D_{296}阴离子交换树脂分离富集原子吸收光谱法测定地质样品中的痕量金和钯①

何 敏[1], 兰新哲[1], 朱国才[2*], 鲍长利[3]
(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 清华大学核能与新能源研究院, 北京 102201;
3. 吉林大学化学科学学院, 吉林 长春 130023)

摘要: 研究了 D_{296}阴离子交换树脂对金、钯的吸附性能和解吸条件, 用 Z-8000 型原子吸收分光光度计在最佳条件下测定地质样品中的金和钯。试验表明: 溶液中的金和钯在 pH = 1 的盐酸介质中可以被 D_{296}树脂吸附富集, 并与其他贱金属分离。采用 0.5 mol·L^{-1}的 3 %的酸性硫脲可以定量洗脱吸附于树脂上的金和钯, 树脂结构不被破坏, 可重新处理使用。洗脱液用火焰原子吸收法直接测定, 并通过对比国家标准样品, 其精确度令人满意。相对标准偏差(n = 6): Au 3.27 %; Pd 12.22 %。检出限: Au: 2.21 ×10^{-8} g·ml^{-1}, Pd: 1.06 ×10^{-8} g·ml^{-1}。此法具有分离富集效率高、操作简便、节约试剂等优点, 适用于地质样品中痕量金和钯的测定。

关键词: D_{296}阴离子交换树脂; 分离富集; 金; 钯; 分析
中图分类号: O611.5; O652.6 **文献标识码**:A **文章编号**:0258 - 7076(2004)06 - 1038 - 05

目前国内外对贵金属的富集方法除经典的火法试金[1]外, 还有溶剂萃取[2,3]、吸附、共沉淀和离子浮选法[4~6]等。近年来最活跃的首推吸附法: 如活性炭吸附[7]、泡沫塑料吸附[8]、螯合树脂吸附[9]、离子交换树脂吸附[10~13]等, 但有关阴离子树脂分离与富集地质样品中的痕量金和钯报道的尚少。测定方法[12]多采用灵敏度较高的光度法, FAAS, GFAAS, AES, ICP-AES, ICP-MS, ECA, XRF 等。

本文采用 D_{296}阴离子交换树脂[14], 通过控制酸度将 Au, Pd 转化为稳定的 $AuCl_4^-$, $PdCl_4^{2-}$络阴离子, 使它们与贱金属在 D_{296}阴离子交换柱上得到分离, 洗脱液直接用火焰原子吸收法(FAAS)测定。考察了酸度、流速、柱高、吸附容量、洗脱液浓度等树脂的最佳分离条件, 并对地质样品中的痕量金与钯进行了测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

用 Z-8000 型原子吸收分光光度计(日本日立公司生产), Au 空心阴极灯, Pd 空心阴极灯; pHS-2 型酸度计(上海雷磁仪器厂); 离子交换柱: 内径 0.8 cm, 长 30 cm; 比色管, 10 cm。原子吸收分光光度计工作条件见表 1。

表 1 原子吸收分光光度计工作条件

Table 1 Working conditions of atomic absorption spectrum

项目	Au	Pd
灯电流/ mA	8.0	10.0
分析线波长/ nm	242.8	247.6
光谱通带/ nm	0.4	0.4
燃烧器高度/ cm	1.0	1.0
乙炔/ 空气流量比	0.30/ 1.60	0.30/ 1.60
火焰	空气-乙炔火焰	空气-乙炔火焰

1.2 试剂

标准储备液(北京钢铁研究总院制备): ρ(Au) = 1 g·L^{-1}, ρ(Pd) = 1 g·L^{-1}。使用前将此储备液用去离子水逐级稀释为: ρ(Au) = 10 μg·ml^{-1}, ρ(Pd) = 10 μg·ml^{-1}; 3 %的酸性硫脲配制: 称取 3 g 分析纯硫脲, 用 0.5 mol·L^{-1} HCl 稀释至 100 ml 摇匀待用; 缓冲溶液配制: pH = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 的 HCl-NaCl 缓冲液; pH = 1.0 的 HCl-NaCl缓冲液: 称取 0.2923 g 分析纯 NaCl 溶解后定容于 25

① 收稿日期: 2004 - 04 - 06; 修订日期: 2004 - 05 - 31
基金项目: 国家 863 资助项目 (2003AA32X090)
作者简介: 何 敏 (1976 -), 女, 江西武功县人, 硕士研究生
* 通讯联系人 (E-mail: zhugc @mail.tsinghua.edu.cn)

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ml 容量瓶。移取 10.75 ml 此溶液，再加入 94.56 ml 0.5 mol·L^{-1} HCl，用去离子水稀释至 500 ml 摇匀。其他试剂均为分析纯，去离子水用于全过程。

D_{296}强碱性阴离子交换树脂(南开大学生产)的处理：用 4 %的盐酸浸泡 1 d 左右，再用去离子水洗至中性，此时树脂转变成氯型，制备好的树脂浸泡在水溶液中备用。

1.3　方法原理

Au，Pd 溶于王水分别形成 $AuCl_4^-$，$PdCl_6^{2-}$ 络阴离子，将此阴离子动态流过处理过的 D_{296}阴离子交换树脂，将 $AuCl_4^-$，$PdCl_6^{2-}$ 吸附于树脂上：

$$M^{n+} + HCl \rightarrow [MCl_x]^{n-x}$$

$$RCl^- + [MCl_x]^{n-x} \rightarrow R[MCl_x]^{n-x} + Cl^-$$

式中 M 为 Au 或 Pd；n 为金属离子的氧化态；x = 4 或 6；RCl^- 为处理过的 D_{296}树脂。

同时与大部分贱金属分离，经富集后的树脂用 3 %的酸性硫脲洗脱，硫脲先将 Au(Ⅲ)，Pd(Ⅳ)还原 Au(Ⅰ)，Pd(Ⅱ)，然后发生络合反应，生成稳定的亲水性络合物：

$$R[AuCl_4]^- + CS(NH_2)_2 \rightarrow Au[CS(NH_2)_2]^+$$

$$R[PdCl_6]^{2-} + CS(NH_2)_2 \rightarrow Pd[CS(NH_2)_2]^{2+}$$

这样，可有效消除干扰离子的影响，最后用原子吸收法直接测定金和钯。

1.4　实验方法

将制备好的 D_{296}树脂装于离子交换柱中(柱高为 10 cm)，用 10 ml pH = 1 的 HCl-NaCl 缓冲溶液平衡树脂柱，溶液以 1.0 ml·min^{-1}的速度流出，在 50 ml 烧杯中各加入 5 ml 的 5 %NaCl 溶液，蒸至 2～3 ml 后，用 pH = 1 的缓冲溶液洗至 10 ml 比色管中并定容，将试液倒入交换柱中，以 1.0 ml·min^{-1}的流速过柱并接取滤液。此时，柱定量吸附了溶液中的 Au 和 Pd，并与贱金属分离。然后用 3 %的酸性硫脲洗脱，洗脱液收集于 10 cm 比色管中，用原子吸收法测定金和钯，计算此法的回收率。

2　结果与讨论

2.1 吸附条件的选择

吸附条件主要从酸度、柱高和溶液流速三方面选择。实验结果(图 1)表明，D_{296}树脂对金、钯的吸附率随溶液 pH 的增大而降低，pH = 1 时 Au，Pd 被定量吸附且效果最好，于是选择 pH = 1 的缓冲液作为最佳的介质条件。由图 2 可知，10 cm 柱高就足以定量富集 Au 和 Pd。从理论上说，装柱越高吸附越完全，但洗脱效果不好。因此，柱高保持在 10 cm 为宜。溶液的流速太快，离子间的交换作用来不及达到平衡，从而吸附率降低，流速慢时富集效果较好，但时间较长。图 3 表明，流速保持在 1 ml·min^{-1}最好。

2.2　洗脱剂条件的选择

洗脱剂、洗脱剂浓度、体积和流速都显著的影

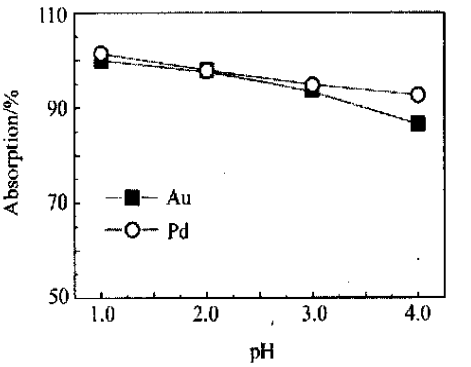


图 1　pH 对 Au，Pd 吸附率的影响

Fig. 1　Effects of pH on absorption

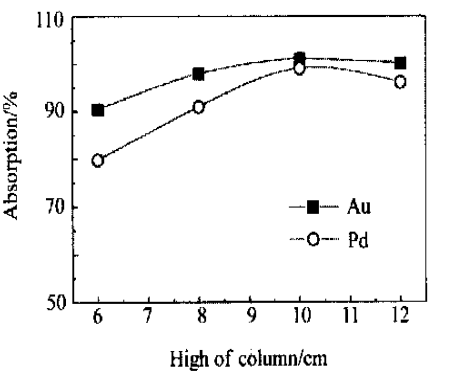


图 2　柱高对 Au、Pd 吸附率的影响

Fig. 2　Effects of high on recovery

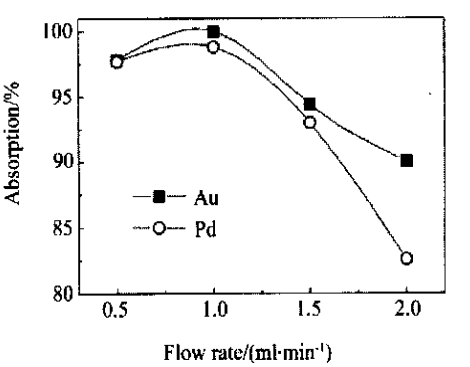


图 3　流速对 Au，Pd 吸附率的影响

Fig. 3　Effects of flow rate on absorption

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

响洗脱效果。实验表明，用 HNO_3 和 $HClO_4$ 洗脱，会破坏吸附金、钯的树脂。由表 2 和图 5 可知，使用 10 ml 洗脱液 3 %酸性硫脲平行洗脱两次，金和钯回收率最高。洗脱液流速保持在 0.5 ml·min^{-1}较好。

表 2 不同洗脱剂对金、钯回收率的影响

Table 2 Effects of different elution on recovery

元素	洗脱剂			
	4 mol·L^{-1} HCl	1∶3 HNO_3	3 % 硫脲	3 % 酸性硫脲
Au	8.3	13.5	89.6	100
Pd	18.8	22.9	83.3	97.9

2.3 树脂重复使用次数的影响

洗脱后的 D_{296}树脂经 4 % HCl 处理后，可再次使用。实验结果显示，D_{296}树脂至少可重复使用 3 次，而吸附特性下降不明显，所测结果见表 3。

表 3 树脂重复使用次数对回收率的影响

Table 3 Effects of repeated times of resin on recovery

元素	树脂重复使用次数			
	0	1	2	3
Au	100	100	97.7	96.5
Pd	99.8	97.6	96.3	95.1

2.4 D_{296}树脂的饱和吸附容量

将处理过的干 D_{296}树脂，按前述实验方法操作(不洗脱)，测定每克干树脂的饱和吸附量为：45.3 mg Au·g^{-1}和 31.2 mg Pd·g^{-1}。

2.5 干扰离子的影响

大多数碱金属离子如 K^+，Na^+，Al^{3+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}不被 D_{296}树脂吸附，对测定无影响。少数能与金和钯形成氯络阴离子的元素如 Ga，In，Ge，Tl 和 Cr，当含量超过 0.5 mg 时有明显干扰。当含量低于 100 μg 时，不干扰测定。但 Mo 含量超过 100 μg 时就有明显干扰；20 μg 以下不干扰测定。Fe 含量超过 800 mg 时有明显干扰，可通过 732 阳离子树脂交换柱去铁，当 Fe 含量低于 200 mg 以下时，对测定无影响。

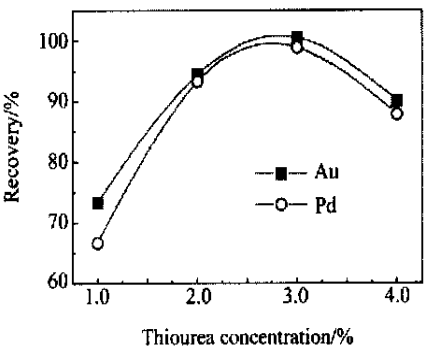


图 4 硫脲浓度对金、钯回收率的影响

Fig. 4 Effects of thiourea concentration on recovery

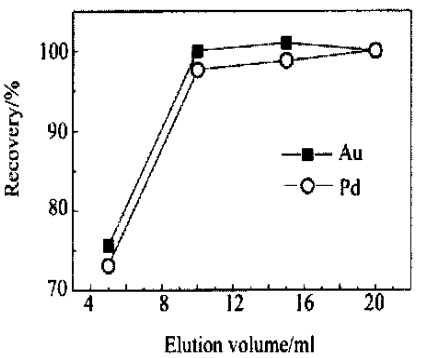


图 5 洗脱液的体积对金、钯回收率的影响

Fig. 5 Effects of elution volume on recovery

2.6 精确度

此法精确度可通过用国家标准样品(GBW070013 和 GBW07289)进行对比，所测结果如表 7 所示。测定结果基本与推荐值相符，相对标准偏差(n = 6)：Au 为 3.27 %，Pd 为 12.22 %。结果显示了用所推荐的方法测定金和钯的可行性。

2.7 检出限的确定

在最佳条件下，测定并绘制工作曲线。对样品空白和浓度为 0.5 μg·ml^{-1}金、钯标准溶液分别进行 11 次测定，求出标准偏差，以 3 倍标准偏差计算检出限为：Au：2.21 ×10^{-8} g·ml^{-1}，Pd：1.06 × 10^{-8} g·ml^{-1}。

表 4 方法精确度的评价

Table 4 Accuracy evaluation of the analysis method

标样样号	元素	分析结果/(μg·g^{-1})						平均值/(μg·g^{-1})	RSD/%	推荐值/(μg·g^{-1})
		1	2	3	4	5	6			
GBW 070013	Au	1.07	1.05	1.12	1.08	1.06	1.13	1.09	3.27	1.09 ±0.03
GBW 07289	Pd	2.10	2.26	2.13	2.41	2.20	2.35	2.24	12.22	2.3 ±0.2

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3　样品分析

3.1　标准系列的测定

分别取 ρ(Au) = 10 μg·ml^{-1}, ρ(Pd) = 10 μg·ml^{-1}的储备液 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml 于 5 个 10 ml 比色管中, 用 3 %的酸性硫脲稀释至刻度, 摇匀后 AAS 测定。标准系列所得结果的相关系数见表 5。

表 5　标准系列的相关系数

Table 5　Coefficient of standard series

元素	标准系列/ (μg·ml^{-1})					相关系数
Au	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	0.9992
Pd	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	0.9985

3.2　实际样品分析

称取含金样品(含铁量低) 10 g 放入瓷舟中, 在 650 ℃下焙烧 2 h, 冷却后转入 250 ml 烧杯中, 加 50 ml 王水于电热板上蒸至湿盐状, 再加 1∶1 HCl 5 ml, 溶解后转入 50 ml 容量瓶中调整酸度并定容。取经离心过的清液 10.00 ml 于 50 ml 烧杯中, 同时加入 1.00 ml 10 μg·ml^{-1} Pd 标准溶液, 待烧杯内溶液蒸发至 2～3 ml 时, 各加入 5 ml 的 5 % NaCl, 再蒸至 2～3 ml 移入 10 ml 比色管中, 用 pH = 1 的 HCl-NaCl 缓冲溶液定容至刻度。将此溶液移入平衡过的吸附柱, 接取滤液, 并用 3 %的酸性硫脲洗脱, 洗脱液用 AAS 测定。分析结果见表 6。

4　结　论

D_{296}阴离子交换树脂在 pH = 1 的盐酸介质中可有效的分离地质样品中的金和钯, 用 0.5 mol·L^{-1} 3 %的酸性硫脲可以定量的洗脱吸附于树脂上的金和钯, 且树脂结构不被破坏, 并可重新处理使用。通过对比国家标准样品, 其精确度令人满意。相对标准偏差(n = 6): Au 3.27 %; Pd 12.22 %。检出限: Au: 2.21 ×10^{-8} g·ml^{-1}, Pd: 1.06 ×10^{-8} g·ml^{-1}。该法具有操作简便、快速、干扰少、节约试剂等优点, 较易于推广。

表 6　试样分析结果 *

Table 6　Analysis result of samples

试样	分析结果/ (μg·g^{-1})		推荐值/ (μg·g^{-1})	回收率/ %
	Au	Pd	Au	Pd
GAu-16	1.08	0.96	1.09 ±0.03	96
GAu-17	3.12	0.97	3.14 ±0.06	97
L861-9	5.53	0.93	(5.59)	93
L892-3	2.12	0.95	(2.08)	95

* GAu-16 和 GAu-17 为管理样品

参考文献:

[1] 曾　英, 陈　悦. 铂族元素的分离富集 [J]. 冶金分析, 1997, 17(1): 26.

[2] 王　碧, 谭　松, 阮尚全, 等. 吐温 80-$(NH_4)_2SO_4$-PAR 体系液-固萃取分离测定钯 [J]. 稀有金属, 2002, 26(4): 317.

[3] 朱　萍, 古国榜, 陈剑波. 正丁基苯并噻唑硫醚萃取分离钯、铂研究 [J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 474.

[4] 兰新哲, 杨丙雨. 中国金分析进展与实践 [M]. 陕西科学技术出版社, 2000. 249.

[5] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 锍试金富集贵金属 Ⅰ. 等离子体质谱测定地质样品中痕量铂族元素 [J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 12.

[6] Rehkamper M, Halliday A N. Development and application of new ion-exchange techniques for the separation of platinum group and other siderophile elements from geological samples [J]. Talanta. 1997, 44: 663.

[7] 刘先国, 方金东. 活性炭吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定化探样品中痕量金铂钯 [J]. 贵金属. 2002, 23(1): 33.

[8] Ren Ying, Lei Zhongli, Zhang Jingyu. High-speed dynamic separation and preconcentration of gold with polyurethane foam [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1993, 21(1): 99.

[9] 平霄飞, 么恩云. 用于分离富集贵金属的螯合树脂发展近况 [J]. 离子交换与吸附, 1992, 8(16): 532.

[10] 郭炳昆, 蔡艳荣. 离子交换树脂在提金中的应用 [J]. 湖南有色金属, 1997, 13(2): 30.

[11] 李慧芝, 寿崇奇, 巍　琴. 强碱性阴离子交换树脂分离富集光度法测定锆和铪的研究 [J]. 稀有金属, 2003, 24(4): 519.

[12] 李忠玺, 周丽萍, 冯玉怀. 现代分析仪器在贵金属分析中的应用 [J]. 黄金科学技术, 2002, 10(3): 1.

[13] 鲍长利, 徐会君, 连洪洲, 等. D_{190}型大孔巯基树脂分离富集原子吸收光谱法测定的地质样品中微量金和钯 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2000, 30(4): 410.

[14] 董彦杰. D_{296}大孔径阴离子交换树脂吸附钽的性能及动力学研究 [J]. 稀有金属, 1997, 21(4): 305.

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Analysis of Trace Gold and Palladium in Geological Samples by Atomic Absorption Spectroscopy after Separation and Concentration with D_{296} Anion Ion Exchange Resin

He Min[1], Lan Xinzhe[1], Zhu Guocai[2*], Bao Changli[3] (*1. College of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China; 3. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130026, China*)

Abstract: An analyzing method of the trace gold and palladium with D_{296} anion ion exchange resin was proposed. The trace gold and palladium in geological samples can be determined by atomic absorption spectrometry under optimal conditions. The results show that gold and palladium in solution are concentrated on D_{296} anion ion exchange resin column at pH 1 in hydrochloric acid medium without absorbing other base metals, and gold and palladium can be further eluted with 3 % acidic thiourea and desorbed quantitatively from the resin. The resin construction keep well, and can be retreated and reused readily. The eluate solution was determined directly by flame atomic absorption spectrometry with satisfactory results. The detection limits obtained are 2.21×10^{-8} g·ml^{-1} for gold and 1.06×10^{-8} g·ml^{-1} for palladium in original samples. The relative standard deviations ($n = 6$) are 3.27 % for gold and 12.22 % for palladium. This method has the advantages of high separating efficiency and convenient operation for analysis of gold and palladium in geological samples.

Key words: D_{296} anion ion exchange resin; separation and concentration; gold; palladium; analysis

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net