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

江放明,周方钦*,白祖海,吴建华
(湘潭大学化学学院,湘潭 411105)

摘　要:研究了 PE(聚乙烯)-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 2.0 的 HCl 介质中,钯定量吸附在 PE(聚乙烯) - 双硫腙复膜树脂上,用 100 g/L 乙二胺 - 20 g/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。可用于实际地质样品中贵金属的分离富集与测定。

关键词:PE;双硫腙;分离富集;原子吸收光谱法;钯
中图分类号:O657.31　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-0720(2004)12-0055-03

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。有关分离富集钯的树脂较多[1,2],以双硫腙为螯合剂的螯合树脂也有报道[3,4],但用包夹有双硫腙的 PE(聚乙烯)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。本文采用 PE(聚乙烯)-双硫腙复膜树脂吸附贵金属钯,用 100 g/L 乙二胺-20 g/L NaOH 溶液洗脱,火焰原子吸收法测定。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。

1　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);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 $PdCl_2$ 0.8475 g 溶于少量稀 HCl 中,再转入 500 mL 容量瓶,定容,此溶液钯质量浓度 1 mg/mL;钯工作液:取钯标准储备液用蒸馏水逐级稀释到所需质量浓度;717 型树脂(粒径为 0.3～1.2 mm,上海化学试剂采购供应站);固相萃取柱:自制;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　实验方法

1.2.1　固相萃取的制备　在 100 mL 烧杯中先放入 20 mL 四氢呋喃,再加入 0.5 g 双硫腙和 4 g PE,室温下不断搅拌,慢慢加入 8 g 干燥后的 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,让有机物挥发完全。将其捣碎分散成粒状,按常规湿法上柱转入内径 10 mm,长 250 mm 带夹套的层析柱中,装柱高约 80 mm。装柱后,用 pH≈2 的 HCl 活化柱子,然后用二次水冲去浮色,备用。

1.2.2　钯的富集分离与测定　移取一定量的钯标准工作液(或含钯试液)作为上柱液,以 1.5 mL/min 的流速通过色谱柱,再用 15 mL 二次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 12 mL 100 g/L 乙二胺-20 g/L NaOH 溶液以 1.5 mL/min流速洗脱钯,洗脱液定容至 25 mL。在优化

* **收稿日期**:2004-01-05;**修订日期**:2004-03-11
基金项目:湖南省教育厅自然科学基金资助项目(02C576)
作者简介:江放明(1978 -),男,硕士研究生

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的仪器工作条件(波长:244.8 nm;灯电流:10 mA;狭缝宽:0.2 nm;空气流量:6.5 L/min;乙炔气流量:0.9 L/min;燃烧器高度:10 mm)下,用火焰原子吸收光谱法测定钯。

2 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与干扰离子的消除。实验表明,树脂床高度在 50～150 mm 之间均能定量富集钯。实验中选择 80 mm 柱高。

2.2 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 1。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 1.5 mL/min 可获得较好结果。

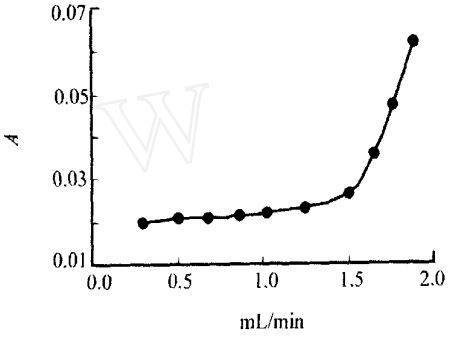


图 1 上柱液流速的影响

Fig. 1 Effect of flow rate

2.3 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[5],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 10 mL 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 100 g/L 乙二胺-20 g/L NaOH 溶液洗脱钯,火焰原子吸收法测定。见图 2。实验结果表明,上柱液 pH 2.0 左右时,方法有最大的吸光度。

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-NaOH,乙二胺-NaOH 的洗脱效果。其中乙二胺-NaOH 有较佳效果。但 NaOH 质量浓度较大时,燃烧器易结垢,影响测定。在不降低洗脱效果的情况下,选择 100 g/L 乙二胺-20 g/L NaOH 溶液作洗脱液。

2.5 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,洗脱效果开始变差。见图 3。本文选择洗脱液温度为 40 ℃。

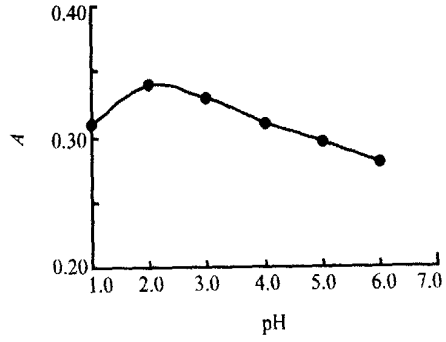


图 2 酸度对吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH values on absorbance

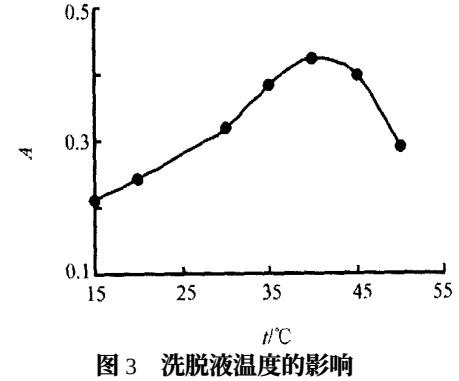


图 3 洗脱液温度的影响

Fig. 3 Effect of temperature of eluent

2.6 洗脱液流速的影响

洗脱液流速是影响钯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 1.5 mL/min 的洗脱液流速能定量回收钯,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[6],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 2.0 左右的 HCl 溶液清洗柱子,至流出液中的钯在检出限以下。然后,将柱上的钯完全洗脱,测得固定相的饱和吸附容量为 52.6 mg/g。对于 0.5 μg/mL 的钯溶液通过富集柱洗脱分离,在回收率 90 %的情况下,钯的富集倍数为 42。

2.8 方法分析性能

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在优化的实验条件下,以不同质量浓度的标准溶液上柱,洗脱,测定。结果表明,溶液中钯的质量浓度在 0～25 μg/mL 之间时有良好的线性关系,其线性回归方程为 $A = 0.0054\rho(\mu g/mL) - 0.003$,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。

2.9 干扰实验

对于 1.0 μg/mL 钯,在相对误差 ±5 %内,下列离子不干扰测定(μg/mL):大量 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+} (2×10^3);Ag^+ (2×10^3);Pt^{2+} (5×10^2);La^{3+}、Au^{3+} (10^2)。

2.10 试样分析与加标回收结果实验

将尾矿砂粉碎,研磨,过 200 μm 分样筛,烘干至恒量。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 10 mL HF 和不同量的钯标准溶液,在 60～80 ℃的水浴中消解 6 h 后加入 15 mL 新制王水,加热至近干,用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液溶解,转入 100 mL 容量瓶中,定容,进行样品分析和加标回收实验,结果如表 1 所示。

表 1 钯的测定结果

Tab. 1 Results of recovery for palladium

样品编号	加入钯量 ρ/(μg/mL)	实际测得量 ρ/(μg/mL)	回收量 ρ/(μg/mL)	回收率 /%
1	0	2.3	-	-
2	2.0	4.2	1.9	94.5
3	5.0	7.4	5.0	100.8
4	10.0	12.2	9.9	98.6
5	15.0	17.2	14.9	99.5

参考文献

[1] 张 凯,孙其志,李增文等. 分析化学,1997,25(6):659
[2] 刘其中. 分析测试通报,1986,5(1):42
[3] 张 凯,鲍长利,李增文等. 分析化学,1997,25(4):404
[4] 高竹林,徐其亨. 云南大学学报(自然科学版),1994,16(2):142
[5] 程广禄,上野景平,今村寿明. 有机分析试剂手册. 北京:地质出版社,1985. 268
[6] 程德平,夏式均. 分析化学, 1995,23(6):681

Determination of palladium in ore after separation and concentration with PE-dithizone double membranes resin by atomic absorption spectrometry

JIANG Fang-ming, *ZHOU Fang-qin*, *BAI Zu-hai* and *WU Jian-hua* (College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, 411105), Fenxi Shiyanshi, 2004, 23(12): 55～57

Abstract: The conditions for synthesis of PE(polyethylene)-Dithizone double membranes resin and separation and preconcentration of Palladium in geological samples have been studied. Experiments showed that palladium was enriched on the PE-Dithizone double membrance resin column in pH 2.0 and was eluted using 10 % glycol and 2 % sodium hydroxide as eluent, and then determined by atomic absorption spectrometry. The recovery of palladium was 94.5 %～101 %. Results obtained by analysis of some precious metals in geological ore samples are satisfactory.

Keywords: Polyethylene; Dithizone; Separation and Concentration; AAS; Palladium

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net