

盐酸胍-MCI-GEL 体系固相萃取分离钯的研究

杨新周

(德宏师范高等专科学校 理工系, 云南 德宏 678400)

摘 要:研究了盐酸胍-MCI-GEL 体系固相萃取分离钯的行为。结果表明,在稀盐酸介质中,MCI-GEL 树脂能够吸附钯(II)与盐酸胍形成的离子缔合物,最佳吸附条件为: $n_{\text{GCI}}:n_{\text{Pd(II)}}=1$, 盐酸浓度 0.05 mol/L, 过柱流速 5 mL/min, Pd(II)的吸附率可达 99%,同时对干扰元素具有较好的选择性,体系的吸附容量为 5.2 mg/g;以反方向洗脱的方式,洗脱速度为 1 mL/min, 3 mL 由 1%盐酸、20 g/L 硫脲配制的洗脱剂可以将 0.5 g 饱和吸附的树脂上的钯完全洗脱。

关键词: MCI-GEL 树脂; 盐酸胍; 固相萃取; 钯; 富集

中图分类号: O658.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0032-05

Study on Reversed Phase Extraction for Separation of Palladium by Guanidine Hydrochloride System

YANG Xinzhou

(Science and Engineering Department, Dehong Teachers college, Dehong 678400, Yunnan, China)

Abstract: The behavior for separation and enrichment of Pd by MCI-GEL-Guanidine hydrochloride (GCI) system was studied. The results showed that the resulting complex of Pd with guanidine hydrochloride could be adsorbed completely by MCI-GEL resin in diluted hydrochloric acid. The extraction efficiency of Pd could be optimized and increased to 99.0%, when a molar ratio of guanidine hydrochloride to palladium was set at 1 and the concentration of hydrochloric acid was 0.05 mol/L and the flow rate was controlled at 5 mL/min. The other metals had no significant interference in the selective absorption of Pd. The extraction capacity of MCI-GEL resin for Pd was 5.2 mg/g. The elution of palladium from the resin could be achieved with a mixed mixture of 1% hydrochloric acid and 20 g/L thiourea as a eluent at a flow rate of 1 mL/min. 3 mL eluent was required for the complete elution of 0.5 g palladium adsorbed on the saturated resin.

Key words: MCI-GEL reversed phase resin; guanidine hydrochloride; solid -phase extraction; palladium; enrichment

溶剂萃取法是提取钯的主要方法之一。该法生产周期长,有机溶剂用量大,而且使用萃取溶剂主要为有毒有害的有机溶剂;萃取过程中萃取体系有时分为三相,有机溶剂萃取时易发生乳化,萃取后水相和有机相分离困难,影响钯的分离效果^[1-6],因此研究绿色环保操作简便的分离富集钯的新方法尤为重要。盐酸胍主要应用于生物、医药合成的中间

体,提取 DNA 时的变性剂,还有一种应用于从碱性氰化液中提取金的萃取剂^[7-8]。本文将盐酸胍和固相萃取技术相结合进行萃取钯的研究,发现钯不能被固相萃取剂 MCI-GEL 树脂吸附,而盐酸胍与钯生成的离子缔合物,可以被 MCI-GEL 树脂吸附,吸附物可以用酸性硫脲溶液洗脱,实现 Pd(II)与 Pt(IV)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)等金属元

收稿日期: 2015-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(20961012)

第一作者: 杨新周,男,硕士研究生,讲师,研究方向: 分离及分析化学。E-mail: YXZ1149@126.com

素的分离, 取得了满意的效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

固相萃取小柱: 日本三菱 MCI-GEL CHP20 型反相精细分离填料(以下简称 MCI-GEL, 购于北京慧德易科技有限公司), 粒度 37~75 μm , 平均粒度 55 μm , 比表面积 520 m^2/g ; 萃取柱规格(4.0×8.0 mm), 按此前研究^[9-10]的方法, 将 0.5 g MCI-GEL 材料填充于小柱内。小柱使用前用 3 mL 乙醇活化, 再用蒸馏水洗涤小柱去除多余的乙醇, 即可使用。

实验使用的仪器包括微波消解仪、原子吸收分光光度计、天平, 以及浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钯、铂、铁、镍、铜、锌标准储备液, PdCl_2 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 试剂等均与此前研究^[9-10]相同。实验所用盐酸胍(简称 GCl, 分子式为 CH_6ClN_3)来自国药集团化学试剂有限公司。

含钯标准溶液的配制($c_{\text{Pd}}=9.39 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$): 准确称取 0.4166 g PdCl_2 于 50 mL 小烧杯中, 用 2 mol/L 的盐酸溶解, 转移到 250 mL 容量瓶中, 2 mol/L 的盐酸定容至刻度线, 取少量储备液用于火焰原子吸收法测定, 配制的含钯标准液浓度为 1.05 mg/mL, 若需要低浓度的含钯标液, 用 2 mol/L 的盐酸逐级稀释。

盐酸胍溶液的配制: 准确称取 0.0897 g 盐酸胍于 50 mL 小烧杯中, 纯水溶解转移至 50 mL 容量瓶中, 配制成浓度为 $9.39 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的溶液。

1.2 实验方法

在比色管中加入一定量的钯溶液, 加入适量的盐酸胍溶液($n_{\text{Pd}}:n_{\text{GCl}}=1:1$), 调节溶液中盐酸浓度为 0.05 mol/L, 定容至 10 mL, 充分混匀, 此时该溶液中钯的浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。放置 10 min 后将溶液以 10 mL/min 流速通过活化好的小柱进行吸附; 以 2 mL/min 的流速, 用 2 mL 一定酸度和浓度的酸性硫酸溶液洗脱小柱上的富集物。固相萃取钯的工艺流程如图 1 所示。

1.3 钯吸附率的计算

萃残液中钯和其他金属元素采用微波消解-原子吸收测定^[9-10]。萃取率计算公式为:

$$\text{萃取率 } E(\%) = [M]_s / [M]_a \times 100\% \quad (1)$$

式中, $[M]_s$ 为固相萃取材料上富集钯的含量, $[M]_a$ 为原溶液中钯的总含量。

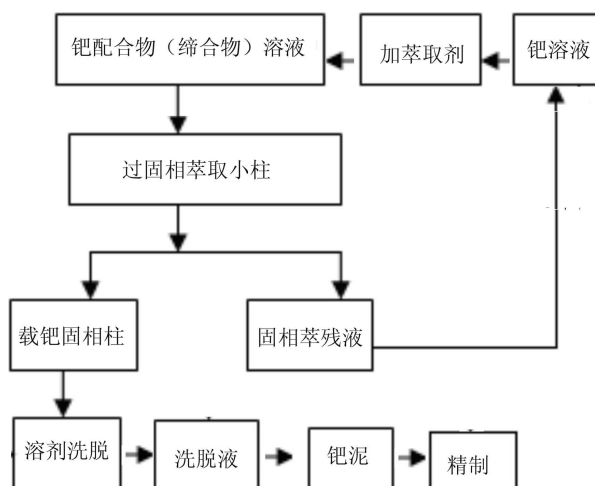


图1 固相萃取钯的工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram of solid-phase extraction of palladium

2 结果与讨论

2.1 摩尔比对钯吸附率的影响

盐酸胍与 Pd(II) 摩尔比($n_{\text{GCl}}:n_{\text{Pd(II)}}$)是影响钯吸附率的重要因素。固定 Pd(II) 的浓度, 使 $n_{\text{GCl}}:n_{\text{Pd(II)}}$ 为 0:1、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1, 以 10 mL/min 流速过柱。实验结果如图 2 所示。

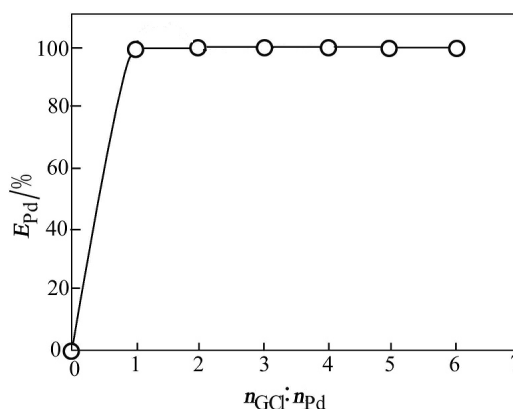


图2 GCl/Pd 摩尔比对 Pd 萃取率的影响

Fig.2 Effect of GCl/Pd mole ratio on the extraction of Pd

从图 2 可以看出, 当 $n_{\text{GCl}}:n_{\text{Pd(II)}} \geq 1:1$ 时, 钯的萃取率可达到 99%, 且对钯的萃取率基本无变化, 所以实验中选择 $n_{\text{GCl}}:n_{\text{Pd(II)}}$ 为 1:1。

2.2 盐酸浓度对钯萃取率的影响

盐酸胍与 Pd(II) 的反应及 MCI-GEL 树脂吸附盐酸胍与 Pd(II) 形成的配合物都需要合适的酸度。固

定 $n_{\text{GCl}}:n_{\text{Pd(II)}}$ 为 1:1, 流速 10 mL/min, 考察了混合溶液中盐酸浓度在 0.05~2 mol/L 之间变化对钯的吸附率影响, 结果见图 3。

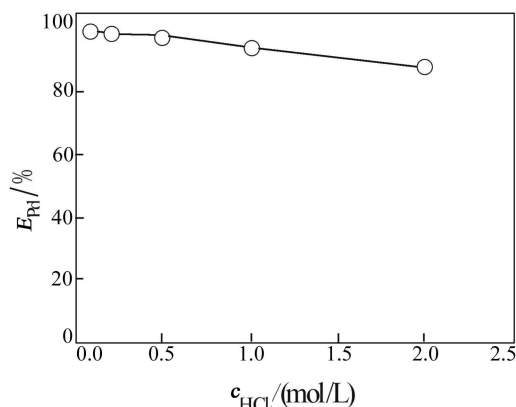


图 3 盐酸浓度对 Pd 吸附率的影响

Fig.3 Influence of HCl concentration on Pd absorption rate

从图 3 可知, 随着盐酸浓度的增加, 钯的吸附率逐渐降低, 当盐酸浓度在 0.05~0.2 mol/L 之间, Pd 吸附率无变化, 均为 99%, 当 $c_{\text{HCl}} > 0.2$ mol/L, 钯的萃取率开始下降。综合考虑盐酸用量及小柱的使用寿命, 本实验中选择盐酸浓度为 0.05 mol/L。

2.3 过柱流速对钯吸附率的影响

试验中固定了 $n_{\text{GCl}}:n_{\text{Pd(II)}}$ 为 1:1, 流速 10 mL/min, 盐酸浓度为 0.05 mol/L。考察了过柱流速对萃取钯的影响情况, 结果如图 4 所示。

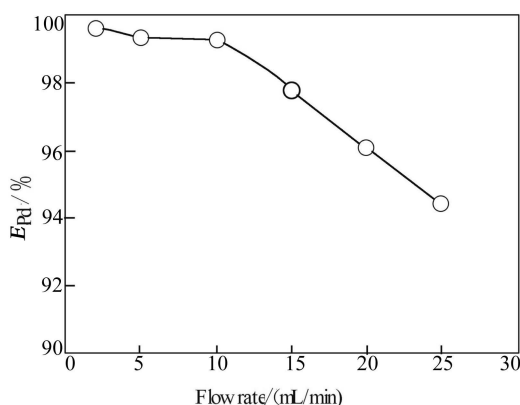


图 4 过柱流速对 Pd 萃取率的影响

Fig.4 Influence of the flow rate on Pd extraction rate

从图 4 可以看出, 当过柱流速为 2、5、10 mL/min 时, 钯的吸附率均可以达到 99.0% 以上; 当流速大于 10 mL/min, 钯的萃取率开始下降。流速过快, MCI-GEL 树脂与钯的络合物还未完全作用就流出,

影响钯在 MCI-GEL 树脂上的吸附, 导致萃取率下降, 图 4 结果表明固相萃取钯的临界流速约为 10 mL/min。考虑到流速过快时固相萃取小柱柱压会增大, 萃取操作不易进行, 因此实验中选择过柱流速为 5 mL/min。

2.4 固相萃取柱吸附容量的测定

对固相萃取技术, 不同的萃取体系、不同的吸附材料都有一个最大吸附容量。超过材料的最大吸附容量, 就不能吸附目标物, 且导致柱压增大, 操作困难。采用流出曲线法进行了固相萃取柱容量的测定: 取 300 mL 质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的钯溶液, 按摩尔比 1:1 加入盐酸胍, 以 10 mL/min 的流速通过 MCI-GEL 小柱。以 10 mL 为单位, 收集通过小柱的溶液, 测定萃残液中的钯含量, 直到流出液的浓度 c 等于原溶液浓度 c_0 为止, 以 c/c_0 对流出液体积 (V) 作图, 得到萃取钯的流出曲线 (如图 5 所示)。根据流出曲线面积计算得到固相小柱的吸附容量为 5.2 mg/g。

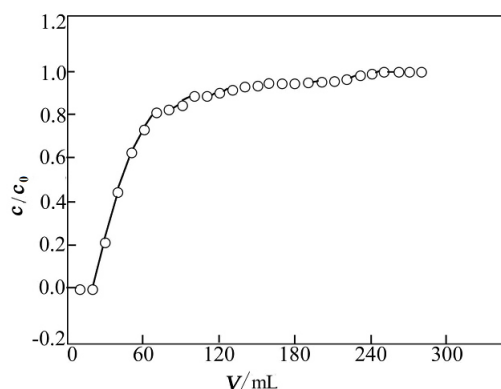


图 5 流出曲线

Fig.5 Leaking curve

2.5 洗脱剂的选择及用量

洗脱剂的用量和富集物的量、洗脱液的流速有关: 富集物量越多洗脱剂用量越大; 洗脱剂的洗脱流速越小, 洗脱效果越好。

用丙酮、乙醇、甲醇、乙腈、四氢呋喃、酸性硫脲溶液等常用反相萃取洗脱溶剂进行洗脱。对比发现, 1% HCl 溶液配制的 20 g/L 硫脲溶液洗脱效果最佳。使用 3 mL 该洗脱剂能将小柱上饱和和吸附的钯完全洗脱下来。选择洗脱流速为 1 mL/min。

实验发现, 洗脱方向的选择对洗脱剂用量影响很大。反方向洗脱比正方向洗脱速度快, 节约试剂。将饱和和吸附 5.2 mg/g 钯的 0.5 g 树脂正向洗脱需要

酸性硫脲溶液 6 mL, 而反方向洗脱只用 3 mL, 最终选择反方向洗脱的方式, 操作示意图见图 6。

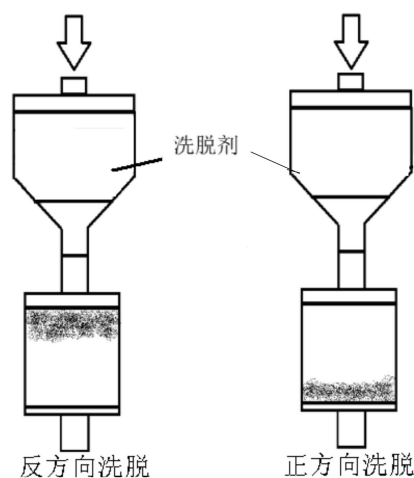


图 6 正反方向洗脱示意图

Fig.6 Diagram of the reverse forward elution

2.6 固相萃取和洗脱钯的机理探讨

MCI-GEL 树脂固相萃取吸附钯的过程是一种包括固相和液相的过程。在吸附过程中, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 不具有疏水性, 不能被 MCI-GEL 树脂所吸附。从离子对形成的机理^[11]推测, 在盐酸介质中, Pd(II) 主要以 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 配阴离子的形式存在, 而盐酸胍 ($\text{CH}_6\text{N}_3\text{Cl}$) 则以 CH_6N_3^+ 阳离子形式存在于溶液中, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 与 CH_6N_3^+ 结合成 $[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot 2[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$ 。该离子缔合物具有一定的疏水性, 当其通过 MCI-GEL 树脂材料时, MCI-GEL 对 $[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot 2[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$ 的吸附力大于水对其的作用力, $[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot 2[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$ 通过极性作用吸附在 MCI-GEL 树脂材料上。

洗脱的原理基于洗脱剂对富集物的吸附力大于吸附材料对富集物的吸附力。实验中酸性硫脲洗脱效果最好, 说明硫脲大于 MCI-GEL 树脂材料对富集物的吸附力。

2.7 合成试样中 Pd(II) 的分离

配制多份含 Pd (10 $\mu\text{g/mL}$)、Pt (20 $\mu\text{g/mL}$)、Fe (100 $\mu\text{g/mL}$)、Ni (100 $\mu\text{g/mL}$)、Cu (100 $\mu\text{g/mL}$)、Zn (100 $\mu\text{g/mL}$) 的混合溶液 10 mL, 按 $n_{\text{Pd}}:n_{\text{GCl}}=1:1$ 的比例加入盐酸胍溶液, 分别调节盐酸浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1 和 2 mol/L, 放置 10 min, 以 5 mL/min 通过小柱。不同盐酸浓度下干扰元素对 Pd 吸附率的影响如图 7 所示; 计算得出的 Pd(II) 与各金属元

素的分离系数^[12]列于表 1。

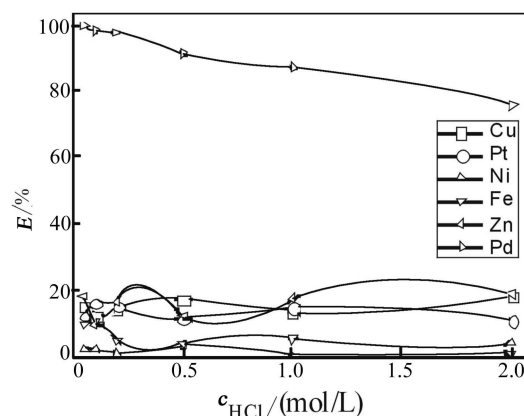


图 7 不同盐酸浓度下干扰元素对 Pd 吸附率的影响

Fig.7 Interference of other elements in Pd extraction rate at different concentrations of hydrochloric acid

从图 7 可以看出, 当盐酸浓度为 0.05、0.1、0.2 mol/L 时, Pd(II) 的萃取率分别为 99%、98%、97%, 当盐酸浓度 >0.5 mol/L 时, Pd(II) 萃取率逐渐下降。

表 1 在不同盐酸浓度下 Pd(II) 和 Pt(IV)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 的分离系数

Tab.1 Partition coefficient of Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in the mixed solution

$c_{\text{HCl}}/(\text{mol/L})$	$\beta_{\text{Pd/Cu}}$	$\beta_{\text{Pd/Pt}}$	$\beta_{\text{Pd/Ni}}$	$\beta_{\text{Pd/Fe}}$	$\beta_{\text{Pd/Zn}}$
0.05	1890.6	2315.9	14143.4	2972.4	1502.5
0.1	397.5	296.7	2327.0	481.3	522.1
0.2	233.3	215.1	3652.3	691.9	193.8
0.5	50.5	81.1	315.6	231.3	73.4
1.0	44.7	38.8	983.3	110.6	32.0
2.0	14.1	25.1	66.9	245.4	13.3

由表 1 可以看出, 随着盐酸浓度增大, 各干扰元素的分离系数(β)呈递减趋势, 当盐酸浓度为 0.05 mol/L 时, Pd(II) 与 Pt(IV)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 的分离系数最大。分离系数越大, 表明 Pd(II) 与干扰元素的分离效果就越好。

结合图 7, 盐酸浓度为 0.05 mol/L 时, Pd(II) 的吸附率 $>99\%$, 其他金属吸附率均 $<20\%$, 实现了 MCI-GEL 树脂对 $[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot 2[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$ 的选择性吸附。因此, 吸附和洗脱过程保持盐酸浓度为 0.05 mol/L。

3 结论

本文以盐酸胍作为配合剂, MCI-GEL 反相树脂作为固相萃取剂, 进行了固相萃取分离钯的研究。考察了吸附和洗脱的各项影响因素, 获得了最佳固相萃取-洗脱条件。

1) 钯和盐酸胍的摩尔比为 1:1, 盐酸浓度为 0.05 mol/L, 过柱流速为 5 mL/min 时可以获得最佳吸附效果。固相萃取柱对钯的萃取容量为 5.2 mg/g。

2) 1% 盐酸、20 g/L 硫脲的酸性硫脲洗脱剂具有较好的洗脱效果。采用反向洗脱的方式, 3 mL 酸性硫脲洗脱剂可以将 0.5 g 饱和吸附的树脂上的钯完全洗脱。

3) 吸附的可能机理为, 在盐酸介质中, 盐酸胍以 CH_6N_3^+ 形式存在, 与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 形成电中性的离子缔合物, 树脂材料从而能够将钯选择性吸附。

本文所建立的固相萃取钯的方法可将 Pd(II) 和 Pt(IV)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 有效分离, 在 0.05 mol/L 盐酸介质中, 钯的吸附效率与干扰元素的分离系数均达到最优。方法操作简便, 所用试剂无毒, 对实验人员无伤害, 是一种环境友好型分离钯的方法。

参考文献:

- [1] KOKYA T A, FARHADI K. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 169(1): 726-733.
- [2] SAAVEDRA R, SOTO C, YAÑEZ J, et al. Determination of Pd(II) content in catalysts and tap water samples via photoacoustic spectroscopy analysis of Pd(II)-3-[2'-thiazolylazo]-2,6-diaminopyridine complex on solid phase[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 167(1): 970-975.
- [3] FONTÀS C, SALVADÓ V, HIDALGO M. Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system[J]. Journal of membrane science, 2003, 223(1): 39-48.
- [4] MARINHO R S, AFONSO J C, Cunha J W S D. Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 179(1): 488-494.
- [5] 杨新周, 杨子仙, 胡秋芬, 等. 钯分离富集的研究进展[J]. 云南化工, 2013, 40(1): 30-35.
YANG X Z, YANG Z X, HU Q F, et al. The latest advance in methods of separation and enrichment of palladium[J]. Yunnan chemical technology, 2013, 40(1): 30-35.
- [6] 赖建林, 周宇飞, 饶红, 等. 从铂钯精矿中回收铂、钯和金[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 10-13.
LAI J L, ZHOU Y F, RAO H, et al. Recovery of platinum, palladium and gold from platinum and palladium concentrates[J]. Precious metals, 2015, 36(3): 10-13.
- [7] 潘路, 王凤武, 张祖德. 盐酸胍与溴化十六烷基吡啶从碱性氰化液中萃取 Au(I)[J]. 过程工程学报, 2008, 8(4): 741-744.
PAN L, WANG F W, ZHANG Z D. Extraction of Au(I) from alkaline cyanide solution with guanidine hydrochloridehexadecylpyridine bromide[J]. The Chinese journal of process engineering, 2008, 8(4): 741-744.
- [8] 潘路, 鲍霞, 魏亦军, 等. 盐酸胍从碱性氰化液中萃取金及机理研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(5): 61-64.
PAN L, BAO X, WEI Y J, et al. Process and mechanism study on solvent extraction of gold from alkaline cyanide solution by guanidinehydrochloride[J]. Mining and metallurgical engineering, 2006, 26(5): 61-64.
- [9] 杨新周, 郝志云, 杨子仙, 等. 二甲基亚砜固相萃取分离钯的研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(5): 814-819.
YANG X Z, HAO Z Y, YANG Z X, et al. Solid phase extraction for separation of palladium by dimethyl sulfoxide system[J]. Chinese journal of rare metals, 2013, 37(5): 814-819.
- [10] 杨新周, 杨子仙, 郝志云, 等. 烯丙基硫脲固相萃取分离钯的研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(11): 1546.
YANG X Z, YANG Z X, HAO Z Y, et al. Study on solid phase extraction for the separation of palladium by allyl thiourea[J]. Chemical research and application, 2013, 25(11): 1546.
- [11] 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994: 371.
- [12] PAN L. Solvent extraction and separation of palladium(II) and platinum(IV) from hydrochloric acid medium with dibutyl sulfoxide[J]. Minerals engineering, 2009, 22(15): 1271-1276.