第26卷第4期　　湘潭大学自然科学学报　　Vol.26 No.4
2004年12月　　Natural Science Journal of Xiangtan University　　Dec.2004

PVC-双硫腙复膜树脂分离富集——火焰原子吸收法测定痕量金*

白祖海，　周方钦，　周含英，　江放明
（湘潭大学 化学学院，湖南 湘潭 411105）

[摘要]　研究了PVC-双硫腙复膜树脂的合成及其分离富集金的最佳条件.在pH为1.5的盐酸介质中，金能定量吸附在PVC-双硫腙复膜树脂上，采用0.5 mol/L硫脲-0.1 mol/L HCl溶液洗脱，火焰原子吸收光谱测定，回收率均在95.4%~106.7%，RSD<4.5%.可用于地质样品中金的测定.

关　键　词：PVC；双硫腙；分离富集；原子吸收；金
中图分类号：O657.31　　文献标识码：A　　文章编号：1000-5900(2004)04-0071-03

Separation and Preconcentration with PVC - Dithizone Double Membranes Resin for Determination of Trace Gold by Flame Atomic Absorption Spectrometry

BAI Zu-hai,　*ZHOU Fang-qin*,　*ZHOU han-ying*,　*JIANG Fang-ming*
(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105 China)

[Abstract]　The conditions for synthesis of PVC - Dithizone Double Membranes Resin and separation and concentration of gold in geological samples have been studied. Experiments show that gold was quantitatively enriched on the PVC - Dithizone Double Membranes Resin column in pH 1.5 HCl and are quantitatively eluted by 0.5mol/Lsulforea - 0.1mol/L HCl. The recoveries of gold is 95.4% ~ 106.7%, RSD < 4.5% . Results obtained by analysis of a standard sample and some ore samples are satisfactory.

Key words:　PVC; dithizone; separation and concentration; AAS; gold

利用螯合吸附剂从溶液中将金属离子选择性的吸附，以达到分离富集的目的，是分析化学研究的重要内容，这对于低含量地质样品中痕量贵金属的测定尤为如此.能用于分离富集金的树脂[1,2]较多，以双硫腙为螯合剂的螯合树脂也有报道[3]，但用包夹有双硫腙的PVC膜粘附在717强碱性阴离子交换树脂上，制成的复膜树脂尚未见报道.此树脂在一定程度上克服了一般螯合树脂和萃淋树脂中吸附剂容易流失的缺点.本文采用自制的PVC-双硫腙复膜树脂，在pH为1.5的盐酸介质中吸附金，用0.5 mol/ L硫脲-0.1 mol/L HCl溶液洗脱，火焰原子吸收法测定.此法具有富集倍数高，分析速度快，简便易行等特点.可用于地质样品中金的测定.

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

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）.

金标准储备液：将1.000 0 g高纯金溶解于40 mL王水中，水浴蒸发至近干.冷却后加入20 mL 6 mol/L HCl溶解，用1 mol/L HCl转入1 000 mL容量瓶，定容后储存于深棕色玻璃瓶中.此溶液每毫升含金1.0 mg.金工作液：取金标准储备液用1 mol/L HCl逐级稀释到所需浓度.

717型树脂（上海化学试剂厂）；双硫腙，HCl，硫脲，四氢呋喃均为分析纯；实验用水为二次石英蒸馏水.

* 收稿日期：2003-12-15
基金项目：湖南省教育厅资助项目(02C576)
作者简介：白祖海(1978-)，男，湖南 岳阳人，硕士研究生.

1.2 PVC－双硫腙复膜树脂的制备

在 100 mL 烧杯中先放入 30 mL 四氢呋喃，再加入 0.5 g 双硫腙和 4g PVC，搅拌均匀后慢慢加入 8 g 干燥后的 717 型树脂，室温下继续搅拌 3 h 以上，倒出反应物，在 50 ℃左右干燥，让有机物挥发完全．将其捣碎，过 80 目筛，备用．

1.3 分离柱的制备

将制得的复膜树脂用 0.2 mol/L HCl 溶液浸泡 1 h，然后用二次水冲去浮色，按常规湿法上柱，装入内径为 10 mm，长 250 mm 的玻璃柱中，装柱高约 100 mm．

1.4 仪器工作条件

在选择的试验方法中，用火焰原子吸收光谱法测定金的最佳仪器工作条件见表 1．

表 1 仪器工作条件

Tab.1 Operation conditions of instrument

元 素	波长 λ/nm	灯电流 I/mA	狭缝 l/nm	空气流量 Q/(L·min^{-1})	乙炔流量 Q/(L·min^{-1})
Au	242.8	10	2	7	1

1.5 实验方法

取一定体积的金标准溶液或试液于 200 mL 烧杯中，加入 5 mL 浓盐酸和 5 mL16%的氯化钠，加热至近干．用 pH 为 1.5 的盐酸溶液将其转入分离柱中，在 0.5 mL/min 的流速下过柱．用 20 mL pH 为 1.5 的盐酸溶液分三次清洗柱壁．以 25 mL 0.5mol/ L 硫脲－0.1 mol/L HCl 溶液在 1.0 mL/min 的流速下将金洗脱在 100 mL 的烧杯中，在电热板上加热浓缩至近干．加入一定量的王水破坏硫脲至不反应为止，再浓缩至约 1 mL．用 pH 为 1.5 的盐酸溶液将其转入 25 mL 的容量瓶中，定容．在仪器最佳工作条件下对洗脱液中的金进行测定．

2 结果与讨论

2.1 吸附条件的选择

实验表明：吸附酸度在 pH 0.5～2.5 时，金能定量回收（见图 1），选 pH＝1.5 为最佳酸度；过柱流速小于 1.0 mL/min，金均能定量回收，选 0.5 mL/min 为实验上柱流速．

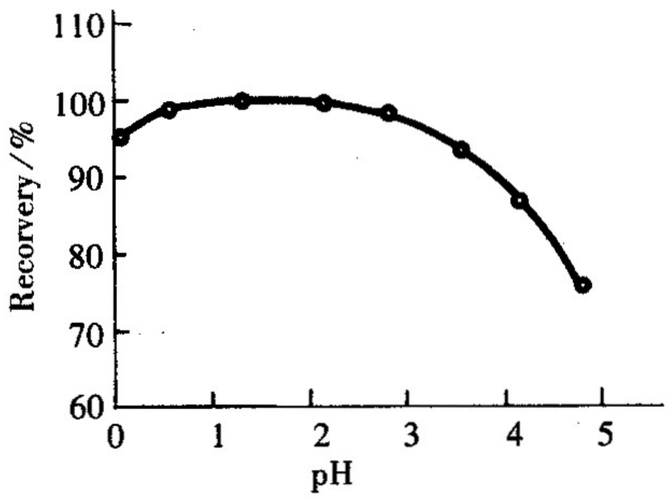


图 1 酸度对回收率的影响

Fig.1 Effect of pH on recovery

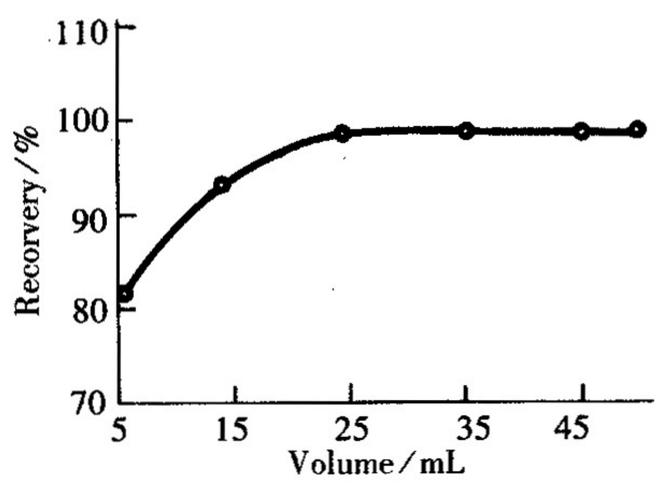


图 2 洗脱液对回收率的影响

Fig.2 Effect of eluate on recovery

2.2 洗脱条件的选择

洗脱剂选择实验表明：1∶1 的 HCl、稀硝酸、10%乙二胺各 50 mL 均不能定量洗脱金．浓硝酸 15 mL 虽可定量洗脱金，但此时树脂被破坏，不能再重复使用．酸性硫脲随酸度增加，回收率提高，故选择酸性硫脲作为洗脱剂．其中组分浓度在硫脲 0.5 mol/ L，HCl 0.1 mol/L 时金的洗脱效果最好．洗脱剂用量大于 25 mL，金能定量回收（见图 2），实验中选 30 mL 为洗脱剂用量．选择 1.0 mL/min 为洗脱速度．

2.3　PVC-双硫腙复膜树脂的吸附容量及富集倍数

按动态法实验，取 10 mg/L 的金溶液连续通过富集柱至流出液浓度不再变化，然后用 pH 为 1.5 的 HCl 溶液清洗至流出液中金浓度在检测限以下后，再洗脱吸附在柱子上的金．测得每克干树脂对金的饱和吸附量为 1.06 mg．

将浓度为 10 mg/L 的金溶液通过富集柱至饱和，洗脱，在回收率 95% 的情况下，金的富集倍数达到 40 以上．

2.4　共存离子的影响

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 1～25 μg 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+}（10.0 g/L）；Fe^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}（5.0 g/L）；Mn^{2+}、Cr^{3+}（1.0 g/L）；Pa^{3+}、Pt^{4+}、Tl^{3+}（0.10 mg/L）．对于含铁量较高的试样，用 4% 磺基水杨酸与 4% 酒石酸 1:1 的联合掩蔽剂除去．当样品中铂的含量较高时，按文献[4]进行萃取分离而消除其干扰．其它常见的共存离子不干扰测定．

2.5　样品分析

将尾矿砂粉碎、研匀后过 80 目分样筛，烘干至恒重．取适量样品于聚四氟乙烯烧杯中，先用少量水润湿，再加入 25 mL 氢氟酸和一定含量的金标准溶液，在 60～80 ℃的水浴中消解 6 h 后加入 30 mL 新制王水，加热至近干，再加入 5 mL 浓硝酸并加热以除去盐酸，重复三次．加入少量 1 mol/L 硝酸溶解残渣，定量转入 100 mL 容量瓶中，定容，摇匀分层后，分取上部清液 50 mL 按实验方法进行金含量的测定与加标回收试验．按文献[5]对标准样品(72Pt-02)进行消解处理．然后按实验方法进行测定，同时做空白试验．结果见表 2．

表 2　样品分析结果及加标回收试验

Table 2　Results of sample analysis and recovery tests

样　品	测定值 $C\times10^{-4}$/%			平均值 $C\times10^{-4}$/%	RSD /%	参考值 $C\times10^{-4}$/%	加入量 m/μg	测得量 m/μg	回收率 η/%
72Pt-02	0.157	0.163	0.166	0.160	3.25	0.160	0.500	0.477	95.4
	0.161	0.157	0.159						
尾矿砂	0.195	0.202	0.197	0.202	4.46	-	0.500	5.34	106.7
	0.204	0.198	0.208						

参　考　文　献

[1] 杨柳，周方钦，彭红丰，等．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与金[J]．分析化学，2001，29(12)：1 402-1 405．

Yang Liu, Zhou Fangqin, Peng Hongfeng, et al. Preconcentration and separation of platinum and gold by extraction chroatography with GDX501 dipped tributyl phosphate[J]. Chinese Anal Chem, 2001, 29(12): 402-405.

[2] 经幼苹，于道成．大孔弱碱叔胺树脂分离富集 GFAAS 测定痕量金[J]．贵金属，1998，19(2)：44-48．

Jing Yonping, Yu Daocheng. Separation and concentration of trace Au with macroporous weak-alkali trimethylamine resin and its GFAAS determination[J]. Precious Metrals, 1998, 19(2): 44-48.

[3] 张凯，鲍长利，李增文，等．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[J]．分析化学，1997，25(4)：404-407．

Zhang Kai, Bao Changli, Li Zengwen, etc. Separation and preconcentration of trace gold, platinum, palladium in geological samples with dithizone chelate forming resin and its determination[J]. Chinese Anal Chem, 1997, 25(4): 404-407.

[4] 程德平，夏式均．N,N-二(仲辛基)乙酰胺萃淋树脂吸萃银的性能及萃合物组成的研究[J]．分析化学，1995，23(6)：681-684．

Cheng Deping, Xia Shiqun. Adsorptive property of silver extrated by N, N-dicl-methy(heptyl)acetamide levextrel resin and determination of composition of its extractive compound[J]. Chinese Anal Chem, 1995, 23(6): 681-684.

[5] 张凯，孙其志，李增文，等．金橙 G 螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量贵金属[J]．分析化学，1997，25(6)：659-662．

Zhang Kai, Sun Qizhi, Li Zhengwen, et al. Separation and preconcentration of trace precious metals in geological samples with gold orange chelate forming resin[J]. Chinese Anal Chem, 1997, 25(6): 659-662.