

微晶萘-双十二烷基二硫代乙酰二胺 吸附显色连续测定铂和钯

何秋玲^① 范必威 杨培东

成都理工学院应用化学系 成都 610059

摘要 微晶萘-双十二烷基二硫代乙酰二胺(DDO)吸附显色剂与铂(Ⅱ)、钯(Ⅱ)卤络合物所形成的有色螯合物沉淀,经分离洗涤后分别溶于氯仿-石油醚混合溶剂中,于510 nm和445 nm处测定铂和钯螯合物的吸光度,在10 mL的CHCl₃-石油醚中0~10 μg Pt及Pd均符合比尔定律。采用在铜镍矿基体中标准加入法检验所拟方法,钯的回收率为93.3%~106.7%,铂为90%~106%。

关键词 微晶萘 双十二烷基二硫代乙酰二胺 吸附显色剂 钯 铂

液-液萃取固-液分离后分光光度法测定重金属离子的方法已见报道^[1],但利用吸附显色剂使显色和固-液分离过程同时实现,从而使显色测定和富集过程有机地结合为一体,进行铂和钯的连续测定尚未见报道。

双十二烷基二硫代乙酰二胺(DDO)是测定铂族元素的常用显色剂,它对铂(Ⅱ)和钯(Ⅱ)有较高的选择性^[2]。本文研究了以萘-DDO为吸附显色剂富集和测定铂(Ⅱ)、钯(Ⅱ)的条件,建立了富集分离和显色同时进行的分光光度测定铂、钯的方法。在水相体积为15~50 mL时,无需预先分离富集或浓缩体积均可定量回收铂和钯。经标准加入法试验,结果证明方法具有富集倍数高、准确度好的优点,若与中子活化等测试手段联用,可望进一步提高方法灵敏度。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铂和钯标准贮备溶液均为1 g/L,工作溶液由标准贮备液逐级稀释成5 mg/L,介质为8 mol/L HCl;萘-DDO吸附显色剂由 w

(DDO)为0.2%的丙酮溶液与 w (萘)为20%的丙酮溶液按1:2的体积比混合;CHCl₃-石油醚溶剂按1:3的体积比混合,沸程60~90℃;300 g/L SnCl₂溶液,8 mol/L HCl介质。

721 分光光度计。

1.2 实验方法

吸取一定量铂、钯标准溶液于250 mL烧杯中,用8 mol/L HCl稀释至50 mL,滴加1.5 mL萘-DDO吸附显色剂,边滴加边充分搅拌振荡2 min,于30~35℃保温1.5 h。冷却后用定量滤纸过滤,8 mol/L HCl溶液洗涤沉淀2~3次,滤液用100 mL烧杯承接。沉淀用CHCl₃-石油醚10 mL溶解,以1 cm比色皿于445 nm波长处以试剂空白为参比,测定钯的吸光度值。于滤液中加入2.0 mL SnCl₂溶液,混匀后加入1.5 mL萘-DDO吸附显色剂,然后按测钯手续操作,于510 nm波长处测铂(Ⅱ)的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 实验原理

① 何秋玲 女,讲师,从事分析化学及配位化学教学和研究工作。

DDO 在 8 mol/L HCl 介质中与钯(Ⅱ)铂(Ⅱ)的卤络合物生成难溶性黄色及红色螯合物,均可被 CHCl₃-石油醚萃取。 $\lambda_{\max}^{\text{Pd}} = 445 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Pt}} = 510 \text{ nm}$ ^[3]。根据微晶萘固相吸附分离可溶性有色配合物可提高灵敏度、准确度的基本原理,笔者配制了 DDO 与萘按一定比例共溶于丙酮的吸附显色剂。当 DDO-Pt(或 Pd)螯合物形成的同时,萘作为固相萃取剂以微晶形式吸附有色螯合物而共同谐载出来。沉淀溶于 CHCl₃-石油醚中时,萘与螯合物分别以独立分子存在于体系中。因此,配合物的最大吸收波长不变。

2.2 条件试验

2.2.1 酸度的影响

进行了酸度对螯合物显色吸附性能影响实验。结果表明,8 mol/L HCl 介质中,吸附性能最好(表 1)。本实验选 8 mol/L HCl。

表 1 不同酸度吸附显色的吸光度^①

元素	$c(\text{HCl})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
	4	6	8	10
Pd	0.043	0.058	0.063	0.060
Pt		0.016	0.035	0.035

① Pt、Pd 试验量均为 5 μg 。

2.2.2 吸附显色剂的配比和用量

0.2% DDO 丙酮溶液与 20% 萘丙酮溶液按不同的体积比例混合进行试验,由表 2 可知 1:2、1:3 和 1:4 所得结果均佳。当萘丙酮溶液用量比超过 DDO 丙酮溶液 4 倍时,用定量的 CHCl₃-石油醚不能完全溶解沉淀,使结果偏低,本试验选用吸附显色剂的体积比为 1:2。当试液水相体积在 50 mL 以内时,吸附显色剂用量 1.5~5.0 mL 均可获得满意结果。但吸附显色剂的用量依所取试液水相体积呈比例变化,水相体积增加,所需吸附显色剂量增加(表 3)。本试验控制试液体积为 50 mL,吸附显色剂用量为 1.5 mL。

表 2 吸附显色剂组成比及用量试验^①

$V_{\text{DDO}}:V_{\text{萘}}$	A	V_{R}/mL	A
1:1	0.062	1.0	0.055
1:2	0.072	1.5	0.070
1:3	0.068	3.0	0.069
1:4	0.066	4.0	0.068
1:5	0.040	5.0	0.068

① 用 5 μg Pd(Ⅱ)进行试验。

表 3 水相体积及显色剂用量对吸光度的影响^①

$V_{\text{水相}}$ (mL)	吸附显色剂用量/mL		
	1.5	3.0	4.5
15	0.070	0.070	0.069
50	0.071	0.070	0.068
80	0.060	0.069	0.070
100	0.038	0.070	0.068
150	0.021	0.056	0.072

① 用 5 μg Pd(Ⅱ)进行试验。

2.2.3 振荡时间

为保证萘吸附螯合物的过程能均匀地进行,加入萘-DDO 吸附显色剂时须逐滴加入并充分振荡或搅拌,使萘以微晶形式析出。实验表明加入显色剂后必须振荡 2 min,在保温 1.5 h 过程中仍需不断搅拌,防止片状萘晶体形成。

2.2.4 工作曲线和灵敏度

在 10 mL 体积中 0~10 μg Pt(Ⅱ)及 0~10 μg Pd(Ⅱ)符合比尔定律。由实验数据求得线性回归方程:

$$A_{\text{Pt}} = 0.0118C + 5.0 \times 10^{-4} \quad (C \text{ 为 } 10 \text{ mL 体积中 Pt 的微克数}), r = 0.9995, \epsilon_{\text{Pt}} = 1.69 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1};$$
$$A_{\text{Pd}} = 0.0143C - 2.5 \times 10^{-3}, r = 0.9998, \epsilon_{\text{Pd}} = 1.45 \times 10^4.$$

2.2.5 共存物质的影响

DDO 对 Pt(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)有较高的选择性,Au(Ⅲ)含量在 100 μg 以下不影响测定,铂族其它元素在高价状态不干扰,贱金属离子不干扰测定^[3]。考虑到贵金属矿中大量基体的存在,在含 Pt、Pd 5 μg 的体系中加入

50 mg Fe^{3+} 、20 mg Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 进行试验,未见干扰。

2.2.6 精密度和准确度

由表 4 可见,本法与常用的液相萃取法^[2]结果吻合,具有较好的准确度。

表 4 标准曲线吸光度比较

待测元素	加入标准 (μg)	吸光度	
		本法	原法 ^[2]
Pd	0.0	0.000	0.000
	2.5	0.034	0.032
	5.0	0.068	0.070
	7.5	0.104	0.106
	10.0	0.141	0.143
Pt	0.0	0.000	0.000
	2.5	0.028	0.030
	5.0	0.060	0.060
	7.5	0.087	0.090
	10.0	0.117	0.119

在拟定的实验条件下,用标准加入回收法进行精密度试验,结果见表 5。

表 5 精密度试验

待测元素	试验量(μg)	$\bar{A}(n=5)$	RSD(%)
Pd	2.5	0.034	0.15
	5.0	0.068	0.31
	7.5	0.104	0.39
	10.0	0.141	0.56
Pt	2.5	0.016	0.46
	5.0	0.035	0.25
	7.5	0.055	0.43
	10.0	0.078	0.33

3 样品分析

试样以铜镍矿为基体,标准加入法进行测定。准确称取 1~5 g 矿样于 650~700℃ 焙烧 1 h。试样转入 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 王水,电热板上微沸溶解后,蒸至近干,加入 50 mL 2 mol/L HCl 溶解并滤去残渣,滤液中加入 0.2 g NaCl,蒸至近干,以 HCl 赶 HNO_3 三次后用 8 mol/L HCl 稀释至 150 mL。加入一定量标准铂、钯溶液,然后按实验方法进行测定,结果列于表 6。

表 6 试样加标分析结果

待测元素	试样量 (g)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)
Pd	2.0	3.0	3.2	106.7
	5.0	3.0	2.8	93.3
	1.0	5.0	4.9	98.0
	2.0	5.0	4.8	96.0
	2.0	7.0	6.6	94.3
Pt	2.0	3.0	3.1	103.3
	5.0	3.0	2.7	90.0
	1.0	5.0	5.3	106.0
	2.0	5.0	4.7	94.0
	2.0	7.0	6.4	91.4

4 参考文献

1 徐其亨. 液-液萃取后固-液分离法. 痕量分析. 1987, 3(1-2): 17.
2 张毅. 无机分析中的有机试剂. 北京: 中国地质大学出版社, 1991. 154.
3 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第 1 分册). 第 3 版, 北京: 地质出版社, 1991. 874.

〈收稿日期: 1995-04-04, 修回日期: 1995-10-31〉

(英文摘要下转第 123 页)

(上接第 116 页)

Study on the Adsorbing Chromogenic Determination of Platinum and Palladium with Microcrystalline Naphthalene-DDO

He Qiuling, Fan Biwei, Yang Peidong

(Department of Applied Chemistry, Chengdu College of Sciences and Technology, Chengdu, 610059)

A new method for adsorbing chromogenic determination of Pt and Pd with microcrystalline naphthalene-didodecyl dithio-oxamide (DDO) is developed. Under certain condition, the chromogenic reaction of Pt and Pd with DDO takes place and the coloured complex can be adsorbed by microcrystalline naphthalene. The precipitate is dissolved in solvent of trichloromethane-ether from petroleum. Pt is determined spectrophotometrically at 510 nm and Pd at 445 nm. Beer's law is obeyed in the range of 0~1 mg/L for both Pt and Pd. Standard recoveries are 93.3%~106.7% for Pd and 90%~106% for Pt. The method can be used for determination of trace Pt and Pd in ores.

Key words: microcrystalline naphthalene, didodecyl dithio-oxamide (DDO), adsorbing chromogenic, determination, platinum, palladium