doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2013.z1.003

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)快速测定砂铂矿中的铂、铱、钌、铑、钯和金含量

刘 伟　刘 文*　吴喜龙　韩守礼　贺小塘　朱利亚
林 波　罗 仙　马王蕊

(贵研资源(易门)有限公司,贵研铂业股份有限公司,稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106)

摘　要　建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法快速测定砂铂矿中铂、铱、钌、铑、钯和金含量的分析方法。确定了溶样方法和分析谱线,采用钠基体匹配法消除干扰。对方法精密度和准确度进行实验,结果表明,各元素的相对标准偏差 RSD 均小于 4%,加标回收率 95.9%～104.6%。方法快速、准确、简便,铂、铱的测定结果与滴定法结果相吻合。

关键词　砂铂矿;铂;铱;钌;铑;钯;金;ICP-AES 法

中图分类号:O657.31;TH744.11　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2013)S0-0007-03

0　前言

砂铂矿与砂金矿类似,是用溜槽、跳汰机、摇床等重选方法获得的贵金属矿物,其成分以铂族元素、自然金或合金混合物为主,各元素的质量分数(%)大致为:铂 20～80,铱 5～50,锇 0～30,钌 0～10,铑 0～5,钯 0～5,金 0～5。砂铂矿是冶炼贵金属的重要原料之一,尤其是在 20 世纪 20 年代以前,曾经广泛分布于世界各地[1]。自 18 世纪末以来,已延续开采 200 多年,目前俄罗斯、缅甸等地还有产出。

常量贵金属元素的测定多采用化学分析方法,如滴定法、重量法、光度法测铂、铱、金、钯、钌、铑等。这些传统的分析方法虽然准确可靠,但操作繁琐费时,使用化学试剂较多,不能同时测定多元素,适用于组成和成分简单、明确的合金及化合物等样品分析。对于复杂多变的铂族金属矿物和废料,因共存元素之间相互干扰,采用传统分析方法难以获得满意的结果[2-5]。由于电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有测定灵敏度高,标准曲线线性范围宽,精密度和重现性好,同时快速进行多元素测定等诸多优点,在贵金属分析领域已经获得广泛应用[6-7]。但是,ICP-AES 法用于砂铂矿中多元素的快速测定,至今未见报道。

本文对贵研铂业股份有限公司提供的砂铂矿进行了 ICP-AES 法测定的研究,探讨了称样量、样品分解、分析线选择、标准曲线制作、方法精密度和准确度,建立了 ICP-AES 法快速测定砂铂矿中铂、铱、钌、铑、钯和金含量的分析方法。采用滴定法测定铂和铱进行比对,结果吻合,证明此方法是准确可靠的。

1　实验部分

1.1　试剂与材料

所用的水均为二次蒸馏水;盐酸、硝酸、锌粒、锌粉、过氧化钠均为分析纯;氩气(纯度>99.99%)。

铂、钯、铑、铱、钌、金单元素标准储备溶液(1 mg/mL):分别用各元素的标准物质,按照国家标准方法配制各元素的标准储备溶液(1 mg/mL)。

收稿日期:2013-08-22　　**修回日期**:2013-08-28

基金项目:云南省科技创新强省计划项目(2011AA004),国家高技术研究发展(863)计划项目(2012AA063207)资助

作者简介:刘伟,男,工程师,主要从事贵金属分析应用与研究。Email:liuweiynkm@sina.com

* **通信作者**:刘文,男,工程师,主要从事贵金属冶金化学与分析应用。Email:liuwen@ipm.com.cn

1.2 仪器

OPtima 7000 DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 铂、铱、钌混合级差标准溶液制备

移取一定量的铂、铱、钌的标准储备溶液,定量加入 Na^+,配制成一组质量浓度(mg/L)依次为:0.0,0.4,4.0,10.0,20.0,40.0,介质为含 0.5 g/L Na^+ 和盐酸(1+9)的混合级差标准溶液。

1.3.2 钯、铑、金混合级差标准溶液制备

移取一定量的钯、铑、金的标准储备溶液,定量加入 Na^+,配制成一组质量浓度(mg/L)依次为:0.0,0.04,0.4,1.0,2.0,4.0,介质为含 0.5 g/L Na^+ 和盐酸(1+9)的混合级差标准溶液。

1.3.3 样品前处理

于瓷坩埚中加入约 3 g 锌粉、称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)砂铂矿、再加入约 2 g 锌粉和约 20 g 锌粒。放入马弗炉,在 750 ℃下恒温 2 h,取出冷至室温。坩埚放入 500 mL 烧杯中,加入 150 mL 水和 100 mL 盐酸,锌溶解完全后,过滤,沉淀连同滤纸在刚玉坩埚中灰化,冷却至室温。在刚玉坩埚中称入 4 g过氧化钠,混匀,放入马弗炉,700 ℃下恒温 20 min,取出冷却至室温。熔融物用水浸出,加入 40 mL盐酸,搅拌,移入 250 mL 容量瓶,定容,摇匀。移取 5 mL 至 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸,稀释至刻度,摇匀。

1.3.4 测定

ICP-AES 分析功率为 1.3 kW,冷却气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,载气流量 0.8 L/min,蠕动泵速为 1.5 mL/min,轴向观测,积分时间 5 s。分别测定混合级差标准溶液和试液,计算机拟合工作曲线,并给出试液中各元素的质量浓度,再依据稀释倍数、定容体积和称样量,计算各元素在样品中的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 称样量

砂铂矿的密度和硬度极高,不易磨细,因此只能随机取样并且尽可能称取大样。实验样品粒度为 0.05~0.5 mm,分别称取 0.1,0.15,0.2,0.25,0.3 g,各做 3 份平行样,测定结果表明:称样量取 0.1 g 和 0.15 g,代表性不够,金、铂的结果分散,相对标准偏差 RSD>10%;称样量取 0.2 g 以上时,样品代表性较好,各元素结果的 RSD 均<5%。因此称样量应≥0.2 g,但是由于样品分解困难,取 0.2~0.25 g 为宜。

2.2 样品分解

砂铂矿中有大量的铂、铱、锇、钌共存(实验样品的 X-射线荧光能谱法分析结果见表 1),化学惰性强,用王水于密闭消化罐中,在 150 ℃下 12 h 也只能溶解一部分。为了完全分解砂铂矿,实验比较了碱熔、碎化酸溶和碎化碱熔 3 种方法,结果表明,碱熔和碎化酸溶样品分解不完全,测定结果偏低 10%~30%,碎化碱熔样品分解完全,测定结果精密度好,因此选择碎化碱熔作为样品分解方法。

需要注意的是,在加热分解样品时锇生成 O_5O_4 气体挥发损失一部分,难以测得平行结果。对于钌,作者采用钌粉(99.9%)做碱熔浸出、盐酸酸化实验,钌测得 97.81%,说明钌在样品处理过程中存在约 2%的损失,钌的样品加标回收率也较低。

表 1 实验样品的 X-射线荧光能谱法分析结果

元素	铂	铱	锇	钌	铑	钯	金	铁	其它
结果/%	40	24	20	8	0.9	0.5	0.3	2.9	3

2.3 谱线选择

砂铂矿中贵金属元素占 95%,相互间存在一定的谱线干扰,如铂 265.945 nm 受铱,钌的干扰,铱 224.268 nm 受金的干扰,钌 240.272 nm 受金的干扰,钯 363.470 nm 受钌的干扰,金 242.795 nm 受锇和铂的干扰。根据实验结果,从仪器软件的谱线数据库中,选择干扰少、信背比和灵敏度高、发射强度稳定的分析线(见表 2)。

表 2 各元素分析谱线

元素	铂	铱	钌	铑	钯	金
分析线/nm	299.797	212.681	267.876	343.489	340.458	267.595

2.4 标准溶液

由于采用过氧化钠分解样品引进大量的钠,故考察了钠对贵金属元素测定时的基体干扰情况[8]。实验比较了匹配钠(0.5 mg/mL)和不匹配钠的标

准溶液在 ICP-AES 得到的工作曲线斜率,结果见表 3。钠使各元素标准曲线的斜率降低 4%～9%,说明钠对各元素存在抑制作用。用不匹配钠的标准溶液测定实验样品试液,所得结果偏低约 10%。因此,在配制工作曲线的标准溶液时,相对于样品分解稀释后的 Na^+ 浓度进行了基体匹配,各元素的工作曲线线性关系良好,相关系数 0.999 9～0.999 99。

表 3　两种标准曲线斜率比较

元素	铂	铱	钌	铑	钯	金
匹配钠标准曲线斜率	5382	2151	19920	92130	55190	25740
不匹配钠标准曲线斜率	5888	2327	21540	96120	59100	27700

2.5　方法精密度和准确度

为考察方法的精密度,在相同的条件下对同一个砂铂矿样品进行 9 次平行测定,测定的结果和统计的平均值、相对标准偏差见表 4。

表 4　方法精密度实验(n=9)　/%

元素	测定值									平均值	RSD
铂	37.41	37.19	37.38	37.95	37.49	37.92	37.53	37.12	37.30	37.48	0.8
铱	22.28	21.46	21.36	22.24	22.14	21.40	21.31	21.64	21.90	21.75	1.8
钌	7.26	7.63	7.22	7.08	7.13	7.28	7.26	6.88	6.93	7.19	3.1
铑	0.89	0.88	0.90	0.92	0.88	0.90	0.89	0.89	0.90	0.89	1.4
钯	0.53	0.52	0.51	0.54	0.53	0.53	0.52	0.52	0.52	0.52	1.6
金	0.28	0.28	0.28	0.27	0.27	0.29	0.28	0.26	0.26	0.27	3.7

为考察方法的准确度,以同一样品为实验材料,加入两份不同量的被测元素,测定的结果和样品加标回收率见表 5。

表 5　方法加标回收实验　/($mg \cdot L^{-1}$)

元素	本底值	加入值		测定值		加标回收率/%	
铂	15.77	1.0	4.0	16.81	19.70	104	98.2
铱	9.224	1.0	4.0	10.27	13.18	104.6	98.9
钌	2.937	1.0	4.0	3.896	6.805	95.9	96.7
铑	0.3801	0.10	0.40	0.4822	0.7948	102.1	103.6
钯	0.2245	0.10	0.40	0.3300	0.6361	104.5	102.6
金	0.1140	0.10	0.40	0.2182	0.5311	104.2	104.3

2.6　铂和铱的结果比对

采用电流滴定法测定实验样品中的铂、铱含量,与本法的结果比对见表 6。两种方法测得的铂和铱结果基本吻合。

表 6　铂和铱的结果比对　/%

元素	铂	铱
本法测定结果	37.48	21.75
滴定法测定结果	37.46	21.39

3　结语

建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)快速测定砂铂矿中铂、铱、钌、铑、钯和金含量的分析方法。称样量确定为 0.2～0.25 g,采用锌碎化-碱熔分解样品、基体匹配法制作标准工作曲线,ICP-AES 法同时快速测定铂、铱、钌、铑、钯和金。方法精密度和准确度较高,实验结果表明,各元素的相对标准偏差 RSD 均小于 4%,加标回收率为 95.9%～104.6%。方法快速、准确、简便,铂、铱的测定结果与滴定法结果相吻合,可用于精矿和废料中常量贵金属元素的分析。

参考文献

[1] 刘时杰. 论原生铂矿的选矿和冶金[J]. 贵金属,1999,20(4):51-56.

[2] 袁文明,于长珍,黄树茂. 氧化还原滴定法测定铂铱合金中的铱[J]. 贵金属,2009,30(2):37-40.

[3] 李华昌,屈太原,何飞顶. 贵金属元素分离富集技术进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):7-12.

[4] 林海山,唐维学. 二次资源中贵金属分析方法最新应用[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):40-45.

[5] 管有祥. 碱熔解-硫脲比色法快速测定钌碳催化剂中的钌[J]. 贵金属,2010,31(3):52-55.

[6] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(4):15-18.

[7] 徐光,冯忠. ICP-AES 法对铂-钯-铑-RE 合金中各组分的同时测定[J]. 贵金属,1995,16(2):51-54.

[8] 杨红艳,李青,马媛,等. ICP-AES 测定复杂二次资源物料中钌含量干扰情况研究[J]. 贵金属,2013,34(2):56-60.