位的切换，多余溶液作为废液排出。富集阶段：阀位转到采样位，P_1 停止，P_2 运转 90S，微型柱富集贵金属钯，基体作为废液排出，同时纯水被吸入雾化器中以确定基线。洗脱阶段：此时阀位自动转为注入位，P_1、P_2 依次运转 60s，1.67mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 溶液为洗脱剂，将钯从微型柱上洗脱。并送入 FAAS 中的雾化器中进行测定。

表 1.在线预浓集程序

Table 1. Process of on-line preconcentration

程序 步骤	时间 S	泵的状态 P_1 P_2	输送 介质	流速 mL/min	功能	阀位
1 2	60s 60s	Go Stop Stop Go	盐酸溶液	4.1	平衡微型柱中的酸度	Injection
3	90s	Stop Go	试样	7.0	欲浓集试样溶液	Flow
4 5	60s 60s	Go Stop Stop Go	洗脱液	4.1	洗脱微型柱上的试样并测定	Injection

第二节 结果与讨论

2.1 酸度对树脂吸附钯的影响

采用不同 pH 值的盐酸溶液配置成含 1μg/mL 钯的标准溶液，在采样速率为 7.0mL/min，洗脱流速为 4.1mL/min 时记录峰高。根据实验结果（图 2），选用 pH 值为 2 的盐酸溶液作试样介质。

2.2 采样速率的选择

样品溶液流量是影响富集效果的重要因素。改变 P_2 的转速，

在不同的采样速率下进行实验，吸光度变化见图 3 所示。结果表

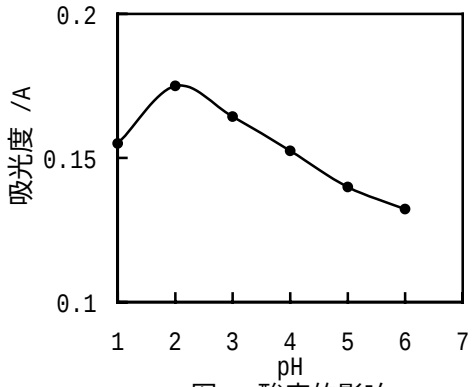


图 2.酸度的影响

Fig 2.Effect of pH on absorption

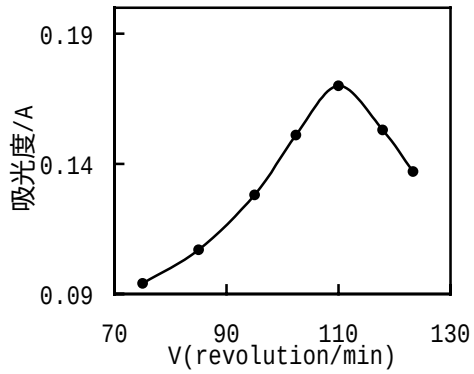


图 3.采样速率的影响

Fig 3.Effect of sampling rate

明随采样速率的增加，吸光度非线性关系的增加。这是由于采样速率增大，单位时间内绝对进样量大，而钯在微柱上的保留效率会降低。考虑到微柱容量选用 7.0mL/min。90s 作为富集时间。

2.3 洗脱剂及其浓度的选择

在进样体积，采样速率都相同的条件下，分别比较了不同浓度的 NH_4Cl，硫脲，HCl-硫脲，乙二胺-硫脲，硫脲-氢氧化钠，氢氧化钠-乙二胺作洗脱剂，测定钯的吸光度。其中氢氧化钠-乙二胺作为洗脱液时，吸光度值最大，且随氢氧化钠的浓度的增大而增大。但氢氧化钠浓度较大时，燃烧器易结垢，影响测定。在不降低洗脱效果的情况下，选择 1.67mol/L 乙二胺-0.5mol/L NaOH 溶液作为洗脱剂。

2.4 洗脱速率的选择

洗脱液流速在 2.4~7.7mL/min 范围内变化时，峰高变化较小。依据文献[74]，本文选择与雾化器的样品提升速度基本匹配的 4.1mL/min 作为洗脱速率。

2.5 微型柱树脂填充量和使用寿命

较大的填充量可获得更大的吸附容量，避免穿透，故选用

260mg 最大装填量。

视样品的复杂情况，微型柱一般可使用 100 余次。

2.6 干扰实验

对于 1.0 μg/mL 钯，在±5%的相对误差内，下列含量（μg/mL）的共存离子不干扰测定：大量存在的 Cl^-、SO_4^{2-}、NO^{3-}、Na^+、K^+；Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ba^{2+}（2×10^4）；Pb^{2+}、Fe^{3+}、Sb^{3+}、Cu^{2+}（10^4）；Al^{3+}、Sn^{2+}、Ni^{2+}（5×10^3）；Zn^{2+}、Ag^+（2×10^3）；Pt^{2+}（5×10^2）；La^{3+}、Au^{3+}（10^2）；

2.7 流动注射在线分离富集系统的特征参数

配置含量分别为 0.25，0.5，0.75，1.0，1.25 和 1.5μg/mL 钯的标准工作液，绘制工作曲线。在选定的最佳实验条件下，该体系的特征性能如表 2 所示。

表 2.流动注射在线预浓集火焰原子吸收系统特征参数

Table 2. Characteristic parameter of on-line concentration and separation FAAS system

特征参数	数值
线性范围	0~1500μg/L
浓集效率	21.0/min
回归方程	Y=0.0022C+0.0013(r=0.9982)
消耗指数	0.24mL
采样频率	30/h
检出限	0.32μg/L
浓集倍率	42
相对标准偏差（1.0μg/mLPd，n=11）	2.7%

第三节 样品分析

称取已碾碎的工业废钯催化剂粉末 2.000g 于石英烧杯中，用少量水润湿后加入 20mL 浓 HNO_3，在电热板上加热至完全分解后，再补加 10 mL 浓 HNO_3，加热浓缩至最佳体积。用二次石英水转入容量瓶中，配成上柱液。取此试液一定体积进行加标回收实验，结果如表 3 所示。

表 3.加标回收率实验

Table 3. Results of sample analysis and recovery experiment

样品编号	加入钯量（μg/mL）	实际测得量（μg/mL）	回收量（μg/mL）	回收率（%）
1	0.00	0.42	—	—
2	0.25	0.66	0.24	96.0
3	0.50	0.89	0.47	94.0
4	0.75	1.16	0.74	98.7
5	1.00	1.45	1.03	103.0

第三章　聚乙烯（PE）-双硫腙复膜树脂分离富集原子吸收法测定地质样品中的银

研究了 PE-双硫腙复膜树脂的合成及其分离富集样品中痕量银的条件。于 1mol/L 的 HCl 介质中，银定量吸附在 PE-双硫腙复膜树脂上，用 0.5mol/L 硫脲-0.3mol/LNH_4Cl 溶液洗脱，火焰原子吸收光谱法测定。回收率在 96.4%~101.6%之间。可用于实际地质样品中贵金属的分离富集与测定。

第一节　实验部分

1.1 仪器和试剂

WFX-120 原子吸收分光光度计（北京）；

银空心阴极灯（日立）；

磁力搅拌器（上海）；

pHS-3C 精密 pH 计（上海）；

CS501 型超级恒温器（重庆）；

仪器测定条件：波长 328.1nm，光谱通带 0.2nm，灯电流 8mA，燃烧器高度 7mm，空气流量 8.0L/min，乙炔流量 1.2 L/min；

银标准溶液：用 1 mg/mL 银标准储备液用二次蒸馏水逐级稀释到所需浓度；

717 型树脂（粒度为 0.3~1.2mm，上海化学试剂采购供应站）；

双硫腙，HCl，四氢呋喃，乙二胺，NH_4Cl 均为分析纯；

实验用水为二次石英蒸馏水。

1.2 复膜树脂和色谱柱的制备

在 100mL 烧杯中先放入 20mL 四氢呋喃，再加入 0.5g 双硫腙和 4gPE，室温下不断搅拌，慢慢加入 8g 干燥后的 717 型强碱性大孔阴离子交换树脂。继续搅拌直到溶液表面形成一层暗红色薄膜，倒出反应物，在 50℃左右干燥，让有机溶剂挥发完全。将其捣碎分散成粒状，按常规湿法上柱转入内径 10mm，长 250mm 带夹套的层析柱中，装柱高约 80mm。装柱后，用 pH 值为 2.0 的 HCl 溶液活化柱子，然后用二次蒸馏水冲去浮色，备用。

1.3 实验方法

实验时,将色谱柱用恒温循环水恒温至 40℃，然后用银标准溶液配成一定量的上柱液（条件实验采用 50mL 中含银 200μg 的上柱液，上柱液中银为 $AgCl_2^-$ 形式），以 1.0~1.5mL/min 的流速通过已用相同浓度 HCl 平衡好的色谱柱，再用 30mL 0.1mol/L HCl 洗去残留杂质离子，弃去淋洗液，用 0.5mol/L 硫脲-0.3mol/L NH_4Cl 溶液以 1.5mL/min 洗脱银，每 5mL 收集一次，共收集 50mL 洗脱液，在仪器最佳工作条件下对洗脱液中的银进行测定。

第二节　结果与讨论

2.1 树脂床高度的影响

树脂床的高度是影响银富集和分离的重要因素。虽然柱床越高越有利于银的定量富集，但柱子过高不利于银的洗脱与干扰离子的消除。实验表明，树脂床高度在 50~150mm 之间均能定量富集银。实验中选择 80mm 柱高。

2.2 聚乙烯-双硫腙复膜树脂的红外光谱图

为了确定银在复膜树脂上的吸附情况，对 PE-双硫腙复膜树脂以及吸附银的复膜树脂进行了红外光谱的分析见图 1、图 2。结果表明：吸附金后在 1382cm^{-1} C-H 弯曲及变形振动使峰发生明显

增强，说明贵金属元素银在酸性溶液中能与聚乙烯中的双硫腙发生络合反应，生成稳定的络合物富集在树脂上；从富集前后的红外光谱图上发现，一些峰的峰形和大小有一定的变化，说明聚乙烯也同时参与了富集作用。

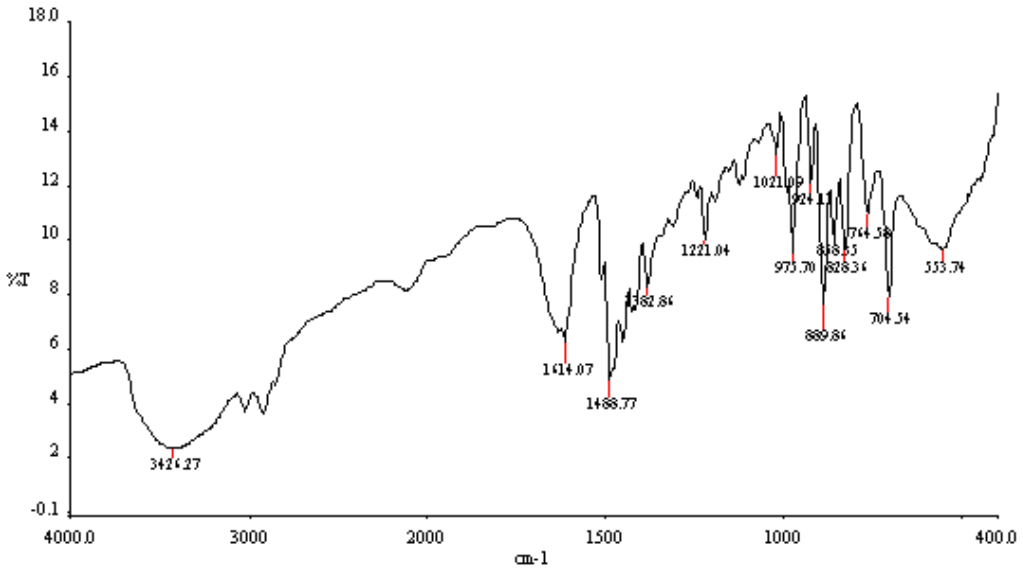


图 1. 复膜树脂红外光谱图

Fig 1. IR of double membranes resin

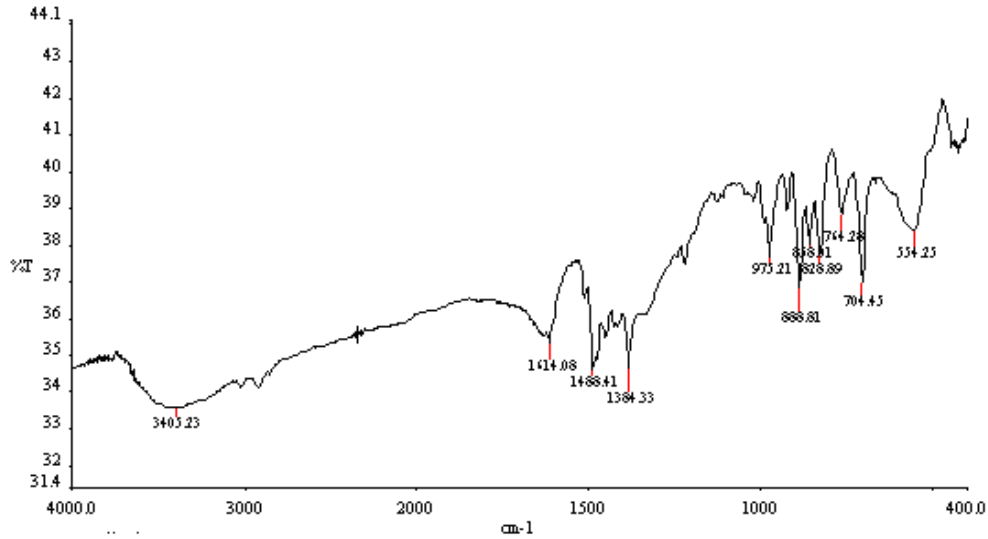


图 2. 吸附了银的复膜树脂红外光谱图

Fig 2. IR of resin adsorbed with sliver

2.3 上柱液流速的影响

收集上柱液在不同流速下的流出液进行测定，实验发现流速在 0.5~5mL/min 内均能完全吸收，考虑到银的有效吸附和缩短实验周期，实验结果表明，选择上柱液流速为 1.5mL/min 可获得较好结果。

2.4 盐酸浓度对银上柱吸附的影响

Ag 是以 $AgCl_2^-$形式的络阴离子被 PE 复膜树脂吸附的，因此适当的盐酸介质可保证 $AgCl_2^-$在柱上定量吸附，防止产生 AgCl 沉淀，参照文献[75]使用 1mol/L 的盐酸上柱。

2.5 洗脱液的选择

分别比较了不同浓度 KSCN，乙二胺-酸性硫脲，硫脲，硫脲-NH_4Cl 的洗脱效果。其中 0.5mol/L 硫脲

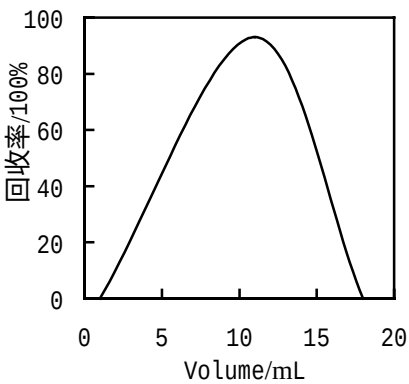


图3.洗脱曲线

Fig 3.Desorption curve

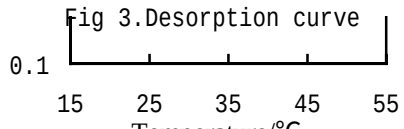


图4.洗脱液温度的影响

Fig 4.Effect of temperature of elution

-0.30mol/LNH_4Cl 有较佳效果。解脱曲线如图３。

2.6 洗脱液温度的选择

从动力学角度来看，升温有利于银的解吸。但温度在 50℃以上时，洗脱效果开始变差。本文选择洗脱液温度为 40℃，见图４。

2.7 洗脱液流速的影响

洗脱液流速是影响银回收效率的重要因素，较快的流速虽能缩短分析时间，但洗脱曲线展宽，洗脱效果变差。实验结果表明，选用 1.5mL/min 的洗脱液流速能定量回收银，且洗脱峰形较好。

2.8 固定相的饱和吸附容量及富集倍数

按动态法实验，用 20 μg/mL 银标准溶液连续上柱，直到流出液中银含量不再变化，再用 0.1mol/LHCl 溶液清洗柱子，直到流出液中的银的浓度在检测限以下。然后，将柱上的银完全洗脱，测得固定相的饱和吸附容量为 20.2mg/g。对于浓度低至为 0.5μg/mL 的银溶液 1000mL 通过富集柱洗脱分离，在回收率 90% 的情况下，银的富集倍数为 26 倍。

2.9 干扰实验

实验研究了样品中主要干扰离子的影响情况。对于每毫升含 1~25μg 银的上柱液，在±5%的误差范围内下列含量的离子不影响测定：大量的 SO_4^{2-}；Na^+；K^+；Ca^{2+}；Mg^{2+}；NO^{3-}；Sb^{3+}（4×10^4）；Ba^{2+}（2×10^4）；La^{3+}（3×10^4）；Al^{3+}（5×10^3）；Fe^{3+}（1.5×10^4）；Cu^{2+}（1×10^4）；Pb^{2+}（1.5×10^4）；Zn^{2+}（5×10^3）；Sn^{2+}（5×10^3）；Ni^{3+}（5×10^3）；Au^{3+}（1×10^3）。

第三节 试样分析

称取预先干燥好的铅锌冶炼渣样（过 200μm 分样筛）约 2.000g 于 100mL 小烧杯中，用少量水润湿后加入 30mL 王水，在电热板上加热至近干，取下冷却后用少量（1+1）HCl 溶解残渣，并用（1+5）HCl 定容至 50 mL。按实验方法同时作试剂空白和加标回收实验。实验结果如表 1 所示。

表 1.银的加标回收实验

Table 1. Results of recovery for silver

样品编号	加入银量（μg/mL）	实际测得量（μg/mL）	回收量（μg/mL）	回收率（%）
1	0.0	26.50	—	—
2	20	45.78	19.28	96.4
3	50	75.85	49.35	98.7
4	100	128.1	101.6	101.6

第四章　聚乙烯（PE）-双硫腙复膜树脂分离富集原子吸收法测定地质样品中的金

研究了 PE-双硫腙复膜树脂的合成及其分离富集样品中痕量金的条件。于 0.30mol/L HCl 的介质中，金定量吸附在 PE-双硫腙复膜树脂上，用 5%硫脲-1mol/LHCl 溶液洗脱，火焰原子吸收光谱法测定。回收率在 91.5%~99.7%之间。可用于实际地质样品中贵金属的分离富集与测定。目前利用螯合剂来富集、分离痕量元素是分析化学中重要的研究方向之一。对于地质样品中痕量贵金属的富集分离更为如此。有关分离富集金的树脂较多[76-77]，以双硫腙为螯合剂的螯合树脂也有报道，但本章所用包夹有双硫腙的 PE 膜粘附在 717 强碱性阴离子交换树脂上做成的复膜树脂尚未见报道。该树脂在一定程度上克服了一般螯合树脂中吸附剂容易流失的缺点，使用寿命长。与其它螯合树脂相比，具有交换容量大，交换速率高，选择性好等优点，还具备合成方法简单，成本低，易于普及应用等特点。可用于实际样品中贵金属的测定。

第一节　实验部分

1.1 仪器和试剂

WFX-120 原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)；

金空心阴极灯（日本日立公司）；

磁力搅拌器（上海浦东物理光学仪器厂）；

pHS-3C 精密 pH 计（上海雷磁仪器厂）；

CS501 型超级恒温器（重庆实验设备厂）；

金标准储备液（100μg/mL）：将 0.1000g 高纯金溶解于 40mL 王水中，水浴蒸发至近干。冷却后加入 20mL 浓度为 6mol/LHCl

溶解，用 1.0mol/LHCl 转入 1000mL 容量瓶，定容后储存于棕色玻璃瓶中此溶液每毫升含金１.０毫克；

金工作液：取金标准储备液用二次蒸馏水逐级稀释到所需浓度；

717 型树脂（粒度为 0.3~1.2mm，上海化学试剂采购供应站）；

双硫腙，HCl，四氢呋喃，乙二胺，NaOH 均为分析纯；

实验用水为二次石英蒸馏水。

1.2 复膜树脂和色谱柱的制备

在 100mL 烧杯中先放入 20mL 四氢呋喃，再加入 0.5g 双硫腙和 4gPE，室温下不断搅拌，慢慢加入 8g 干燥后的 717 型强碱性大孔阴离子交换树脂。继续搅拌直到溶液表面形成一层暗红色薄膜，倒出反应物，在 50℃左右干燥，让有机溶剂挥发完全。将其捣碎分散成粒状，按常规湿法上柱转入内径 10mm，长 250mm 带夹套的层析柱中，装柱高约 80mm。装柱后，用 0.30mol/L HCl 溶液活化柱子，然后用二次水冲去浮色，备用。

1.3 仪器的工作条件

实验选择仪器的最佳工作条件：检测波长 242.8nm；灯电流 10mA；狭缝宽 0.2nm；空气流量 7.0L/min；乙炔气流量 1.0L/min；燃烧器高度 10mm。

1.4 实验方法

实验时,将金标准溶液在 0.30mol/L HCl 介质条件下上柱，控温 40℃，流速为 1.5mL/min，以二次石英蒸馏水洗涤，用 5%硫脲-1mol/LHCl 溶液洗脱，控温 40℃，流速为 1.5mL/min，用 10mL 比色管承接，二次水稀释至刻度、摇匀。在仪器最佳工作条件下对洗脱液中的金进行测定。

第二节 结果与讨论

2.1 聚乙烯-双硫腙复膜树脂的红外光谱图

为了确定金在复膜树脂上的附着情况，对 PE -双硫腙复膜树脂以及吸附金的复膜树脂进行了红外光谱的分析图 1、图 2。结果

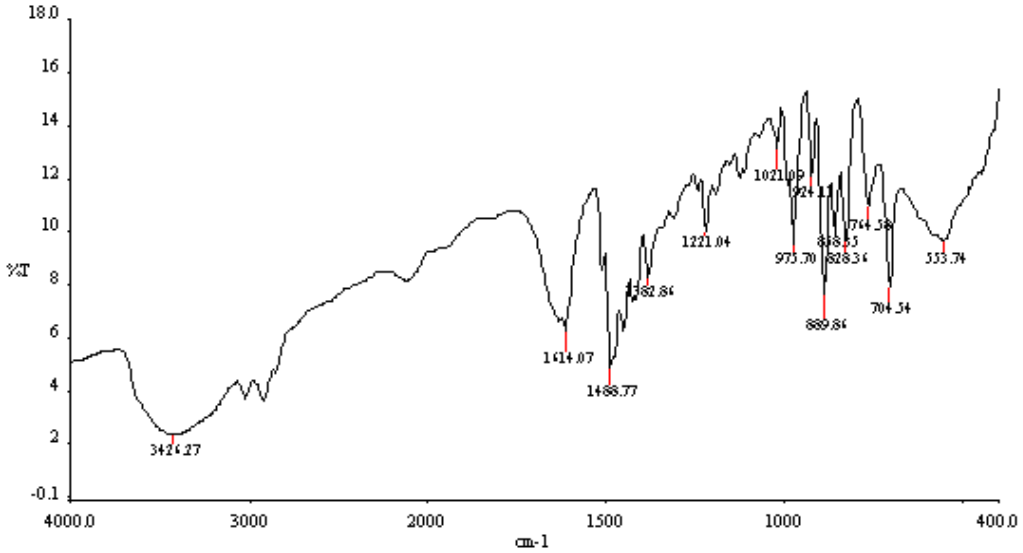


图 1.复膜树脂红外光谱图

Fig 1. IR of double membranes resin

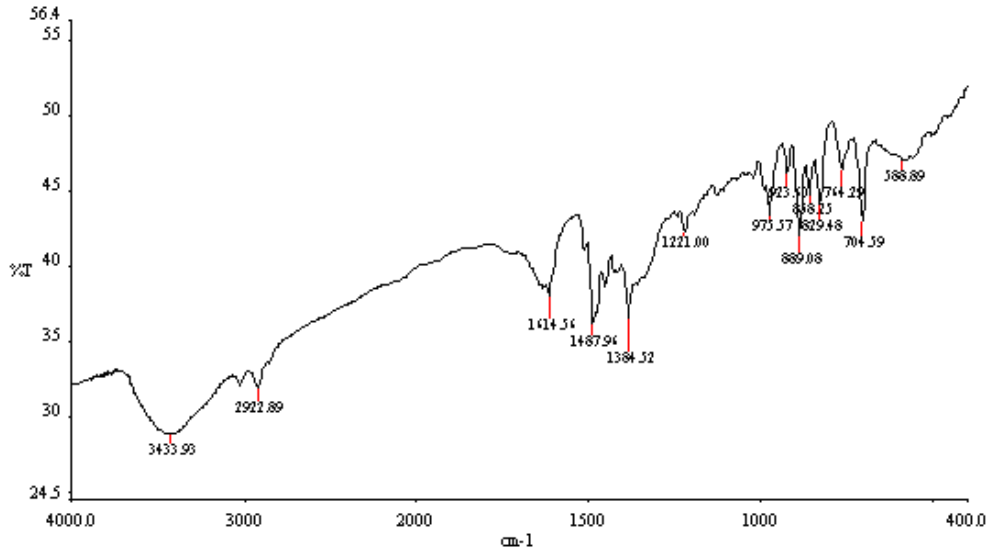


图 2．吸附了金的复膜树脂红外光谱图

Fig 2. IR of resin adsorbed with gold

表明：吸附金后在 1382cm^{-1} C-H 弯曲及变形振动使峰发生明显增强，说明贵金属元素金在酸性溶液中能生成稳定的络合物富集在树脂上；从富集前后的红外光谱图上发现，一些峰的峰形和大小有一定的变化，说明聚乙烯也同时参与了富集作用。

2.2 树脂床高度以及吸附时间的影响

树脂床的高度是影响金富集和分离的重要因素。虽然柱床越高越有利于金的定量富集，但柱子过高不利于金的洗脱与干扰离子的消除。实验表明，树脂床高度在 50~150mm 之间均能定量富集金。实验中选择 80mm 柱高。在 0.30mol/L HCl 介质中，PE 复膜树脂对金的吸附率随着时间的延长而增大，50min 时接近完全吸附。

2.3 上柱液流速以及酸度的影响

收集上柱液在不同流速下的流出液进行测定，实验发现流速在0.5~5mL/min 内均能完全吸收，考虑到金的有效吸附和缩短实验周期，实验结果表明，选择上柱液流速为 1.5mL/min 可获得较好结果。实验中各取 10mL 不同 pH 值的上柱液通过已用相应酸度的 HCl 溶液活化好的色谱柱，然后均用 5%硫脲-1mol/L HCl 溶液洗脱金，火焰原子吸收法测定。见图 3。实验结果表明，上柱液 0.30mol/L HCl 左右时，方法有最大的吸光度。

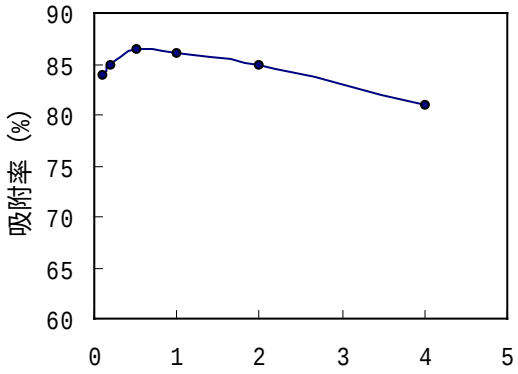


图 3.酸度的影响

Fig 3.Effect of HCl concentration

2.4 洗脱液的选择

分别比较了不同浓度 KSCN，乙二胺-酸性硫脲，硫脲，硫脲-盐酸的洗脱效果。其中 5%硫脲-1mol/L HCl 有较佳效果。

2.5 洗脱液温度的选择

从动力学角度来看，升温有利于金的解吸。但温度在 50℃以上时，洗脱效果开始变差。见图 4。本文选择洗脱液温度为 40℃。

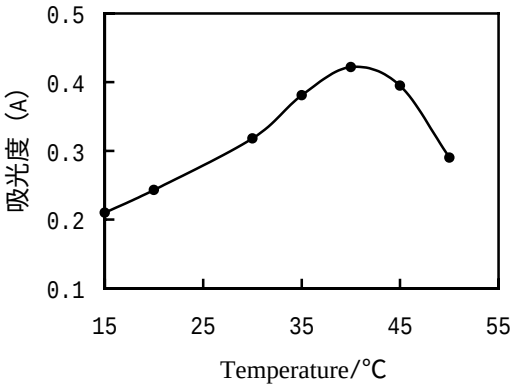


图 4. 洗脱液温度的影响

Fig 4.Effect of temperature of elution

2.6 洗脱液流速的影响

洗脱液流速是影响金富集效率的重要因素，较快的流速虽能

缩短分析时间，但洗脱曲线展宽，富集效果变差。实验结果表明，选用 1.5mL/min 的洗脱液流速能定量回收金，且洗脱峰形较好。

2.7 固定相的饱和吸附容量及富集倍数

按动态法实验，用 20 μg/mL 金标溶液连续上柱，直到流出液浓度不再变化，再用二次石英蒸馏水清洗柱子，直到流出液中的金在检测限以下。然后，将柱上的金完全洗脱，测得固定相的饱和吸附容量为 30.8mg/g。对于浓度为 0.5μg/mL 的金溶液 1000mL 通过富集柱洗脱分离，在回收率 90%的情况下，金的富集倍数为 23 倍。

2.8 干扰实验[78]

实验研究了样品中主要干扰离子的影响情况。对于每毫升含 1~25μg 金的上柱液，在±5%的误差范围内下列含量的离子不影响测定：Ca^{2+}、Mg^{2+}（3.5mg）； Fe^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}（2.0mg）；Mn^{2+}、Cr^{3+}（1.0mg）；Pt^{4+}、Tl^{3+}（0.1mg）。

2.9 校准曲线

准确配置浓度为 0.10μg/mL， 0.20μg/mL，0.50μg/mL， 1.00μg/mL，2.00μg/mL 的 Au 标准溶液系利，通过上柱，洗脱，测定，绘制工作曲线，见图 5。在所选仪器条件下测定吸光度值，其线性回归方程为 A=0.0303C （μg/mL）-0.0038，相关系数 r=0.9993。平行测定 1.0μg/mL 的金标准溶液 7 次，相对偏差为 3.1%。

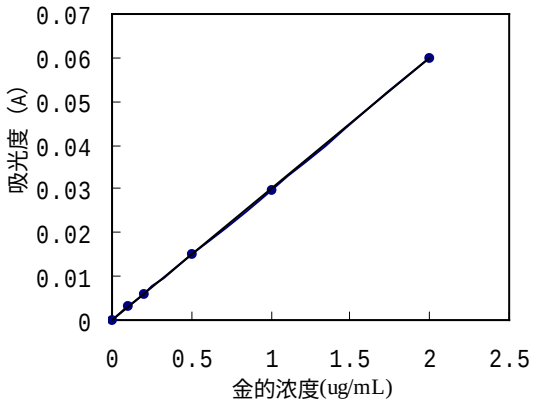


图 5. 金的工作曲线
Fig 5. Standard curve

第三节 试样分析

将尾矿砂粉碎，研磨，过 80 目分样筛，烘干至恒重。准确称取 2.0g 样品于聚四氟乙烯烧杯中，先用少量水湿润，再加 20mL HF 和一定含量的金标准溶液，在 60~80℃的水浴中消解 6h 后加入 30mL 新制王水，加热至近干，再加入 5mL 硝酸以除去盐酸。加入少量硝酸溶解残渣，用二次水转入 100mL 容量瓶中，定容，摇匀。根据 GBW07230 金地质成分分析标准物质，按实验方法对样品进行金含量的测定与加标回收实验。所得结果见表 1 和表 2，结果满意。

表 1.样品分析结果

Table 1. Analytical results of samples(n=6)

样品	实测值（μg/g）	平均值（μg/g）	推荐值（μg/g）	RSD（%）
GBW07230	1.320，1.350，1.310	1.331	1.330	1.11
	1.344，1.332，1.329			
Ore	1.210，1.233，1.238	1.225	—	1.45
	1.220，1.248，1.201			

表 2.金的回收实验结果

Table 2. Results of recovery for gold

样品	加入量（μg）	实测值（μg）	测得值（μg）	回收率（%）
1	0	24.5	—	—
2	20	42.8	18.3	91.5
3	50	73.9	49.4	98.8
4	100	120.2	95.7	95.7
5	150	174.1	149.6	99.7

讨论：

复膜树脂在制备和实际应用中的几个特点：

1、膜树脂上的复膜由高分子聚合物以及它所包夹的螯合剂构成，在适宜的实验条件下，复膜中除了螯合剂与贵金属元素进行络合，形成稳定的络合物而被树脂吸附之外，高分子聚合物也能够吸附贵金属元素。所以，复膜树脂具有较大的吸附能力和吸附容量。

2、复膜树脂中的螯合剂被包夹在高分子聚合物中，一起形成微孔复合膜，以机械的方式吸附在大孔型的离子交换树脂上。所以，既保证了复膜能够牢牢的吸附在支持体上，又能够让金属元素进入复膜与螯合剂进行螯合以及洗脱液进入复膜对贵金属进行洗脱。这就克服了其它树脂稳定性差、螯合剂容易脱落等缺点，同时好延长了树脂的有效使用寿命。

3、考虑到在实际应用中能够最大限度的减少其它离子的干扰，在复膜树脂支持体上要尽量避免所选择的支持体对干扰离子有吸附作用。

4、制备复膜树脂所用的化学试剂都有它们各自的特点，反应溶剂

既要能够溶解高聚物，也要溶解螯合剂，但不能溶解树脂的支持体。同时要求螯合剂不能溶于水和一定程度的酸碱溶液。

参考文献

[1] 刘英俊，曹励明，李兆麟，王鹤年，元素地球化学，1984，科学出版社，北京

[2] 胡桂香，张金超，唐婷，龚钰谁，非经典铂类抗癌配合物的进展状况，化学研究与进展 11（3）（1999），235~240

[3] 蔡树型，黄超，贵金属分析，冶金工业出版社，北京，(1984)，1~2

[4] 张洪，陈方伦，贵金属元素分析方法、矿床地球化学及地球化学勘察，1996，地质出版社，北京，

[5] 冶金工业部贵金属研究所，企业标准 Q185F10-75 贵金属检验标准汇编，1976

[6] Korkisch J.Klaki H,Anion-exchange behavior of acid-organic solvent media,Talanta,1968,15;339~346

[7] 孙东兰，江林银，离子交换分离铂、钯、铑、铱，离子交换吸附 9（3）（1993），267~275

[8] 刘文长，火试金法测定低成色金方法探讨，黄金 16（4）（1995）50~52

[9] 蔡旭麒，三异戊基硫醚萃取分离贵金属，有色金属（冶炼部分）（4）（1996）42~44

[10] 陈其龙，刘扬中，郑化桂，刘清亮，CL-N263 萃淋树脂分离金与铂、钯，冶金分析 18（5）（1998）

[11] 陈国平，离子交换树脂富集分离火焰原子吸收光度法测定地质样品中微量金，矿产与地质 15（84）（2001）294~297

[12] 李炎锋，马应霞，周树成，糠醛系氮螯合树脂对贵金属元素的吸附性能，功能高分子 14（2）（2001）42~45

[13] 胡澄文，许晓文，杨保江，纸色谱斑点的化学发光定量法-金的超微量分析，天津师大学报（自然科学版）20（3）（2000）12~17

[14] 尹建军，贵金属元素的薄层色谱分离，甘肃工业大学学报 20（4）（1994）102~105
[15] 倪才华，徐羽梧，以胺树脂为载体含羟基的螯合树脂的合成及吸附性能，高等学校化学学报 16（4）（1995）657~659
[16] 杨柳，周方钦，彭红丰，曾铁光，龙斯华，二乙烯苯和丙烯晴聚合物浸渍磷酸三丁酯为固定相萃取色谱法富集分离铂和金，分析化学 29（12）（2001）1402~1405
[17] 杨柳，周方钦，龙斯华，刘文英，易兰花，三正辛胺萃淋树脂的合成及对银分离富集的研究，分析科学学报 18（3）（2002），
[18] 范哲峰，氧化铝负载二苯基硫脲分离复集电偶合等离子体原子发射光谱测定铂、钯和铑，分析化学 32（4）（2002），509
[19] 谷学新，邹洪，朱若华，分析化学中的分离技术，分析实验室 20（3）（2001），101
[20] 平霄飞，么恩飞，用于分离富集贵金属的螯合树脂发展近况，离子交换与吸附 8（6）（1992），532-537
[21] 张凯，鲍长利，李增文，双硫腙螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量金、铂钯及其测定，分析化学 25（4）（1997），404~407
[22] 张凯，孙其志，李增文，金橙 G 螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量贵金属，分析化学 25（6）（1997），659~662
[23] 李志强，沈慧君，NK8310 螯合形成树脂分离富集地质样品中痕量金银钯及其测定，岩矿测试 20（2）（2001），91~96
[24] 张凯，孙其志，梁宏伟，向运荣，用刚果红离子缔合负载形成树脂分离 Rh、Ir、Pt、Pd、Au 的研究，分析实验室 16（6），（1997），40~43
[25] Das J N.J. Indian Chem Soc, 66（8210），（1989），724

[26] 常希俊，苏致兴，詹光耀，罗兴寅，徐忠，乙二胺改性聚氯乙烯大孔螯合树脂富集分离微量金、铂、铱的性能和基体研究，化学学报 19（12）（1990），157~159
[27] 范云鸽，史作清，8-羟基喹啉树脂的制备及其应用研究进展，离子交换与吸附 17（3）（2001），281~288
[28] 李玲颖，永平，陈克，林雪，新型 SG 树脂对贵金属吸着行为及吸着基体的初步探讨，化学试剂 13（5）（1991），263~267
[29] 周发连，陈焕文，彭雪娇，顾守成，5-溴吡啶偶氮-螯合树脂合成及吸附金性能研究，华东地质学院学报 23（4）（2000），282~285
[30] 李增文，张凤君，杨天江，亚硝酸 R 盐螯合树脂分离富集催化极谱法测定矿石中的铱，分析测试学报 13（5）（1994），15~19
[31] 李增文，鲍长利，张凯，茜素红 S 螯合树脂分离富集测定地质样品中的痕量金、铂、钯，高等学校化学学报 19（7）（1998），1062~1064
[32] 杨亚核，徐羽梧，李汗平，螯合树脂研究，武汉大学学报（自然科学版）45（2）（1999），129~134
[33] 李维实，沈之荃，张一烽，新型螯合树脂研究（Ⅰ）以聚硫醚为主链伯胺型树脂的合成及吸附性能，高等学校化学学报 19（2）（1998），322~325
[34] 倪桦，徐羽梧，含羟基的叔胺型螯合树脂的合成及吸附性能，高分子学报（1）（1996），82~86
[35] 王长凤，杨光明，纪平，宋世栋，三唑螯合树脂 AMTR 的合成及对 Au（Ⅲ）吸附性能研究，离子交换与吸附 13（4）（1997），405~409
[36] 刘芳，董世华，徐羽梧，聚希夫碱和酰腈基团的壳聚糖螯合

树脂的合成及其吸附性能，环境化学 15（3）（1996），206-213
[37] 王碧，覃松，阮尚全，张铭让，PAR 螯合树脂相光度法测定钯，化学研究与应用 13（6）（2001），692~694
[38] 经幼苹，于道成，大孔弱碱叔胺树脂分离富集 GFAAS 测定痕量金，贵金属 19（2）（1998），44~48
[39] 高竹林，徐其亨，双硫腙改性树脂富集金的研究，云南大学学报（自然科学版）1994，16（2），142~145
[40] G. Koster and G. Schmuckler, Anal. Chim. Acta. Separation of noble metals from base metals by means of a new chelating resin,(38)(1962),174~184
[41] Masahiko Chikuma, Morio Nakayama, Takashi Itoh and Hisashi Tanaka Iton, Chelate-forming resins prepared by modification of anion-exchange resins,Talanta 27(10)(1980),807~810
[42] Krystyna Brajter and Ewa Dabek. Selective separation of metal ions by use of chelate-forming resins prepared by modification of conventional anion-exchangeers with spadns and orange ,Talanta 33（2）(1986),149~154
[43] 余体芳，螯合-吸附分离富集技术在微量元素中的应用，光谱学与光谱分析 17（6）（1997），118~121
[44] 李安模，魏继中，原子吸收及原子荧光光谱分析，科学出版社，北京，2000，5~9
[45] 李安模，魏继中，原子吸收及原子荧光光谱分析，科学出版社，北京，2000，269~270
[46] 朱良漪，孙亦梁，分析仪器手册，化学工业出版社，北京，1997，277~278
[47] 丘学婷，衷明华，郑衍生，徐曲，PLS 法在铂铁火焰原子吸

收光谱测定中的应用，理化检验（化学分册）33（1）（1997），36~38

[48] G.M. Hieftje, Plasma diagnostic techniques for understanding and control,J, Anal.At,11,613(1996)

[49] G.Fulton, G.Horlick, A software platform for computer-based education in Fourier transform spectroscopy, Appl. Spectrosc, 1996,50(7), 885

[50] 徐淑坤，方肇伦，流动注射在线分离富集技术在原子吸收光谱分析中的应用，分析化学 27（7）（1999），845~854

[51] Fang Z L, Xu S K, Zhang S C. Flow Injection Separation and Preconcentration Gold. Anal.Chim.Acta, 164(1984),23

[52] Fang Z L, Flow Injection Separation and Preconcentration, VCH, Weinheim, 1993

[53] 徐淑坤,孙厉敏，方肇伦，第二届全国 FIA 学术报告会议论文摘要，沈阳，1989，C-12

[54] 郭冬发，将铁珊，张延安，第二届全国 FIA 学术报告会议论文摘要，沈阳，1989，C-6

[55] 林守麟，帅琴，第三届全国 FIA 学术报告会议论文摘要，北京，1991，153

[56] 戚维懿，周纯，第三届全国贵金属分析学术会议暨第五界黄金分析会议年会论文摘要，桂林，1991，36

[57] M.J.C.Taylor, D.E.Barnes and G.D.Marshall, Trace gold determination in cyanide process solutions-preconcentration using supported liquid membranes in a flow-injection manifold, Anal. Chim. Acta, (265)(19920,71~79

[58] 李良万，苏庆平，李丽，流动注射-二苯硫脲纤维素在线富集-火焰原子吸收法测定地质样品中痕量金，矿物岩石 18（3）

（1998），112~114
[59] 周纯，戚维懿，第三届全国贵金属分析学术会议暨第五界黄金分析会议年会论文摘要，桂林，1991，35
[60] Town shend, A, and Habib.K.A.Microchem.J.1992,45,210
[61] Shukun Xu, Lijing Sun and Zhaolun Fang, Deterimination of gold in ore by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line sorbent extraction preconcentration, Anal. Chim. Acta. 245(1), 7~11
[62] 杨柳，周方钦，龙斯华，流动注射三正辛胺萃淋树脂分离富集火焰原子吸收法测定银，分析试验室 21（4）（2000），37~40
[63] 郑永章，流动注射在线分离富集-石墨炉原子吸收法测定氧化铝中痕量金，分析试验室 19（4）（2000），36~38
[64] 金泽祥，杨样，陈文武，流动注射在线萃取-石墨炉原子吸收法测定氧化铝中痕量钯，分析试验室 19（3）2001，32~34
[65] Lius R. bravo-Sanchez, Blanca San Vicente de la Riva, Jose M. Costa-Fernandez, Rosariro and Alfredo Sanz-Medel, Determination of lead and mercury in sea water by preconcentration in a flow injection system followed by atomic absorption spectrometry detection, Talanta, 55(6), (2001) 1071~1078
[66] 叶映雪，有机配合物试剂在流动注射固相萃取预富集原子吸收光谱检测中的应用，浙江大学学报（自然科学版）23（2）（2000），176~179
[67] 李春林，王爱霞，强颜武，流动注射在线分离富集原子吸收测定地质样品中银的含量，东北师大学报自然科学版（2）（1999），66~68
[68] 程广禄，上野景平，今村寿明. 有机分析试剂手册[M].北京:

地质出版社，1985~268
[69] 程德平，夏式均. N，N-二（仲辛基）乙酰胺萃淋树脂吸附银的性能及萃合物组成的研究，分析化学 1995，23（6）：681~683
[70] Fang Zhao-lun, Ruzicka, J.and Hansen.E.H. An efficient flow-injection system with on-line exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry, 1984, 164,23~39
[71] Zhao-lun Fang, Shukun Xu, Xuesheng Bai, A new flow injection single-standard calibration method for flame atomic absorption spectrometry based on dilution by microsample dispersion, Analytica Chimica Acta, 1996,326 49~55
[72] Guanhong Tao, Zhaolun Fang, Joern Baasner, Bernhard Welz Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps, Analytica Chimica Acta, 2003, 481,273~281
[73] N.N.M. Coelho, A. Cosmen da Silva, C.Moraes da Silva, Determination of As(Ⅲ)and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta,2002,460,227~233
[74] Serife Tokalioglu, tulay Oymak, Senol Kartal, Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel, 2004,511,255~260
[75] Hyun-GOO Choi and Paul E.Laibinis, Electrochemical detection of chloride by underpotentially deposited silver films on polycrystalline gold, Anal, Chem, 2004,76,5911~5917
[76] Poliana Carolina Aleixo, Dario Santos Junior, Andrea Cristina Tomazelli, Iolanda A.Rufini, Harald Berndt, Francisco Jose Krug,

Analytica Chimica Acta, 2004, 2004, 512, 329~337

[77] Ali M.Al-Somali, Kart m.Krueger, Joshua C.Falkner, and Vicki L.Colvin, Recycling size exclusion chromatography for the analysis and separation of nanocrystalline gold, Anal.Chem, 2004,76,5903~5910

[78] G. Chakrapani, P.L.Mahanta, D.S.R.Murty, B.gomathy, Preconcentra-tion of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing, Talanta, 2001,53, 1139~1147

致　谢

值此论文完成之际，我谨向我的导师周方钦教授表示衷心的感谢。本论文的顺利完成，倾注着导师的心血。三年来，导师不仅在学术上给我详尽指导、传授我许多知识，而且在生活中无微照顾，帮助我度过了人生一段艰难阶段。周老师谦虚严谨的治学态度、不断求新、积极进取的精神和在科学研究上广博的视野、敏锐的洞察力和富有启发性的指导，将使我终身受益。

衷心感谢陈小明教授、黎拒难教授、李益恒教授、龙斯华教授、刘安喜副教授、李松青副教授、陈效兰副教授的指导和帮助；特别感谢黄刚老师、易兰花老师对我实验工作的大力支持。

衷心感谢所有曾给予我指导和帮助的学校领导和老师。

同窗如手足，三年求学中，对徐洁昕、蔡昌群、廖艳芝、丁永兰、吴建华、邹晓轩、万金涛等许多同学给予的热情帮助和支持表示衷心的感谢。

对师弟和师妹们在实验工作中给予的帮助和支持，在此特别感谢。

衷心感谢慈爱的师母曹艳芝老师对我生活上的关心和帮助。

借此机会，我深深的感谢我的父母多年来对我的养育之恩。感谢哥哥、嫂嫂、姐姐、姐夫对我的不断鼓励和支持。同时我要衷心感谢亲朋好友这些年来对我的关心和支持。

感谢所有关心、帮助我的人。

最后，向在百忙之中审阅我论文的专家表示衷心感谢。

江放明

2005 年 5 月

攻读硕士学位期间完成的论文

[1] 江放明，周方钦，白祖海，吴建华，PE（聚乙烯）-双硫腙复膜树脂分离富集原子吸收法测定地质样品中的钯，分析实验室，2004，12（23）：55-57

[2] 江放明，周方钦，徐洁昕，白祖海，PE（聚乙烯）-双硫腙复膜树脂分离富集原子吸收法测定地质样品中的金，分析科学学报，（in press）

[3] 江放明，周方钦，徐洁昕，熊文明，PE（聚乙烯）-双硫腙复膜树脂分离富集原子吸收法测定地质样品中的银，湘潭大学学报，（投稿）

[4] 江放明，周方钦，徐洁昕，熊文明，流动注射在线 PE（聚乙烯）-双硫腙复膜树脂分离富集原子吸收法测定地质样品中的钯，分析化学，（已投稿）

[5] 熊文明，周方钦，江放明，分析实验室（in press）