

聚胺酯泡塑富集-石墨炉原子吸收法测定痕量钯的研究

强 洪 贺润娟 丁 军 朱若华*

(首都师范大学化学系 北京 100037)

摘 要 在强酸性条件下,利用聚氨酯泡沫塑料对样品中钯(II)离子的选择性吸附作用,对钯离子进行富集,泡塑经 HNO_3 、 HClO_4 等消解处理,然后加入基体改进剂 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,经石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定其中金属钯元素的含量。实验结果显示,金属元素钯在 $0 \sim 72\text{ng/mL}$ 范围内线性关系良好,线性方程为 $A = 0.01115 + 0.00665 \times C(\text{ng/mL})$,相关性系数 $r = 0.99843$,检出限为 0.4887ng/mL 。标准矿样加标回收率为 107% 左右,尘土样品加标回收率为 $98.1\% \sim 102.1\%$,结果令人满意。

关键词 钯 聚氨酯泡沫塑料 石墨炉原子吸收法

贵金属元素钯作为汽车尾气处理装置中的“三效催化剂”之一,被广泛用于汽车排尾净化装置,为保护环境起到重要作用,但其产生的环境污染和危害已经引起人们的广泛重视。

我国为钯资源比较贫乏的国家,国内回收钯的产量估计比矿产钯高出很多。因此,研究钯的测定分析方法具有非常重要的意义。

由于金属钯元素在自然界的含量极低,而直接测定常受共存物质的影响,贵金属之间也可能互相干扰,因此测定前通常要分离与预富集,常用的有有机溶剂萃取^{1,2}、熔融萃取法萃取³、活性炭吸附富集、离子浮选、离子交换、共沉淀富集⁴等,但对大量样品的测定比较耗费时间,对于严重的离子干扰也难以消除。

泡沫塑料(以下简称泡塑)是一种常用的富集、分离金属离子的物质,它具有大的比表面、疏水、易吸附有机溶剂等特性,对贵金属特别是金具有选择性吸附作用,因此常用它来吸附 Au^5 、 Pt^6 、 Pd^{7-9} 等元素,或者负载活性炭、三正辛胺、巯基粉等在泡塑上面进行吸附。贵金属在溶液中有多种络合形态,不同的络合形态之间有着完全不同的性质。泡塑对痕量金、铂、钯的络阴离子有很强的富集能力,而试液中又以 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 最为稳定, NaBr 、 SnCl_2 的加入既提供一个还原环境,同时也可提高泡塑的吸附率^{7,8}。

虽然在强酸条件下聚氨酯泡沫塑料可以富集¹⁰溶液中的痕量钯,但是进行原子吸收测定时,背景高,基本干扰严重。本文研究各种基体改进剂对降低背景干扰的作用,发现加入基体改进剂,可以降低基体干扰,改善测量灵敏度,通过石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定矿石与土壤样品溶液钯(II)的含量,实

验结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及材料

1.1.1 仪器 Z-8000 偏振塞曼石墨炉原子吸收光谱仪(日本日立公司,钯空心阴极灯);石墨管:国产高纯热解石墨管(北京朝阳天宫电器厂)。

1.1.2 试剂 钯(II)标准溶液(购自北京钢铁研究所):按常规配置的储备液,使用时用稀盐酸逐级稀释到所需浓度;氯化亚锡(SnCl_2)溶液的配制:称取 4g 氯化亚锡固体于 100mL 烧杯中,加 10mL 浓盐酸溶解,然后用水稀释,定容在 100mL 容量瓶中。

盐酸(HCl):1:1的盐酸、 1mol/L 的盐酸、浓盐酸;高氯酸(HClO_4);浓硝酸(HNO_3);硝酸镍溶液($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$): 5mg/mL ;双氧水(H_2O_2);EDTA溶液: 1mol/L 。

以上除非注明,所用试剂均为分析纯,购自北京试剂公司,所有溶液都用二次去离子水配制。

1.1.3 材料 聚氨酯泡沫塑料(每块剪成约 0.2g ,购自北京市科飞昌盛泡沫塑料有限责任公司)。

1.2 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件

1.2.1 基本操作条件 灯电流: 10mA ;波长: 247.6nm ;狭缝: 0.4nm ;进样量: $20\mu\text{L}$;载气:氩气;程序升温阶段: 200mL/min 。

1.2.2 程序升温步骤(见表1)

1.3 实验方法

1.3.1 测定 取含一定量的 $\text{Pd}(\text{II})$ 离子的溶液置于 100mL 小烧杯中,加入 5mL 0.04g/mL SnCl_2 溶液, 5mL (1:1) HCl 溶液,摇匀后,加入一块约 0.2g 聚氨酯泡沫塑料,充分吸附约 2h ,在这个过程中可以用玻璃棒等搅拌、挤压泡塑,使其能够充分的进行吸附。然

后将泡塑挤干,用二次去离子水冲洗3次,加入10 mL HNO₃,1mL HClO₄,于电热板上加热溶解至冒白烟,稍冷,加约3mL(1:1)HCl吹洗杯壁,加约1mL H₂O₂,蒸至近干,再用2mL HCl溶解,蒸至近干,重复一次,然后准确加入5mL 1mol/L HCl溶解,混匀,抽滤除去不溶物,加0.7mL Ni(NO₃)₂溶液于10mL比色管中,摇匀,按表1条件用GFAAS测定。

表1 钯原子化程序升温步骤

步骤	起始温度 T()	结束温度 T()	升温时间 (s)
Dry	80	100	20
Dry	100	100	10
Ash	100	1300	15
Ash	1300	1300	10
Atom	2700	2700	5
Clean	2800	2800	3

1.3.2 样品处理 称取土壤样品10.0000g左右置于100mL的聚四氟乙烯烧杯中(上面放置一表面皿),加入15mL新配制的王水静置2h,于100 电热板上加热溶解,蒸至近干;冷却,加入2mL浓高氯酸,再次蒸至近干;然后加入5mL氢氟酸,待反应完毕后,冷却,加入2mL 20%NaCl溶液蒸至近干后,再加入5mL浓盐酸缓慢蒸至近干以赶尽NO₂。加入5mL 1M HCl溶液溶解,抽滤除去不溶物,二次蒸馏水洗涤残渣,洗涤液并滤液一起转入25mL带刻度的比色管中,以1mol/mL盐酸定容至25mL,贴上标签,保存待用。

2 结果与讨论

2.1 富集条件的优化

为比较富集条件,在盐酸、王水、盐酸+过氧化氢、盐酸+氯化亚锡不同介质中进行实验,结果表明盐酸+氯化亚锡介质中富集效果较好,氯化亚锡还可以还原Fe³⁺为Fe²⁺,使铁不影响测定,在0.04g/mL SnCl₂及HCl(1:1)介质条件下,泡塑对Pd(II)具有较好的选择性吸附作用。

2.2 基体改进剂种类的选择

吸附钯的泡塑经消解后直接进行测定,发现基体效应较大。根据原子吸收信号和背景吸收信号随温度变化的原理可知,为避免基体的背景干扰得到最强的原子吸收信号,灰化温度区域应越宽越好,通过选择基体改进剂,选择被测元素的灰化温度范围和降低基体吸光度,从而提高灵敏度。

在10mL比色管中加入1mL 240ng/mL Pd(II)标准溶液,分别加入0.5mL 5mg/mL的硝酸镁、抗坏血酸、

草酸、硝酸镁、硝酸镍、磷酸氢二铵、柠檬酸等基体改进剂,1mol/L HCl溶液稀释至5mL,GFAAS进行测定(见表2)。结果表明加入基本改进剂硝酸镍吸收峰值较大,背景较低,故选硝酸镍作为基体改进剂。

表2 基体改进剂种类的选择

编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
基体改进剂	硝酸镁	抗坏血酸	草酸	硝酸镁	硝酸镍	磷酸氢二铵	柠檬酸
\bar{A}_h	0.1987	0.2016	0.1885	0.0738	0.2401	0.1678	0.1729

2.3 基体改进剂用量的选择

在10mL比色管中加入1mL 240ng/mL Pd()标准溶液,加入Ni(NO₃)₂ 0.1~1.5mL,1mol/L HCl溶液稀释至5mL(见表3)。当Ni(NO₃)₂的用量为1.3~1.5mL时,吸收峰值较大,但其背也很高,而加入0.7mL时,虽然吸收峰值稍小于1.3~1.5mL,但其背景吸收较低,因此信噪比较好,故本实验选择加入0.7mL硝酸镍进行测定。

表3 基体改进剂用量的选择

编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
Ni(NO ₃) ₂ (mL)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5
\bar{A}_h	0.2513	0.2651	0.2838	0.3079	0.3073	0.3045	0.3103	0.3105
S/N	84	76	68	100	58	53	45	38

2.4 原子吸收温度条件的选取

2.4.1 灰化温度的选择 实验对240ng Pd(II)+0.7mL Ni(NO₃)₂+1mol/L HCl在2700 时进行原子化,从而选择灰化温度(700~1600)。结果见表4及图1显示,灰化温度在1300~1500 之间为平台区,在1500 以后吸收峰值开始下降,表明此时温度过高,体系已经开始部分原子化,考虑高温对仪器的损害,在平台区选择较低温度作为灰化温度,因此本实验选择1300 作为灰化温度。

表4 灰化温度的选择

灰化温度 ()	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
\bar{A}_h	0.2928	0.3088	0.3131	0.3135	0.3141	0.3207	0.3293	0.3311	0.3307	0.3222

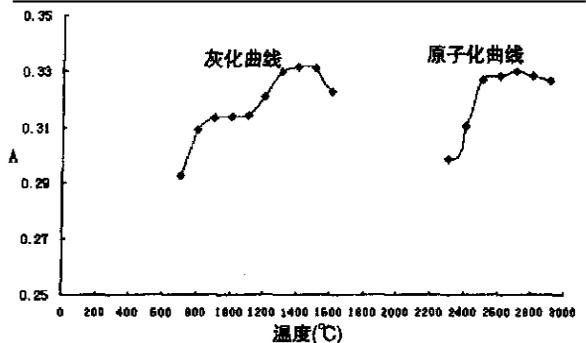


图1 原子化、灰化温度与吸收值关系

2.4.2 灰化时间的选择 实验对 240ngPd (II) + 0.7mL Ni(NO₃)₂ + 1mol/L HCl 稀至 5mL,灰化温度 1300,改变灰化时间 5s、10s、15s、20s 进行测定(见表 5),当灰化时间为 15s 时吸收峰值最高,背景也较低,故选择灰化时间 15s 合适。

表 5 灰化时间的选择

灰化时间(s)	5	10	15	20
\bar{A}_h	0.3204	0.3313	0.3471	0.2960

2.4.3 原子化温度的选择 实验对 240ng Pd(II) + 0.7mL Ni(NO₃)₂ + 1mol/L HCl 的反应体系在 1300 时进行灰化,改变原子化温度(2300 ~ 2900)。原子化温度在 2500 ~ 2800 之间为平台区,本实验选择吸收峰值最高的 2700 作为原子化温度合适。

表 6 原子化温度的选择

原子化温度()	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900
\bar{A}_h	0.2987	0.3102	0.3267	0.3280	0.3293	0.3280	0.3263

2.5 酸介质的选择

研究泡塑消解后不同酸介质对测量体系的影响。分别考察盐酸、硝酸、高氯酸及硫酸对体系的影响,结果表明以盐酸作为介质时的效果最好。实验表明,当浓度在 0.4 ~ 1.8mol/L 之间时,吸收峰值达最大且稳定,本实验选择酸度值为 1mol/L。

2.6 干扰离子

按照实验方法,测定 100ng Pd(II),相对误差在 ±5 % 时,部分共存离子的最大允许量(μg):V⁵⁺ (9), Cd²⁺ (0.35), Cu²⁺ (3), Pb²⁺ (3.5), Mo⁵⁺ (0.12), Ba²⁺ (40), Mn²⁺ (100), Cr³⁺ (7), Ni²⁺ (5), Fe³⁺ (2), Al³⁺ (100), Co²⁺ (0.2), Zn²⁺ (30), Bi³⁺ (6), Ca³⁺ (2), Ge⁴⁺ (2), Hg²⁺ (1), NO₃⁻ (20), SO₄²⁻ (20), CO₃²⁻ (10), Cl⁻ (30), Br⁻ (30), I⁻ (20), C₂O₄²⁻ (10), EDTA (100), 柠檬酸(6),在测定时可加入一定量的 1mol/L 的 EDTA 溶液以消除可能产生的金属离子干扰。

2.7 标准曲线

按照实验方法操作,由图 2 可知,钯含量在 0 ~ 72ng/mL 范围内线性关系良好。钯(II)的线性方程为 $A_1 = 0.01115 + 0.00665 \times C(\text{ng/mL})$,相关系数 $R = 0.99843$,检出限为 0.4887ng/mL, RSD % < 3 %。

2.8 标准样品测定

为检验和评价方法的可靠性和准确度,对标准样品进行测定。按 1.3.2 土样处理方法处理 GBW07293 铂族元素地球化学标准物质(称取 1.0000g)。测定时取 2mL 消解液,按 1.3.1 进行测定。对于已知含量(理论值为 568ng/g)的矿样中钯的测定(见表 7),误差为 3 % 和 9 %,矿样 2 # 的误差

较大可能是由于样品不均匀,而取样量又较小所致, RSD % < 7 %。

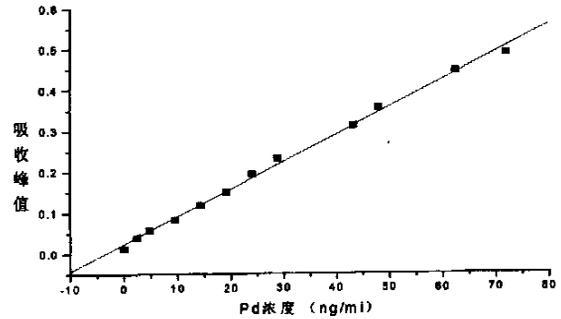


图 2 Pd 的标准曲线

表 7 样品中钯的测定结果(n = 5)

编号	取样量	消解液中浓度 (ng/mL)	样品中的含量 (ng/g)	误差
矿样 1 #	1.0000	2.79	585.04	3 %
矿样 2 #	1.0000	2.338	515.35	9 %

矿样加标回收实验(见表 8)。实验结果表明,泡塑对样品中钯的吸附率约为 85.8 %,样品中钯的含量为 ng/g 级,未用泡塑吸附的样品溶液比用泡塑吸附的样品溶液吸收值低很多,而且背景干扰特别大,说明泡塑对钯有选择性吸附的能力,效果较好,加标回收率在 107 % 左右, RSD % < 5 %。

表 8 矿样的加标回收率结果(n = 5)

编号	钯加入量 (ng)	钯回收量 (ng)	加标回收率 (%)
矿样 1 #	120	128.16	106.8
矿样 2 #	120	129.12	107.6

2.9 样品分析及回收率实验

按 1.3.2 处理样品,每个样品各取两份 5mL 土壤消解液,其中的一份加入 0.5mL 240ng/mL 钯标准溶液作加标回收,按 1.3.1 进行测定。

测土样时由于吸收峰值很低,接近于检出限,信号峰与仪器的基线有时候有些混淆,故影响到土壤样品中的钯元素含量的检测准确度,分析可能是土壤样品中钯含量较低,仪器等原因。但加标回收率较好,故说明此方法可用于测定样品中钯的含量(见表 9), RSD % < 10 %。

表 9 样品的加标回收率结果(n = 5)

编号	钯加入量 (ng)	钯测定量 (ng)	钯回收量 (ng)	加标回收率 (%)
土样 1 #	120	7.6	130.2	102.1
土样 2 #	120	4.7	122.52	98.1

3 结论

聚氨酯泡沫塑料对钯有选择性吸附能力,可用于富集样品中痕量的钯,结合石墨炉原子吸收法进行检测,方法回收实验良好,能满足一般分析要求。

参考文献

- Gao Piyang Gu Xuexin, Zhou Tianze, New separation method for chromium(VI) in water by collection of its ternary complex on an organic solvent - soluble membrane filter, Anal. Chim. Acta. 1996, 332(2~3):307~312
- 伊丽莹,张海政. APDC - MIBK萃取石墨炉原子吸收法测定地质样品中的痕量钯,地质科学,1995,30(2):190~194
- 肖宏展,梁树权. 熔融萃取法富集痕量铂和铑 - 石墨炉原子吸收光谱测定,分析试验室,1994,13(1):31~34
- 肖宏展,梁树权. 微晶萘共沉淀富集 - 石墨炉原子吸收法测定痕量银金钯,岩矿测试,1995,14(1):41~44
- 邹海峰,田丽玉,姜桂兰等. 聚氨酯泡沫对不同形态金吸附性能的研究及应用,岩矿测试,2001,20(3):187~190
- 赖锦秋. 负载泡塑富集、发射光谱法测定痕量金铂,矿产与地质,1999,13(3):188~190
- 赵平. 泡塑富集发射光谱法连续化探样品中超痕量金、铂、钯,光谱学与光谱分析,2001,21(2):235~236
- 谢娟. 泡塑富集分光光度法测定痕量金铂,西北地质,2003,36(1):105~108
- 黄华鸾. 高灵敏度化学光谱法测定金、铂和钯,光谱实验室,2002,19(4):516~521
- 郑厚琳,崔秀华. 泡塑富集无焰原子吸收光谱法测定矿石中微量钯,冶金分析,1994,14(2):43~44

Determination of trace palladium by graphite furnace atomic absorption spectroscopy after preconcentration with polyurethane foam plastics

Qiang Hong He Runjuan Ding Jun Zhu Ruohua

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract This work studied the selective absorption of the polyurethane foam plastics to palladium. The foam plastics were decomposed by HNO_3 , HClO_4 . The final solution is determined by GFAAS. The background absorption could be decreased by the addition of modifiers in the solution. Various modifiers were studied. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ was found to have the better effect. The linear relation between concentration and signal was found in the range of 0~72 ng/mL, $R=0.99843$. The developed method was implied in analysis of ore and soil samples and the recoveries were 98.1%~107.6%.

Key words Palladium Graphite furnace atomic absorption spectroscopy Polyurethane foam plastics

(上接第 15 页)

- 陈广庭. 北京强沙尘暴史和周围生态环境的变化,中国沙漠,2002,22(3):210~213
- 扬前进. 沙尘暴沉降物的粒度特征及其环境意义,中国沙漠,2004,24(1):47~50
- 李君,谭利华,邱维理等. 黄羊滩沙地的形成及其对北京沙尘暴天气的影响,北京师范大学学报(自然科学版),2002,38(2):279~284

致谢 本文的颗粒由北京师范大学资环系的丘维理鉴定,在此表示感谢。

SEM investigation on sandstorm particles

Li Yongliang¹ Ma Hui¹ Yuan Hui² Zhang Xingying²

(1. Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

(2. Chemistry Department, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Through electronic microscopy, some investigation were taken on the sandstorm particles that occurred on northern, China, on Mar. 20, 2002. It is found that the form of the sandstorm particles is various, including spherical, elongated, and cloddy particles in the samples. Some particles are good rounding, and others have edges and corners. It is showed that the particles experienced different transport processes. X-ray energy spectrum shows that the composition of particles is mainly quartz, clay and other minerals.

Key words Sandstorm Particles Form Composition