文章编号：0254 - 5357(2007)05 - 0395 - 03

弱碱性阴离子树脂分离富集 - 发射光谱法测定痕量钯

王玉林[1,2]，孙爱琴[2,3*]，姚文生[2,3]，王 烨[3]，李艳华[3]
（1. 河南省地矿局第三地质调查队，河南 信阳 464000；
2. 河南省地质调查院，河南 郑州 450007；
3. 河南省岩石矿物测试中心，河南 郑州 450012）

摘要：在盐酸介质中，钯与氯离子发生反应生成配合物$[PdCl_6]^{2-}$，该配合物能被大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂吸附。吸附物灰化后，灰分与缓冲剂混合均匀，全部装入杯形电极，发射光谱法测定钯。方法检出限为 0.12 ng/g(10.0 g 样品)。方法经国家一级标准物质验证，测定值与标准值相符，精密度(RSD，$n=12$)为 8.9% ~13.9%，回收率为 89% ~118%。方法已用于测定水系沉积物中的痕量钯。

关键词：弱碱性阴离子树脂；分离富集；钯；发射光谱
中图分类号：O658.1；O657.31；O614.823 **文献标识码**：B

Determination of Trace Palladium by Emission Spectrometry with Alkalescence Anion Resin Pre-concentration

WANG Yu-lin[1,2], *SUN Ai-qin*[2,3*], *YAO Wen-sheng*[2,3], *WANG Ye*[3], *LI Yan-hua*[3]
(1. 3th Geological Exploration Team of Henan Bureau of Geological Exploration and Mineral Resources Development, Xinying 464000, China;
2. Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou 450007, China;
3. The Geoanalysis Center of Henan Province, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: In 1% ~10% of hydrochloric acid solution, Pd^{2+} forms $[PdCl_6]^{2-}$ with Cl^- and the complex can be adsorbed by Styrene-DVB-D301G macropore alkalescence anion resin. The adsorption material is ashed and mixed with buffer, then added in electrode and determined by emission spectrometry. The detection limit of the method is 0.12 ng/g for Pd. The method has been applied to the determination of Pd in National Standard Reference Materials and the results are in agreement with the cerified values. The recovery of the method is 89% ~118% with precision of 8.9% ~13.9% RSD ($n=12$). The method has been also applied to the determination of trace Pd in sediments.

Key words: D301G resin; pre-concentration; palladium; emission spectrometry

钯具有良好的催化性能，是新一轮国土资源大调查中重点寻找的元素之一。水系沉积物中钯的含量很低，一般为($0.x \sim xx$) $\times 10^{-9}$，分离富集是测定痕量钯的必需手段。钯的分离富集方法较多，主要有活性炭富集[1]、泡塑富集[2]、离子交换树脂富集[3]、试金法富集[4]、流动注射在线分离富集[5]等。

收稿日期：2006-12-11；修订日期：2007-03-15
基金项目：国土资源大调查项目资助(1212010660901 - 03)
作者简介：王玉林(1968 -)，女，河南信阳人，工程师，从事分析测试及方法研究工作。E-mail：wyl0903@sohu.com。
通讯作者：孙爱琴(1967 -)，女，河南郑州人，高级工程师，从事测试及方法研究工作。E-mail：saq1868@sina.com.cn。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

测定方法主要有催化光度法[6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP－MS)[7－8]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP－AES)[9]、石墨炉原子吸收光谱法[10]、发射光谱法[1－2]等。本文采用大孔弱碱性阴离子交换树脂分离富集钯,对树脂的使用介质、酸度、树脂的粒度、动态、静态吸附回收率、曝光时间、缓冲剂等条件进行了试验。该树脂对钯的选择性吸附较好,对钯的吸附回收率较高,富集效果好。

1　实验部分

1.1　仪器及工作条件

WP－1 型一米平面光栅摄谱仪(北京第二光学仪器厂),光栅刻线 1 200/mm,闪耀波长 300 nm,一级光谱,狭缝 12 μm,中间光栏 3.2 mm,三透镜照明系统。

光源:交流电弧发生器,电压 220 V,电流 12 A,曝光时间 15 s。

上电极为锥形,下电极为 φ 2 mm×1.2 mm×0.5 mm 杯形,紫外Ⅰ型相板,A＋B 显影液,显影时间 4 min。

分析线对 Pd 324.70 nm/背景(0～200 ng),Pd 292.25 nm/背景(200～20 000 ng),背景为测定谱线左侧。

GBZ－Ⅱ光电译谱仪(湖北省岩矿测试研究所),测量狭缝宽度 0.20 mm,狭缝高度 10 mm。

1.2　实验条件及主要试剂

Styrene－DVB－D301G 大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂(天津南开大学化工厂)称取 200 g 树脂,粉碎至 0.177 mm(过 80 目筛),加入 0.6 mol/L HCl 4 000 mL,摇匀,浸泡 7 d,制备成 50 g/L 的树脂,用时摇匀。

定量滤纸浆:100 g 中速定量滤纸,加水揉碎,补加蒸馏水至 10 L,制得 10 g/L 的纸浆。使用时用蒸馏水按质量比 1∶1 稀释。

光谱缓冲剂:光谱纯石墨粉和氧化锌按质量比 1∶1 配制。

Pd 标准溶液:称取 0.100 0 g 金属钯,置于 100 mL 烧杯中,用王水溶解后加入 0.2 g NaCl,在水浴上蒸干,用 8 mol/L HCl 赶 HNO_3 三次。加入浓 HCl 10 mL、水 20 mL,待盐类溶解后将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液中 Pd 的浓度为 1 g/L。工作液现用现配。

吸附柱制作:向吸附柱中加入 20 mL 5 g/L 定量滤纸纸浆减压抽干压紧,向 800 mL 5 g/L 纸浆中加入 40 mL 50 g/L 树脂,搅匀,用 20 mL 玻璃勺分别加入 20 个吸附柱,抽干后每个吸附柱再加 20 mL,抽干压紧。将 φ 70 mm 布氏漏斗置于吸附柱上,放入中速定性滤纸,加入 30 mL 5 g/L 定性滤纸纸浆,控制滤速为 10～15 mL/min。

1.3　实验方法

取一定量的 Pd 标准溶液于 250 mL 烧杯中,调整酸度为 1.2 mol/L HCl 介质,用树脂吸附后灰化。灰分加入光谱缓冲剂,按选定条件摄谱,用 GBZ－Ⅱ光电译谱仪测量 Pd 的谱线黑度,计算 Pd 的含量,试验各种因素对测定的影响。

2　结果与讨论

2.1　预富集条件

根据文献[3],当分析溶液中 HCl 浓度为 0.12～1.8 mol/L 时,Pd 的吸附率达到最高。本实验吸附介质及吸附时酸度采用 1.2 mol/L HCl,选择过 0.177 mm(80 目)筛的树脂作吸附剂,采用动态吸附方式富集钯,当树脂用量为 0.04 g 时,可达到定量回收。本实验选取树脂用量为 0.10 g。

2.2　摄谱时间的影响

移取 500 ng Pd 标准溶液,按实验方法用树脂吸附、灰化,装入 φ 2 mm×1.2 mm×0.5 mm 杯形下电极。摄谱电流为 12 A,每隔 5 s 相板移动一次,共移动 6 次。用 GBZ－Ⅱ光电译谱仪按测光条件测光,绘制摄谱时间(t)－黑度(P 值)曲线,当摄谱 10 s 时,Pd 大部分已经激发。本实验选择摄谱时间为 15 s。

2.3　干扰试验

针对地质样品的基体组成进行了干扰试验。Al^{3+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、K^{+}、Na^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等均不干扰 Pd(Ⅳ)的分离富集和测定。其中 Fe^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 高达 3 000 mg,Al^{3+} 高达 2 000 mg 都不干扰,主要是这些阳离子不形成氯络阴离子,与 $[PdCl_6]^{2-}$ 没有竞争吸附作用。其他贵金属如 Pt、Au、Rh、Ir 等虽以氯络阴离子形式存在,但实验表明,Pt、Au、Rh、Ir 这些贵金属的谱线不与 Pd 的谱线重叠,不干扰 Pd 的测定。

2.4　回收率

分别移取 1、2、4 ng Pd 标准溶液,加入经 650 ℃灼烧过的样品中,然后加入 40 mL 王水,在电热板上蒸至小体积,加入 0.5 g 尿素分解 HNO_3,以下按本法选定条件进行试验,计算方法回收率(R)。由表 1 结果可见,方法的回收率为 89%～118%。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

表 1　回收率试验

Table 1　Recovey test of the method

试样①	m(Pd)/ng								R/%
	加入量	分次测定值					$\bar{x}$	回收量	
1	1.0	3.4	3.6	4.2	3.3	4.4	3.78	1.18	118
2	2.0	4.2	4.6	5.0	4.1	4.0	4.38	1.78	89
3	4.0	6.4	6.8	7.8	6.6	6.1	6.74	4.14	104

① 试样均为 10 g 样品,含钯 2.6 ng。

2.5　精密度与检出限

称取铂族元素地球化学成分国家一级标准物质 GBW 07288、GBW 07289 和 GBW 07291 各 12 份,按本方法预富集后,用发射光谱法按选定的条件测定,计算其相对标准偏差(RSD)。由表 2 结果可见,方法的精密度为 8.9% ~13.9%。

表 2　精密度试验

Table 2　Precision test of the method

样品编号	w(Pd)/(ng·g^{-1})							R/%
	标准值	分次测定值					$\bar{x}$	
GBW 07288	0.26	0.28	0.26	0.23	0.30		0.26	13.9
		0.29	0.22	0.26	0.24			
		0.21	0.29	0.32	0.22			
GBW 07289	2.3	2.7	2.8	2.1	2.2		2.4	9.2
		2.4	2.2	2.5	2.3			
		2.2	2.5	2.6	2.3			
GBW 07291	60	55	60	62	55	54	63	58	8.9
		53	56	67	55	51	65		

采用 Styrene – DVB – D301G 树脂吸附,灰化后灰分很少(灰分质量 0.2 mg,富集倍数可达 10 g/0.2 mg = 50000),降低了背景值,从而方法检出限降低。按本法测定条件,对空白样品平行测定 12 次,计算其平均值为 0.72 ng,以 3 倍标准偏差($3s$)计算 Pd 的检出限为 1.2 ng;以 10 g 称样量计,Pd 的检出限为 0.12 ng/g。

3　样品分析

准确称取 10.0 g 样品于瓷舟中,将瓷舟置于低温马弗炉中,升温至 650 ℃ 后继续灼烧 1.5 ~ 2 h。取出样品放凉,倒入烧杯中加水润湿。加入 40 mL 王水,置于电热板上蒸至小体积,加入 0.5 g 尿素分解 HNO_3,冷却后加水至 100 mL,摇匀后倒入制作好的布氏漏斗中,减压抽滤。用 0.6 mol/L HCl 洗涤烧杯及漏斗,取下布氏漏斗。用 20 g/L NH_4HF_2 及 0.6 mol/L HCl 洗涤吸附柱。取出纸饼,放入5 mL瓷坩埚中,置于低温马弗炉中,升温至 650 ℃ 灰化完全,加入 3 mg 光谱缓冲剂。按摄谱仪条件摄谱及测量 Pd 的谱线黑度值,计算分析结果。由表 3 样品分析结果比较看出,本法与标样的标准值符合较好。

表 3　分析结果对照

Table 3　Comparison of analytical results of Pd in National Standard Reference samples with certified values

样品编号	w(Pd)/(ng·g^{-1})		样品编号	w(Pd)/(ng·g^{-1})	
	标准值	测定值		标准值	测定值
GBW 07288	0.26 ± 0.05	0.26	GBW 07291	60 ± 9	58
GBW 07289	2.3 ± 0.2	2.4	GBW 07293	568 ± 51	580
GBW 07290	4.6 ± 0.6	4.5	GBW 07294	15.2 ± 2.3	15

4　参考文献

[1] 唐志中,颜芝,王军. 活性炭富集化学光谱法测定化探样品中的痕量铂、钯、金[J]. 黄金,2003,24(9):48 – 50.

[2] 李承元,李蓉,赵刚,等. 负载泡沫塑料富集发射光谱测定化探样品中痕量金、铂、钯[J]. 黄金,2005,26(12):48 – 50.

[3] 孙爱琴,唐志中,姚文生,等. 树脂分离富集 – 石墨炉原子吸收测定痕量钯[J]. 贵金属,2003,24(3):36 – 40.

[4] 孙中华,章志仁,毛英. 小试金 – 光谱法同时测定地质试样中的痕量铂、钯、铑、铱[J]. 贵金属,2002,23(4):39 – 42.

[5] 李中玺,周丽萍. 流动注射在线分离富集 – 电热原子吸收法测定地球化学样品中的痕量金、铂、钯[J]. 分析试验室,2003,22(3):8 – 12.

[6] 李慧芝,周长利,杨军. 聚酰胺分离富集催化动力学光度法测定痕量钯Ⅱ[J]. 分析化学,2002,30(11):1359 – 1362.

[7] 谢烈文,侯泉林,阎欣,等. 电感耦合等离子体质谱分析通古斯大爆炸地区沉积物中超痕量铂族元素[J]. 岩矿测试,2001,20(2):88 – 90.

[8] 杨仲平,靳晓珠,黄华莺,等. TNA 负载聚氨脂泡塑富集 ICP – MS 测定地球化学样品中痕量金、铂、钯[J]. 分析试验室,2006,25(9):99 – 102.

[9] 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 – 35.

[10] 强洪,贺闰娟,丁军,等. 聚氨脂泡塑富集 – 石墨炉原子吸收法测定痕量钯的研究[J]. 现代仪器,2005(1):19 – 22.

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn