

溴化十六烷基吡啶-溴化钾-硝酸钠 体系浮选分离钯的研究

李玉玲, 刘 鹏, 马万山*

(信阳师范学院化学化工学院, 河南信阳 464000)

摘 要:研究了硝酸钠存在下, 溴化十六烷基吡啶-溴化钾体系浮选分离钯的行为及与一些金属离子分离的条件。结果表明, 在水溶液中, Pd^{2+} 与溴化钾、溴化十六烷基吡啶形成不溶于水的三元缔合物 $(\text{CP})_2(\text{PdBr}_4)$, 此三元缔合物可浮于水相上层分成界面清晰的液-固两相。当溶液中硝酸钠、溴化钾、溴化十六烷基吡啶的浓度分别为 0.05 g/mL, 3.0×10^{-2} mol/L, 5.0×10^{-4} mol/L, 在 pH 4.0 时, Pd^{2+} 的浮选率达到 100%, Pd^{2+} 可与 Ru^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} 定量分离, 据此建立了浮选分离和富集 Pd^{2+} 的新方法。用于钯镍电镀液中钯的浮选分离和测定, 相对标准偏差为 2.4%。

关键词:钯; 溴化钾; 溴化十六烷基吡啶; 硝酸钠; 浮选分离

中图分类号: O652.62

文献标识码: A

近年来利用非有机溶剂进行液-固浮选体系分离金属离子的方法受到人们的重视^[1-4]。本文研究发现, Pd^{2+} 与 KBr 生成的 PdBr_4^{2-} 能和溴化十六烷基吡啶阳离子(以 CP^+ 表示)形成不溶于水的三元缔合物 $(\text{CP})_2(\text{PdBr}_4)$, 在少量硝酸钠存在下, 此三元缔合物可浮于盐水相上层分成界面清晰的液-固两相, Pd^{2+} 被定量浮选, 而 Ru^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} 在此体系中基本不被浮选, 实现了 Pd^{2+} 与这些离子的定量分离; 与有机溶剂萃取浮选分离及泡沫浮选分离相比, 该体系的显著优点是不需要使用有机溶剂, 设备简单, 在微量 Pd^{2+} 的分离富集分析中有一定的实用价值。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Cintra 10 型紫外可见分光仪(澳大利亚 GBC 科学仪器公司); VIS-723 型分光光度仪(上海第三分析仪器厂); pHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

金属离子标准溶液按文献[5]配制; 溴化十六烷基吡啶(CPB)溶液: 0.01 mol/L; 溴化钾溶液: 0.1 mol/L; 克拉克-鲁布斯缓冲溶液: pH 2~5, 按文献[6]配制。

所有试剂均为分析纯, 水为超纯水。

1.2 实验方法

于 25 mL 磨口比色管中, 分别加入一定量的金属离子标准溶液、0.5 mL CPB 溶液、3.0 mL 溴化钾溶液、0.5 g 硝酸钠, 用 5.0 mL 缓冲溶液调节 pH 4.0 并定容至 10 mL。充分振荡, 静置至液固完全分相, 过滤, 用 pH 4.0 的缓冲溶液洗涤漏斗中的固体物质, 将滤液和洗涤液收集到 25 mL 容量瓶中, 显色后用分光光度法测定, 计算浮选率。 Pd^{2+} 的测定: 在四氯化碳溶液中, 以双硫脲作显色剂, 在 450 nm 波长处用分光光度法测定^[7](注: 当被测的滤液和试剂空白的吸光度基本一致时, 可以认为 Pd^{2+} 的浮选率达到 100%)。其他金属离子按文献[7]中相应的分光光度法测定。

收稿日期: 2006-09-18

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2006150023)

作者简介: 李玉玲(1965-), 女, 讲师, 主要研究方向为金属离子的分离与富集

通讯联系人: 马万山, 男, 教授, Tel: 0376-6390702, E-mail: mawanshanxy@sina.com.

2 结果与讨论

2.1 KBr 浓度对 Pd²⁺ 浮选率的影响

溴化钾浓度对 Pd²⁺ 浮选率影响的试验结果见图 1。从图 1 可知, Pd²⁺ 的浮选率随溴化钾浓度的增加而增大, 当溴化钾浓度达到 2.0×10^{-2} mol/L 以上时, Pd²⁺ 的浮选率基本达到 100%, 在实验中固定溴化钾浓度为 3.0×10^{-2} mol/L。

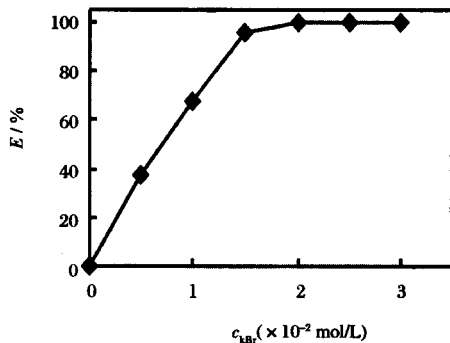


图 1 KBr 浓度对钯浮选率的影响

Fig.1 Effect of the concentration of KBr on floatation yield

Pd²⁺: 50 μg; CPB: 5.0×10^{-4} mol/L; NaNO₃: 0.05 g/mL; total volume: 10 mL; pH: 4.0.

2.2 CPB 用量对 Pd²⁺ 浮选率的影响及浮选机理

CPB 浓度对 Pd²⁺ 浮选率的影响见图 2, 从图 2 可知, 随着 CPB 浓度的增加, Pd²⁺ 的浮选率随之增加, 当 CPB 浓度达到 4.0×10^{-4} mol/L 时, Pd²⁺ 的浮选率基本达到 100%, 继续增加 CPB 浓度, Pd²⁺ 的浮选率保持不变。在实验中固定 CPB 浓度为 5.0×10^{-4} mol/L。

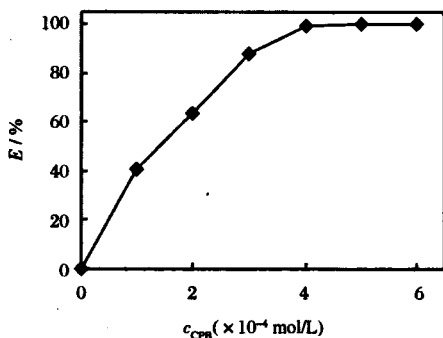


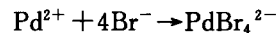
图 2 溴化十六烷基吡啶浓度对钯浮选率的影响

Fig.2 Effect of the concentration of CPB on floatation yield

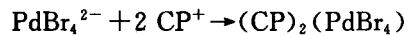
Pd²⁺: 50 μg; KBr: 3.0×10^{-2} mol/L; NaNO₃: 0.05 g/mL; total volume: 10 mL; pH: 4.0.

从上述试验结果可知, CPB 和溴化钾二者同时存在时 Pd²⁺ 才能被浮选, 可见不溶于水的物质应为 Pd²⁺ 与 Br⁻, CP⁺ 形成的三元络合物, 由

此可推测 Pd²⁺ 的浮选机理可能是:



水相 水相



水相 浮选相

2.3 盐的选择及用量

固定 KBr 浓度为 3.0×10^{-2} mol/L, CPB 浓度为 5.0×10^{-4} mol/L, pH 4.0, 分别试验了 NaCl, NaNO₃, (NH₄)₂SO₄ 对 Pd²⁺ 浮选率的影响。结果表明, (NH₄)₂SO₄ 和 NaCl 使 Pd²⁺ 的浮选率略微下降, NaNO₃ 对 Pd²⁺ 的浮选率基本没有影响。试验中发现, 少量 NaNO₃ 存在能使液-固分相更加容易, 界面更加清晰, 实验中控制 NaNO₃ 质量浓度为 0.05 g/mL。

2.4 酸度对不同金属离子浮选率的影响

固定各种离子的质量为 100 μg, CPB, KBr, NaNO₃ 的浓度分为 5.0×10^{-4} mol/L, 3.0×10^{-2} mol/L, 0.05 g/mL (溶液总体积 10 mL), 试验了酸度对金属离子浮选的影响, 见表 1。由表 1 可以看出, 在 pH 3.0~4.5 时, 均能使 Pd²⁺ 完全浮选, 而 Ru³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ 基本不被浮选。

2.5 合成试样中 Pd²⁺ 的分离

在选定的条件下, 分别试验了合成试样二元及多元体系中 Pd²⁺ 与 Ru³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ 的分离, 结果见表 2 和表 3。表 2 和表 3 分离结果表明, 本体系统能使 Pd²⁺ 与 Ru³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ 得到很好的分离, 在多离子混合体系中, 这几种离子也基本不被浮选, 而且各离子的浮选行为与其单独存在时的情况基本相同。可见, 该体系的研究建立了从上述离子混合液中分离富集 Pd²⁺ 的新方法, 具有很好的实际意义。另外, 在醋酸钠存在下, Pd²⁺ 与 Pb²⁺ 也能得到很好的分离。必须指出, Pt⁴⁺, Ag⁺, Au³⁺, Rh³⁺ 等离子的浮选率较高而不能和 Pd²⁺ 定量分离。

2.6 干扰实验

分离测定 10.0 mg/L Pd²⁺, 相对误差在 ±5% 以内时, 4 000 倍的 Zn²⁺, Cr³⁺, Ga³⁺, Al³⁺ 不干扰 (未作上限试验); 2 800 倍的 Fe³⁺; 2 600 倍的 Ni²⁺; 1 900 倍的 Cr³⁺; 1 400 倍的 Ru³⁺ 不干扰。

表 1 酸度对金属离子浮选率的影响

Table 1 Effect of pH on flotation yield of metal ions

金属离子 Metal ions	不同 pH 的浮选率 E(%) Flotation yield of different pH					
	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
Pd ²⁺	95.3	98.8	99.7	100	100	100
Ru ³⁺	0.12	0.15	0.31	0.60	0.92	1.13
Al ³⁺	0.0	0.0	0.14	0.16	0.20	0.21
Cr ³⁺	0.0	0.11	0.22	0.43	0.57	0.73
Ni ²⁺	0.38	0.51	0.76	0.90	1.12	1.39
Ga ³⁺	0.10	0.13	0.18	0.27	0.30	0.32
Fe ³⁺	0.20	0.23	0.31	0.37	0.49	0.61
Zn ²⁺	0.0	0.0	0.19	0.23	0.25	0.25

表 2 二元混合体系中金属离子的分离(pH 4.0)

Table 2 Results for separation and determination of binary mixed ions(pH 4.0)

混合离子 Mixed ions	金属离子加入量(μg) Metal ions added		水相中金属离子含量(μg) Metal ions found in aqueous phase		浮选率(%) Flotation yield	
	Pd	Me	Pd	Me	Pd	Me
	Pd ²⁺ - Ru ³⁺	100	100	0	99.13	100
100		500	0	496.05	100	0.79
100		1 000	0	991.0	100	0.90
Pd ²⁺ - Al ³⁺	100	100	0	99.7	100	0.30
	100	500	0	498.25	100	0.35
	100	1 000	0	997.5	100	0.25
Pd ²⁺ - Cr ³⁺	100	100	0	99.51	100	0.49
	100	500	0	497.2	100	0.56
	100	1 000	0	995.0	100	0.50
Pd ²⁺ - Ni ²⁺	100	100	0	98.9	100	1.1
	100	500	0	495.4	100	0.92
	100	1 000	0	993.9	100	0.61
Pd ²⁺ - Ga ³⁺	100	100	0	99.67	100	0.33
	100	500	0	498.1	100	0.38
	100	1 000	0	996.0	100	0.40
Pd ²⁺ - Fe ³⁺	100	100	0	99.55	100	0.45
	100	500	0	497.9	100	0.42
	100	1 000	0	994.9	100	0.51
Pd ²⁺ - Zn ²⁺	100	100	0	99.61	100	0.39
	100	500	0	498.4	100	0.32
	100	1 000	0	997.5	100	0.25

Me 表示除 Pd²⁺ 以外的其它离子(Me means the other ions except for Pd²⁺).

表 3 多种离子混合液中 Pd²⁺ 的分离 (pH 4.0)

Table 3 Results for separation and determination of multiple-mixed ions (pH 4.0)

混合离子 Mixed ions	金属离子加入量(μg) Metal ions added	水相中金属离子含量(μg) Metal ions found in aqueous phase	浮选率(%) Floatation yield
Pd ²⁺	100.0	0	100
Ru ³⁺	100.0	99.15	0.85
Al ³⁺	100.0	99.89	0.11
Cr ³⁺	100.0	99.84	0.16
Ni ²⁺	100.0	98.74	1.26
Ga ³⁺	100.0	100.2	-0.20
Fe ³⁺	100.0	99.43	0.57
Zn ²⁺	100.0	99.69	0.31

2.7 钯镍电镀液中钯的分离和测定

移取 25 mL 钯镍电镀废液试样(其中 Pd²⁺ 和 Ni²⁺ 的推荐值分别为 1.434 g/L 和 2.715 g/L)置于小烧杯中,加入 6 mL 硝酸和 2 mL 高氯酸,加热消解,蒸至近干,用 0.1 mol/L 硝酸定量转入 25 mL 容量瓶中定容,取 1.0 mL 按实验方法分离和测定 Pd(Ⅲ),7 次分离和测定 Pd(Ⅲ)的平均值为 1.473 g/L,相对标准偏差为 2.4 %。

参考文献:

- [1] 邢云,王贵方. 硝酸钠-硫氰酸氨-溴化十六烷基吡啶体系浮选分离铜的研究[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2006, 26(5): 24-26.
- [2] 涂常清,温欣荣,苑星海. 硝酸钠-碘化钾-罗丹明 B

体系浮选分离汞Ⅱ的研究[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2004, 24(3): 11-13.

- [3] 马万山,刘德汞. 十六烷基三甲基溴化铵-硫氰酸铵-氯化钠体系浮选分离钨(Ⅵ)[J]. 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 2004, 32(9): 1185-1188.
- [4] 宋连卿,白海鑫,李全民. 硫酸铵-碘化钾-乙基紫体系浮选分离 Pb(Ⅱ)[J]. 应用化学(Chinese Journal of Applied Chemistry), 2003, 20(3): 258-261.
- [5] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第二分册). 北京:化学工业出版社, 1982. 7-9.
- [6] 常文保,李克安. 简明分析化学手册 [M]. 北京:北京大学出版社, 1981. 262-263.
- [7] [波]Z. 马钦科. 元素的分光光度测定[M]. 郑用熙,任奇钰,冯克聪,等译. 北京:地质出版社, 1983. 354-356.

Study on floatation separation of palladium by cetyl pyridinium bromide-potassium bromide-sodium nitrate system

LI Yu-ling, LIU Peng, MA Wan-shan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: The floatation separation behaviour of Pd²⁺ by KBr-cetyl pyridinium bromide system in the presence of NaNO₃ and the conditions for the separation of Pd²⁺ from other metal ions were studied. The results show that Pd²⁺ combines with KBr and cetyl pyridinium bromide into a ternary ion association precipitate (CP)₂(PdBr₄) in the aqueous solutions, which floated above the surface of water phase with clear interface. The floatation rate of Pd²⁺ reaches 100% when the concentrations of NaNO₃, KBr and cetyl pyridinium bromide in solution are 0.05 g/mL, 3.0 × 10⁻² mol/L, 5.0 × 10⁻⁴ mol/L (pH 4.0), respectively. Pd²⁺ could be separated from Ru³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Ga³⁺, Fe³⁺ and Zn²⁺ by floatation quantitatively. A method of floatation separation and enrichment of Pd²⁺ was established. This method was applied to the determination and floatation separation of Pd²⁺ in Pd-Ni electroplating liquid. The relative standard deviation was 2.4%.

Key words: palladium; potassium bromide; cetyl pyridinium bromide; sodium nitrate; floatation separation