

巯基棉分离富集光度法测定矿石中微量钡

刘玉茹 安莲英 陈明德 戴辰元*

成都地质学院应用化学系

摘要 本文系统地研究了巯基棉柱分离富集钡(Ⅱ)的最佳条件,建立一种用0.1克巯基棉对微量钡(Ⅱ)分离富集的可行方法。解决了湿法溶样,用3,5-diCl-PADAT光度法测定矿石中微量钡时,常见离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 $\text{Ti}(\text{IV})$ 等的干扰问题。方法操作简便、快速,结果准确。用于矿石样品测定,结果满意。

文献报导吡啶杂环偶氮试剂中的5-[(3,5-二氯-2-吡啶)偶氮]-2,4-二氨基甲苯(3,5-diCl-PADAT)是光度法测定微量钡灵敏度高($\epsilon_{\text{表观}}$ 为 $8.3 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),选择性较好的一种显色试剂^[1]。该试剂自1978年在国内合成以来,已应用于钡、钴、镍、汞、银和铁等元素的光度法测定。对于微量

钡的光度法测定结果表明,铁(Ⅲ)、铝(Ⅲ)、钛(Ⅳ)等常见杂质离子允许量不能满足湿法测定矿石中微量钡的要求。

笔者选用富集倍数大,吸附率高,交换速度快,选择性高的巯基棉纤维作离子交换载体,在1mol/LHCl中,钡与巯基结合定量吸附在巯基棉纤维上,用2%KBrO₃-2mol/LHCl溶液作解脱剂,使钡由二价转化为四价从巯基纤维上解脱下来,从而消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、

* 现在青海地矿局测试中心工作。

Ti(Ⅵ)等杂质离子对钡测定的影响,提高了方法的选择性。所拟定的方法对矿样中微量钡进行分离富集,用3,5-diCl-PADAT作显色剂分光光度法测定矿样中的钡量,结果准确、可靠,变异系数范围为 $4.23 \pm 1.02\%$ 。

实 验 部 分

一、主要试剂和仪器

1. 钡标准溶液:用纯金属钡制成含钡 $100\mu\text{g/ml}$ 贮备液(1mol/L HCl介质)取贮备液用1mol/L HCl稀释配成 $10\mu\text{g/ml}$ 工作溶液。

2. 3,5-diCl-PADAT溶液:0.03%乙醇溶液。

3. 巯基棉按常法制备^[2]。

4. 721型分光光度计(重庆分析仪器厂)。

二、巯基棉柱的制备

称取0.1克巯基棉,均匀地装入60ml洗净烘干的长颈分液漏斗颈部管内,柱长100mm,直径5—6mm。

三、实验方法

1. 钡分离富集的方法:先用水淋洗制备好的巯基棉柱二次,再用1mol/L HCl浸泡达平衡,取不同量的钡工作溶液于60ml长颈分液漏斗中,加入3ml 1mol/L HCl混合后,打开活塞,以4ml/min的速度通过巯基棉柱子,用1mol/L HCl洗涤分液漏斗三次(每加一种试剂前,柱子中溶液保持在活塞之上,以防空气进入),加入2%KBrO₃溶液3ml浸泡柱子,用12ml 2mol/L HCl淋洗三次,流出液用100—150ml烧杯承接,再用水淋洗2—3次。在流出液中各加入1ml浓H₂SO₄, HNO₃和HClO₄后,置于电热板上加热蒸干,取下冷却后,加入少量6mol/L HCl让白烟冒尽。干渣用2ml 6mol HCl溶解后转入25ml比色管中,用水稀释约12ml,以下步骤按钡的测定方法进行。

2. 钡的测定方法:取20微克钡工作溶液于25ml比色管中,用1mol/L HCl稀至10ml体积。加入0.5ml 0.03% 3,5-diCl-PADAT乙醇溶液,摇匀、在70—80℃水浴中保温10—15分钟,取下冷却至室温,用1mol/L HCl稀释至刻度,摇匀。用1厘米比色皿,在580nm处,以试剂空白为参比,测量显色溶液的吸光度。

结果和讨论

一、巯基棉分离富集钡最佳条件的选择

1. 上柱酸度的选择:分别取20微克钡工作溶液,在不同浓度盐酸介质中上柱。实验结果表明,钡(Ⅱ)上柱酸度在0.1—3.0 mol/L HCl范围内都能定量地吸附在巯基棉纤维上,杂质离子在流出液中。考虑干扰离子的水解和巯基的分解问题,实验选出1mol/L HCl为钡(Ⅱ)的上柱酸度。同时用1mol/L HCl淋洗杂质离子三次。

2. 上柱速度的影响:各自以20微克钡(Ⅱ)在1mol/L HCl中进行上柱,以2—10ml/min的速度通过巯基棉柱子,并以相同的速度进行洗脱。试验结果,流速对钡(Ⅱ)的吸附和洗脱没有影响,本文采用4ml/min的流速进行实验。

3. 解脱介质的选择:当有NaBrO₃存在时,PdCl₂在酸性盐酸溶液中将生成PdCl₄^[3],使与巯基结合的钡(Ⅱ)转化成钡(Ⅵ)而脱离巯基,随解脱液从巯基棉纤维上流下来。据此进行实验,结果证明,解脱液酸度在0.5—8.0mol/L范围内,都可把吸附在巯基棉柱上的20微克钡定量地解脱下来。若无NaBrO₃存在时,钡量回收率为零。为了节省试剂和减少柱子上巯基的流失,实验选用2mol/L HCl为洗脱酸度。

能够解脱巯基棉纤维上钡(Ⅱ)的解脱剂除NaBrO₃外,还有NaOH等溶液^[4]。试验结果钠和钾的溴酸盐溶液效果是一致的。2%

KBrO₃溶液用量在0.75—6.0ml范围内,都可将20微克钼定量解脱下来,实验选用3ml。也可配成2%KBrO₃—2mol/LHCl溶液3ml进行解脱,其效果不变。对于解脱了钼的柱子,最后用2mol/LHCl12ml分三次淋洗,把解脱液全部置换出来。

4. 温度的影响: 实验证明, 温度在5—40℃范围内对巯基棉纤维分离富集钼(Ⅱ)无影响。因此在不同地区的室温下, 都可以用巯基棉柱对钼(Ⅱ)进行分离富集。

5. 标准钼量的回收实验: 取不同体积钼工作溶液, 用选定的条件, 按实验方法进行试验, 其中20微克钼6次测得结果的平均值为19.9微克, 标准偏差为0.349微克, 变异系数为1.75%, 表明了方法的准确度和精度均好。

二、巯基棉柱的吸附量

在所拟定的条件下, 装有0.1克巯基棉,

直径5—6mm, 长度80—120mm的柱子能吸附100微克以内的钼量, 其回收率范围为100±2.5%。

三、巯基棉柱的再生

实验证明, 用2mol/LHCl淋洗的巯基棉柱, 用水洗为中性后仍可再生四次, 其对钼(Ⅱ)的吸附率不变。

四、共存离子的影响

按实验方法分别考查了20种离子通过巯基棉柱分离富集后进行测定。按±5%的误差范围来衡量, 各离子的允许量见表1。

结果表明, 杂质离子与钼(Ⅱ)在一起通过巯基棉分离富集后, 虽然Au(Ⅱ)和Pd(Ⅱ)一同解脱下来允许量未增加, 但对测定也无影响, 而常见杂质离子的允许量大大提高, 钼回收率均在95.1—105%的范围内。

表1 共存离子的影响(钼, μg)

共存离子	未上柱允许量(mg)	上柱允许量(mg)	测得钼量(μg)	回收率(%)	共存离子	未上柱允许量(mg)	上柱允许量(mg)	测得钼量(μg)	回收率(%)
Fe ³⁺	20	100	19.0	95.0	Sb ³⁺	/	20	19.1	95.5
Al ³⁺	5.0	100	19.1	95.5	Ir ⁴⁺	0.1	0.1	20.0	100
TiO ₂	2.0	30	19.3	96.5	Pt ⁴⁺	1.0	2.0	20.9	105
Mn ²⁺	5.0	10	19.8	99.0	Ag ⁺	0.25	0.5	19.1	95.5
Cu ²⁺	4.0	50*	20.0	100	Rh ³⁺	1.0	2.0	20.0	100
Co ³⁺	3.0	50*	20.0	100	Ru ³⁺	5.0	5.0	19.3	96.5
Ni ²⁺	1.5	50*	20.0	100	Hg ²⁺	5.0	2.0	19.3	96.5
Ca ²⁺	10	100	19.1	95.5	Pb ²⁺	5.0	2.0	20.2	101
Mg ²⁺	10	100	20.0	101	Ge ⁴⁺	/	5.0	19.1	95.5
Au ³⁺	0.3	0.3	19.1	95.5	SO ₄ ²⁻	/	400	19.1	95.5

*未作上限

五、工作曲线的绘制

分别吸取0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、15.0、20.0微克钼工作溶液于带有巯基棉柱60ml分液漏斗中, 加3ml 1mol/LHCl, 摇匀后按实验方法(1)进行上柱、洗脱。流出液处理后, 在1mol/LHCl酸度下, 用3,5-diCl-PADAT作显色剂, 按钼的测定方

法进行操作, 由测得的吸光度绘制工作曲线。实验证明, 试剂空白溶液通过巯基棉柱处理后, 显色溶液的吸光度显著降低, 提高了钼络合物和试剂空白的相对吸光度, 使测定钼量范围由原来的0.020~0.80ppm, 扩大到0.004~0.80ppm。

矿样分析

一、试样分解

称取1—20g*试样于300ml烧杯中,加水润湿后,用王水(若试样含硅高,加少量HF或NH₄F)在低温电热板上加热至试样分解完全,蒸干、再用盐酸赶尽硝酸。取下冷却后,用20ml HCl溶解盐类,加一定量的水煮沸取下,冷至室温,用定性滤纸过滤,残渣用1mol/L HCl洗涤3—5次,滤液上柱。若试样分散分解,将滤液合并后上柱。

二、测定方法

上柱溶液通过巯基棉柱,用1mol/L HCl

冲洗杯壁,以下步骤按实验方法(1)进行。洗脱流出液经处理后,控制在1mol/L HCl中,按实验方法(2)的步骤进行光度法测定。用本文拟定的方法测定了矿样中的钯量,部分结果列于表2。

6次测得1号铜镍矿中加入钯量和5次测得3号管理样中含钯量平均结果分别为9.98g/t和7.60g/t,标准偏差分别为0.320g/t和0.398g/t,变异系数范围为4.23±1.02%,本法对试样测定结果的准确度和精密度都符合质量要求。

* 称样量大,采取分散分解试样后,再合并。

表2 矿样分析和回收实验结果

样号	样名	取样量(g)	原样中 ^b 含钯量(g/t)	加入钯量(μg)	测得值(g/t)	回收率(%)
1	铜镍矿 ^a	1	0.15	10	10.2 9.79 9.80 10.0 9.71 10.4	100 96.5 96.6 98.5 95.7 103
2	铜镍矿 ^a	20	0.15	/	0.13	86.7
3	云南管理样	1	7.25	/	7.55 7.66 7.45 7.66 7.66	104 106 103 106 106
4	老街管理样	5	0.21	/	0.233	113

^a 桂林冶金研究所管理样。

^b 试样原结果。

参 考 文 献

- [1] 陈明德、刘玉茹《分析化学》7(4), 263, 1979。
[2] 刘桂琴、俞穆清等《环境科学丛刊》5(b), 47, 1984。

[3] 陈寿椿编《重要无机化学反应》第594页, 上海科学出版社, 1982年。

[4] 李声麟、谢运武《理化检验》(化), 22(5), 265, 1986。

〈收稿日期: 1988年2月2日〉

Determination of Trace Pd in Ores Using 3, 5-diCl-PADAT after Concentration with Sulphydryl Cotton Fiber

LIU Yuru, AN Lianying, CHEN Mingde and DAI Chenyuan

(Department of Applied Chemistry, Chengdu College of Geology)

The concentration and separation of Pd(II) were achieved by using a column packed with 0.1 g sulphydryl cotton fiber. The interferences from Fe(III), Al(III), Ti(IV), etc. were greatly reduced. The Pd content was determined by 3, 5-diCl-PADAT photometry. The method is simple and rapid, with adequate accuracy and precision.