

脂胺泡沫塑料在分析中的应用——AAS测定 矿石中微量金、铂、钯的研究

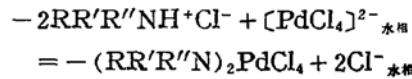
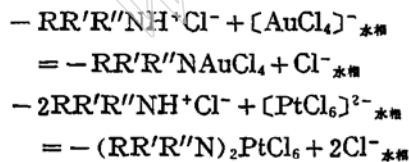
王继森 刘 磊

成都地质学院中心实验室

地质样品中微量铂和钯的分离富集方法大多繁琐费时,火试金和溶剂萃取法对人体产生毒害。

我们应用国产原料合成了具有一RR'R''N结构的高分子量的脂胺(脂肪支链R、R'、R''的碳原子数不相等的混合脂肪胺)泡沫塑料(简称泡沫塑料),在水溶液中呈弱碱性,因氮原子上能够接纳一个氢离子,因而可萃取水相中的酸形成胺盐,反应式如下:

$-RR'R''N + HCl = -RR'R''NH^+Cl^-$
络阴离子 $[AuCl_4]^-$ 、 $[PtCl_6]^{2-}$ 、 $[PdCl_4]^{2-}$ 与胺盐的配位体阴离子发生离子交换作用,生成憎水性的三元离子缔合物,反应式如下:



本文的条件实验是在盐酸介质中利用上式的反应,实现了10微克金和钯及100微克铂的富集。

拟定的方法用于矿石中微量金、铂、钯的分离富集和测定,操作简便快速,结果满意。

实验部分

(一) 仪器及工作条件

日立180-80偏振塞曼原子吸收分光光度计和石墨炉、056记录仪附件,金、铂、钯空心阴极灯(北京有色院),标准石墨管,进样体积金和钯为10微升,铂为20微升,氩气200毫升/分(原子化时停气),偏振塞曼原子吸收,峰面积浓度直读。空气-乙炔贫燃火焰。

表 1. 仪器工作条件

Table 1. Working condition

元素	分析线 (nm)	光谱通带 (nm)	灯电流 (mA)	分 析 程 序						
				干 燥		灰 化		原 子 化		线性范围 ppm
				T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	
Au	242.8	1.3	10	80-120	30	400 600 800	20 5 20	2500	7	0.5-50
Pt	265.9	0.4	12	80-120	30	1000	5	2700	7	10-1000
Pd	247.6	0.4	10	80-120	30	700 900	20 5	2700	7	1-100

QZD-1型电磁振荡机(重庆地质仪器厂产)

(二) 试剂

金标准储备液：称取0.1000克纯海绵金溶于王水，加KCl0.5克，在沸水浴上蒸干，加入HCl20毫升，转移100毫升棕色容量瓶中，用饱和氯水稀释至标线，摇匀。每毫升相当1毫克金。

铂标准储备液：称取0.1000克纯海绵铂溶于王水，加KCl0.5克，于沸水浴上蒸干，加HCl10毫升和水20毫升，溶解后移入100毫升容量瓶中，水稀释至标线，摇匀。每毫升相当1毫克铂。

钯标准储备液：配制方法与铂相同。

金、铂、钯混合标准溶液：吸取金、铂、钯储备液于100毫升棕色容量瓶中，用6N HCl溶液稀释至标线，摇匀。配制成每毫升相当10微克金和钯及100微克铂。

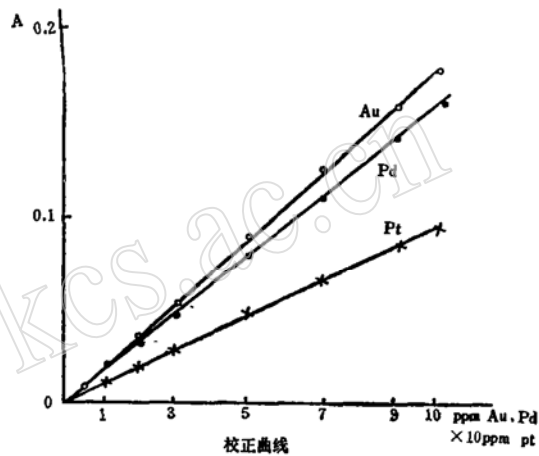
脂胺泡沫塑料：将合成的脂胺泡沫塑料切制成约0.2克小块备用。

其他试剂均为分析纯。

(三) 金、铂、钯的工作曲线

吸取不同量金、铂、钯标准混合液于250毫升锥形瓶中，加5毫升HCl和5毫升H₃PO₄，以水稀释至100毫升，加5克柠檬酸

和1克溴化钠，加一块泡沫塑料，在振荡机上振荡10分钟，再加一块泡沫塑料，继续振荡20分钟。取出泡沫塑料，用自来水冲洗挤压8次，再用蒸馏水冲洗挤压2次，滤纸压干泡沫塑料，放入盛有10毫升1%硫脲水溶液的比色管中，在沸水浴中保温30分钟，用玻棒挤压泡沫塑料，弃泡沫塑料，待溶液冷至室温后，按仪器工作条件，以火焰或石墨炉法测定，绘制工作曲线，其线性范围：火焰原子化法金和钯0.3—30ppb、铂6—200



金、铂、钯的校正曲线
Calibration curves of Au, Pt, Pd

表 2. 酸和酸度对富集效率的影响(火焰法)

(Au, Pd 10μg, Pt 100μg)

Table 2. Effect of different acids and acidity on recovery

(Au and Pd 10μg, Pt 100μg)

介 质	酸度 %			1			3			5			10			20		
	回收率 %	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd		
HCl		98.3	92.3	86.8	91.7	92.8	98.5	99.5	92.4	92.4	98.7	102.5	88.1	97.8	103.2	78.8		
H ₃ PO ₄		100.9	102.8	102.8	99.6	105.5	105.5	98.1	99.2	98.2	102.4	105.1	105.1	97.1	96.9	96.0		
H ₂ SO ₄		100.7	99.9	81.3	99.4	102.4	85.7	102.0	97.3	80.9	94.5	97.3	83.4	99.7	98.2	5.9		
H ₃ PO ₄ (HCl 5%)					105.2	91.5	97.1	103.6	94.0	100.7	100.3	97.3	91.4	89.7	95.6	89.6		
王水					86.3	91.0	76.5	95.0	75.7	70.4	95.7	59.0	41.6	91.6	24.1	20.4		
HNO ₃		91.5	108.6	85.4	99.2	93.1	48.2	95.8	70.8	30.9	94.8	53.0	27.8	81.5	7.3	0.60		

ppm; 电热石墨管原子化法金0.5—50ppb、钯1—100ppb、铂10—1000ppb。

(四) 金、铂、钯的富集条件实验

1. 富集酸度实验

按工作曲线方法操作, 实验结果见表2。

多次实验表明, 金、铂、钯在 HCl、H₃PO₄ 或 HCl 和 H₃PO₄ 混合酸在一定的浓度范围内均有较高的富集效率, 提供了在一份试液中同时富集金、铂和钯的可能性。但钯和铂的富集效率随 HNO₃ 或王水浓度的增加而急剧下降, 钯在 H₂SO₄ 介质中的富集效率在 85% 以下, 并随 H₂SO₄ 浓度的增加而下降。选用盐酸和磷酸各为 5% 的混合酸。

2. 溴化钠对富集金、铂、钯的影响
实验结果表明, 0.5—3克溴化钠对富集10微克金和钯及100微克铂无影响。选用1克溴化钠。

3. 柠檬酸对富集金、铂、钯的影响
结果表明, 1—5克柠檬酸对富集10微克金和钯及100微克铂无影响。选用5克柠檬酸。

4. 脂胺泡沫塑料的用量实验

实验结果表明, 0.2克泡沫塑料可定量富集1000微克金、铂和钯, 说明脂胺泡沫塑料对金、铂和钯有较大的吸附量。考虑到地质样品的复杂性, 选用0.4克泡沫塑料。

5. 富集振荡时间实验

按工作曲线方法操作, 结果见表3。

表3 振荡时间与回收率(Au, Pd10 μ g, Pt100 μ g)

Table 3 Shaking time and recoveries (Au, Pd10 μ g, Pt100 μ g)

振荡时间 (min)		10	20	30	60
回收率%	Au	99.5	101.0	99.0	100.5
	Pt	90.0	99.0	99.0	97.5
	Pd	75.5	85.5	93.5	97.0

表3说明, 本法富集金的速率高于钯和铂。富集振荡时间选用30分钟。

6. 试液体积和富集效率

试验表明, 试液体积在50至150毫升范围内, 对金、铂、钯络阴离子的富集效率趋于稳定。选用100毫升。

7. 水冲洗泡沫塑料实验

泡沫塑料富集 [AuCl₄]⁻、[PtCl₆]²⁻、[PdCl₄]²⁻ 是在试液和酸不溶物的样品残渣中进行的, 泡沫塑料夹带的样渣需用水洗掉, 自来水冲洗挤压30次对富集的金、铂和钯无损失。实际冲洗10次即可, 在批量生产分析中, 可用金属丝将泡沫塑料穿串, 在水池中荡洗也可。

(五) 解脱实验

富集在泡沫塑料上的金、铂、钯络阴离子可与硫脲反应, 形成亲水性的金、铂、钯硫脲络合物而被解脱下来, 解脱液可直接用火焰或石墨管电热原子化法测定。

1. 硫脲浓度实验

实验结果表明, 0.5—3% 的硫脲溶液 5—10毫升均可定量解脱富集在泡沫塑料上的金、铂、钯。选用1% 的硫脲溶液作为解脱液。

2. 解脱时间实验

解脱液放置24小时, 金、铂、钯的吸光度无明显变化。

(六) 其他离子的影响和抑制

按工作曲线方法操作, 下列元素的量

(mg) (以氯化物或硫酸盐形式加入):
 (2000) Ca, K, Na, (1000) Fe(III), Mg, Al, (500) Mn(II), Cu(II), (100) Li, Sr, Ba, Sn(II), Cr(III), Ni, (50) Co, (10) Zn, Rb, Cs, B(III), Ga(III), Zn(III), Tl(I), Si(IV), Sb(III), Bi(III), Pb, Se(IV), La(III), As(III), (5) V(III), Mo(VI), W(VI), Ti(IV), Ge(IV), (2) Ag, Cd, (1) Os(VI), Ir(IV), Rh(III), Ru(III) 及以上离子的混合实验, 对富集和测定10微克金和钯及100微克铂无明显干扰(除Zn, Cd, Fe(III), Pb, Sb(III), Bi(III), W(VI), Mo(VI)外, 更大量未做)。Au(III)、Pt(IV)、Pd(II)相互达500倍量时无明显干扰, 这与脂胺泡沫塑料饱和富集量较大和对各元素离子富集能力强弱不同等因素有关。

以下元素的离子超过实验量时产生干扰: Cd和Zn因被脂胺泡沫塑料富集而降低了对Pt(IV)和Pd(II)的富集效率, 可用NaBr消除; 因部分Fe(III)被脂胺泡沫塑料富集而降低Pt(IV)和Pd(II)的富集效率产

生负干扰, 可用 H_3PO_4 与Fe(III)形成络合物掩蔽消除, 或用抗坏血酸还原Fe(III)为Fe(II)消除干扰; Pb、Sb(III)、W(VI)、Mo(VI)可用柠檬酸络合掩蔽, 防止因沉淀吸附Au(III)、Pt(IV)、Pd(II)所产生的负干扰; Bi(III)被脂胺泡沫塑料富集, 解脱时被硫脲还原为金属铋析出, 影响金、铂、钯的测定, 可在硫脲盐酸介质中解脱, 防止铋金属析出。

(七) 矿石分析

称取20克矿样于瓷皿中, 置入高温炉, 升温至600℃灼烧1—2小时, 移入250毫升锥形瓶中, 加HCl70毫升和过氧化氢溶液6毫升, 摇匀, 冷溶1小时, 再加6毫升过氧化氢溶液, 摇匀, 再冷却1小时, 低温加热蒸发至湿盐状。加100毫升热水浸取, 滴加 H_3PO_4 至Fe(III)颜色消失, 加柠檬酸5克, 溴化钠1克。加一块泡沫塑料(以下操作同工作曲线)。根据金、铂、钯的含量选用火焰法或石墨管电热原子化法测定。

本法在生产分析试用期间, 随生产样品

表 4 标准样品和管理样分析结果*

Table 4 Analytical results in standard samples

元 素	Au			Pt			Pd		
	含量(g/T)	原结果	本法结果 (\bar{X})	变动系数 (%)	原结果	本法结果 (\bar{X})	变动系数 (%)	原结果	本法结果 (\bar{X})
72—Pt—02	0.16	0.156	4.38	0.35	0.35	6.50	0.15	0.148	5.70
地01	0.3	0.26		5.0	5.3		7.1	6.9	
A73	0.53	0.51		0.95	0.96		0.48	0.46	
79—Pt—01				0.12	0.11		0.24	0.23	
72—Pt—01				0.07	0.08	7.4	0.03	0.035	8.3
DZCV—1				0.010	0.008	8.2	0.007	0.006	9.1
MGI—Au01	3.59	3.60	5.3						
MGI—Au02	7.16	7.13	4.2						
MGI—Au03	14.0	14.1	3.8						
MGI—Au04	19.4	19.0	2.7						
黄石4A	3.7	3.77	4.6						

* 金和地01号样金、铂、钯为火焰法测定结果, 其余样品中铂和钯的结果均为石墨管电热原子化法测定。

分析测定了11个标准和管理样品, 结果见表6。

参 考 文 献

〔1〕 杭州大学编, 分析化学手册, 第二分册, 化学分析, 化学工业出版社, 182, 1982。

〔2〕 王继森、韩鹏、范斌, 分析化学, 13(2), 101, 1985。

〔3〕 Braun, T. Faray, A. B. Anal. Chim. Acta. 61, 265, 1972。

〔4〕 岩矿分解方法编写组编, 岩矿分解方法, 科学出版社, 16, 1978。

Application of Esteramine Foam in Analysis

Wang Jisen Lin Lei

The ionic exchange behavior of $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ and $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ on esteramine foam has been studied. $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ and $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ are adsorbed from HNO_3 - H_3PO_4 solution and desorbed with 1% thiourea solution, and then determined directly by flame or graphite furnace AAS. This method has been used for the determination of 0.3—30ppm Au and Pd, 6—200ppm Pt by flame AAS, 0.5—50ppb Au, 1—100ppb Pd, 10—1000ppb Pt by graphite furnace AAS. in geological samples.