

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高镍铜液体样品中金、铂、钯

段爱霞¹ 李希凯^{1*} 赵勇¹ 祖爱国¹ 赵志虎¹
李立香² 段正辉³ 杨秀萍¹ 杨红玉¹

- (1. 金川集团股份有限公司 检测中心,甘肃 金昌 737100;
2. 金川集团股份有限公司 镍钴研究设计院,甘肃 金昌 737100;
3. 金川集团股份有限公司 镍冶炼厂,甘肃 金昌 737100)

摘要 为实现中控液体物料中金、钯、铂元素的精准定量分析,为工艺生产定向富集和高效提取提供数据支持,建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定中控冶炼系统中高镍铜液体样品中金、铂和钯3种元素含量的测定方法。确定了试液用碲共沉淀,贵金属进入滤渣,经火试金分离富集得到贵金属合粒,合粒经王水溶解后,于王水介质中在电感耦合等离子体原子光谱仪上同时测定金钯铂的量。金、铂、钯的测定范围为0.014~5 mg/L,加标回收率为92.2%~104%,相对标准偏差(RSD)为3.2%~10.6%,方法满足高镍、铜液体样品中金、钯、铂元素的测定要求。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法;金;铂;钯;光谱分析;火试金法;共沉淀法

中图分类号:O657.31 TH744.11 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2022)03-0134-05

Determination of Gold, Palladium and Platinum in High Nickel and Copper Liquid Samples by ICP-AES

DUAN Aixia¹, LI Xikai^{1*}, ZHAO Yong¹, ZU Aiguo¹, ZHAO Zhihu¹,
LI Lixiang², DUAN Zhenghui³, YANG Xiuping¹, YANG Hongyu¹

- (1. Testing Center of Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang, Gansu 737100, China;
2. Institute of Design and Research of Nickel and Cobalt, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang, Gansu 737100, China;
3. Nickel Smelting Plant, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang, Gansu 737100, China)

Abstract In order to improve the accurate quantitative analysis of gold, palladium and platinum in central control liquid materials, and provide data support for directional enrichment and efficient extraction in process production, a method for the determination of gold, platinum and palladium in high nickel-copper liquid samples in smelting systems using ICP-AES was established. It is confirmed that the element of Au, Pd and Pt in test solution could be co-precipitated by tellurium, and the noble metals was enriched in the filter residue. After separation and enrichment by fire assaying, the composite particles were obtained, and then it was dissolved by aqua regia, the gold, palladium and platinum in prepared solutions was

收稿日期:2021-09-01 **修回日期**:2021-11-12

作者简介:段爱霞,女,高级工程师,主要从事冶金分析化学。E-mail:93649821@qq.com

* **通信作者**:李希凯,男,正高级工程师,主要从事冶金分析化学。E-mail:lixikai@jnmcc.com

引用格式:段爱霞,李希凯,赵勇,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高镍铜液体样品中金、铂、钯[J].中国无机分析化学,2022,12(3):134-138.

DUAN Aixia, LI Xikai, ZHAO Yong, et al. Determination of Gold, Palladium and Platinum in High Nickel and Copper Liquid Samples by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 134-138.

simultaneously detected by on ICP-AES. The linear range of gold, platinum and palladium is 0.014—5 mg/L, the recovery is 92.2%—104%, and RSD is 3.2%—10.6%. The method is suitable for the determination of gold, palladium and platinum elements in high nickel and copper liquid samples.

Keywords ICP-AES; gold; platinum; palladium; spectral analysis; fire assay; co-precipitation method

近年来,国内矿产资源的需求呈大幅增长的趋势,但在矿产资源的选冶和综合利用过程中存在部分元素回收率低的问题。故提升矿产资源的回收率非常必要,尤其是镍铜冶炼的中间物料^[1]。如:贵浸液、银硒液、1.3万t加压浸出液、二镍氯气浸出原液等中间物料。这些样品组分复杂,除了含有大量的镍(最高250 g/L)、铜(最高50 g/L)基体,还含有少量的钴、铬、铅、银等其他元素,而稀贵金属金钯铂的含量(0.01~0.57 g/t)甚微,缺乏具有针对性的测定方法。

对于部分样品,其中还含有难以溶解的沉淀物,样品的均匀性较差。相对于大量基体,对含量极低的金铂钯要实现同时直接测定几乎不可能,主要原因是大量基体的干扰和共存元素的干扰问题,因此,必须降低大量基体的共存量,并对金、铂、钯元素进行富集,才能实现上述检测目的。本文通过碲共沉淀,贵金属进入滤渣,经火试金分离富集得到贵金属合粒,合粒经王水溶解后,利用电感耦合等离子体光谱仪灵敏度高、检出限低、稳定性好、干扰少、线性范围宽、检测速度快、能实现多元素同时测定等优点^[2-6],在电感耦合等离子体光谱仪上同时测定金、钯、铂的量,为生产工艺提供了准确、快捷的分析数据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

高温箱式电阻炉(最高使用温度1350℃),ICAP 7400电感耦合等离子体光谱仪(赛默飞世尔科技公司),黏土坩埚(材料为耐火黏土,4#),镁砂灰皿,铸铁模。

氧化铅(粉状, $w_{Au} < 0.05$ g/t, $w_{Pt} < 0.05$ g/t, $w_{Pd} < 0.05$ g/t,试金级),无水碳酸钠(粉状,工业纯),石英砂(粉状,分析纯),硼砂(粉状,工业纯),面粉,硝酸钾(粉状,分析纯),硝酸银溶液(63 g/L),硝酸(ρ 1.42 g/mL),盐酸(ρ 1.19 g/mL),硝酸(1+1),盐酸(2+1),过氧化氢(30%),氯化钠(200 g/L),王水(现配现用),氯化亚锡溶液[50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶于100 mL HCl(1+1)中],四氯化碲溶液[碲(1 g/L):取100 mg碲,加2 mL硝酸,蒸干,加1 mL盐酸,再蒸干,用10 mL浓盐酸溶解残渣,并用水稀释至100 mL],硫酸肼溶液(50 g/L),金标准储备溶液(1 g/L),钯

标准储备溶液(1 g/L),铂标准储备溶液(1 g/L),金、钯、铂混合标准溶液(50 μ g/mL),金、钯、铂混合标准溶液(5 μ g/mL)。

1.2 实验方法

移取25 mL样品于50 mL预先放有少许滤纸浆的比色管中,加入10 mL盐酸、4 mL碲溶液,混匀,放置10 min,加入3 mL硫酸肼溶液(50 g/L),不断搅拌下滴加5 mL氯化亚锡溶液,于60~70℃水浴中加热30 min。过滤,弃去滤液,滤纸及残渣放入坩埚中,加入1.0 g面粉、30 g碳酸钠、8 g硼砂、150 g氧化铅、10 g二氧化硅,置于900℃的试金炉中,关闭炉门,升温至1160℃,保温10 min后出炉。将铅扣灰吹。所得合粒加入5 mL硝酸,加热溶解至淡黄色烟冒尽溶液无色时取下,加入20 mL盐酸,蒸发至干,加入1 mL王水,加热到沸腾,用水冲洗表皿及杯壁控制体积20 mL左右,煮沸至溶液澄清,用水移入25 mL比色管中并定容。在仪器选定的最佳工作条件下用ICP-AES法测定金、钯、铂的含量。

1.3 空白实验

随同试料做氧化铅空白实验。测定方法与样品相同。

1.4 标准曲线的绘制

移取0、1.00、2.00、4.00、10.00 mL金、钯、铂混合标准溶液分别置于一组100 mL容量瓶中,加入5 mL王水,用水定容,混匀。在选定的仪器条件下,于电感耦合等离子体光谱仪上测定金、铂、钯各元素的强度,仪器自动绘制金、铂、钯的工作曲线。

1.5 金、铂、钯量的测定

绘好工作曲线后,于电感耦合等离子体光谱仪上,测定试液中金、铂、钯的发射强度,根据工作曲线得到试样中金、铂、钯的含量。按式(1)计算金、铂、钯的含量,数值以 μ g/mL表示。

$$\rho_x = \frac{\rho \cdot V}{V_0} \quad (1)$$

式中:

ρ_x ——被测试液中金、铂、钯的浓度, μ g/mL;

ρ ——自工作曲线上查得的金(钯、铂)量浓度, μ g/mL;

V_0 ——测定时试液的体积,mL;

V ——分取试液体积, mL;

计算结果表示至小数点后两位。

2 结果与讨论

2.1 ICP-AES 仪器测定条件

从 ICP-AES 的射频发生器功率、雾化气流量、等离子体气流量、进液泵速和仪器推荐条件等方面对被测元素谱线发射强度考虑, 最终选择的仪器测定参数见表 1。

表 1 ICP-AES 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-AES

仪器条件	工作参数	仪器条件	工作参数	仪器条件	工作参数
输出功率(RF)/W	1 150	观测方式	水平	进液泵速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	50
冷却气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	12	积分时间/s	15	冲洗泵速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	50
辅助气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.5	雾化器流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.5	样品冲洗时间/s	30

表 2 方法的检出限和测定下限

Table 2 Detection limit of the method ($n=11$)

/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

元素	测定值								标准偏差	检出限	测定下限
Au	0.001 1	0.001 50	0.002 5	-0.000 9	-0.003 2	0.001 0	-0.004 0	0.001 2	0.002 1	0.006 3	0.021
				-0.000 8	0.001 5	0.000 7					
Pd	-0.001 4	-0.002 8	0.000 1	-0.002 2	-0.002 0	-0.002 9	-0.002 2	0.001 7	0.001 4	0.004 2	0.014
				-0.002 2	-0.002 3	-0.002 4					
Pt	0.010 3	0.000 4	0.006 9	0.003 8	0.001 7	0.004 0	0.002 5	0.007 8	0.003 4	0.010 2	0.034
				0.003 6	0.013 1						

从表 2 数据可知, 各元素的测定下限能满足高镍、铜液体样品中金、铂、钯的测定要求。

2.4 样品分离富集方法的选择

2.4.1 碲共沉淀富集酸度的选择

取含 20 μg 金钯铂混合标准溶液于一组 100 mL 烧杯中, 调整盐酸浓度为 1.0、2.0、3.0、4.0、

2.2 各元素分析谱线的选择

遵循所选谱线灵敏度高, 干扰少的原则, 在同一条件下, 同时测定每种元素各谱线的强度及其周围的干扰谱线, 确定金、铂、钯元素的分析谱线分别是: 267.595、265.945 和 340.458 nm。

2.3 检出限及测定下限

试剂空白连续 11 次测定, 计算其标准偏差, 3 倍的标准偏差所对应的浓度为本方法的检出限, 10 倍的标准偏差为测定下限。数据见表 2。

5.0 mol/L, 控制溶液总体积 20 mL, 按实验方法进行共沉淀分离回收率实验, 结果见表 3。

表 3 结果表明, 1~5 mol/L 盐酸浓度, 均能定量共沉淀, 考虑到低酸度条件下, 氯化亚锡被氧化后容易水解, 过滤较慢, 实验选择盐酸浓度为 1.5~3 mol/L。

表 3 盐酸加入量对共沉淀的影响

Table 3 Effect of hydrochloric acid amount on coprecipitation

盐酸浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Au		Pd		Pt	
	测定值/ μg	回收率/%	测定值/ μg	回收率/%	测定值/ μg	回收率/%
1	19.321	96.6	19.378	96.9	20.474	102
2	19.789	98.9	19.378	96.9	19.630	98.2
3	19.447	97.2	20.017	100	19.949	99.7
4	19.721	98.6	19.264	96.3	19.995	100
5	20.018	100	19.972	99.9	20.771	104

2.4.2 碲加入量选择

为保证加入的碲量与溶液中 Au、Pt、Pd 定量共沉淀而与杂质元素分离, 分别取 20 μg 金钯铂混合标准溶液于一组 100 mL 烧杯中, 调盐酸浓度 3.0 mol/L, 分别加入 2.0、3.0、4.0、5.0 mg 碲, 按实验步骤共沉淀分离后做回收率实验, 结果见表 4。

表 4 碲加入量对共沉淀的影响

Table 4 Effect of the amount of Te on co-precipitation

碲用量/mg	回收率/%		
	Au	Pd	Pt
2.0	96.9	95.8	98.1
3.0	97.2	96.3	99.7
4.0	98.8	100	99.9
5.0	100	99.8	99.4

当加入 2.0~5.0 mg 的碲时,回收率在 95.8%~100%,说明均能沉淀完全。考虑到高基体可能会影响沉淀效果,以及加入过多碲时会夹带较大的铜和铁等杂质,实验选择加入的碲量为 4.0 mg。

2.5 火试金配料方案的确定

贵浸液、银硒液、1.3 万 t 加压浸出液、二镍氯气浸出原液等中间物料,主要含镍、铜、铁、钴,含量范围见表 5。

表 5 样品中主要的共存元素及其含量范围

Table 5 Main coexisting elements and their content range in samples /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				
共存元素	Ni	Cu	Fe	Co
1.3 万 t 加压浸出液	1.52	48.72		
贵浸液	80~130	5~20	0~1.5	1~2
二镍氯气浸出原液	80~150	20~40		1.5~2

样品中镍、铜的化合状态较复杂,按照含镍铜样品的配料要求,火试金熔炼后熔渣的硅酸度一般控制在 1.0 以下,硅酸度太高易生成冰镍或冰铜,造成贵金属损失^[1],氧化镍在氧化铅中溶解度很小,在熔炼中难以和二氧化硅形成镍的硅酸盐进入渣中,为避免镍进入铅扣中,通常采用加大氧化铅用量和加入较多的硼砂代替一部分二氧化硅,使酸性更强的三氧化硼与本来难以和二氧化硅生成硅酸盐的氧化镍、氧化铁生成相应的硼酸盐。

根据硝石法配料的原则和样品中各成分的含量范围,选用 1 个样品,采用不同硅酸度的熔剂进行实验,得到重量为 30~40 g 铅扣时的配料及实验现象见表 6。

从表 6 可知,硅酸度过高,配料为半熔态,铅粒不能聚集,硅酸度过低,熔渣成强碱性,对坩埚腐蚀严重。最终,选择熔渣流动性较好的 0.75 硅酸度相应的配料比。

表 6 不同硅酸度实验

Table 6 Experient of different silicon acidity						
硅酸度	配料比					现象
	称样量/mL	碳酸钠/g	氧化铅/g	二氧化硅/g	硼砂/g	硝酸钾/g
0.5	25	30	150	6	8	坩埚腐蚀明显
0.75	25	30	150	10	8	熔渣基本正常
1	25	30	150	20	8	熔渣中有肉眼可见的金属状颗粒

2.6 熔炼温度的选择

熔炼温度过高,突然反应产生的气体会使物料溅出,熔炼温度过低,会使熔渣与铅扣分离不彻底,试金失败。故最终熔炼温度为:试样在 900 ℃ 下进炉,升温至 1 160 ℃ 后,保温约 10 min 出炉。

3 样品分析

3.1 精密度实验

选取 3 个代表性试样,按照实验步骤,对 3 个样品测定 11 次,计算相对标准偏差。结果见表 7。

表 7 方法的精密度

Table 7 Precision of the method($n=11$)								
样品	元素	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)					平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	RSD/%
贵浸液 1 [#]	Au	3.27	3.06	2.99	3.02	3.34	3.13	3.7
		3.12	3.00	3.10	3.20	3.15		
	Pd	4.98	4.58	4.47	4.43	4.84	4.66	3.5
		4.60	4.73	4.80	4.68	4.55		
	Pt	4.95	4.55	4.31	4.46	4.70	4.64	4.1
		4.54	4.80	4.85	4.77	4.50		
贵浸液 2 [#]	Au	0.40	0.30	0.30	0.35	0.38	0.35	10.6
		0.36	0.37	0.33	0.39	0.40		
	Pd	0.80	0.80	0.81	0.80	0.81	0.80	3.2
		0.82	0.78	0.85	0.75	0.83		
	Pt	0.61	0.54	0.55	0.58	0.60	0.58	4.7
		0.59	0.62	0.61	0.55	0.57		
银硒液 1 [#]	Au	0.031	0.033	0.036	0.034	0.031	0.034	6.4
		0.034	0.036	0.035	0.030	0.036		
	Pd	0.035	0.040	0.033	0.038	0.036	0.036	6.7
		0.034	0.039	0.033	0.035	0.035		
	Pt	0.035	0.039	0.043	0.044	0.039	0.040	7.1
		0.038	0.041	0.042	0.038	0.036		

从表 7 数据中可以看出,高镍、铜液体样品中 3 种元素的 RSD 为 $3.2\% \sim 10.6\%$,可以满足高镍铜液体样品中金、铂、钯元素的测定需求。

3.2 加标回收实验

选择 2 批具有代表性的样品银硒液和贵浸液,

加入 $5 \mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液,按实验步骤,在选定仪器条件下进行加标实验,测得的数据见表 8。

结果表明,金、铂、钯各元素的加标回收率在 $92.2\% \sim 104\%$,结果满意,说明碲共沉淀-火试金分离富集处理高镍、铜溶液样品可行。

表 8 加标回收实验

Table 8 Recovery test

样品编号	分析元素	样品含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	含量/ μg	加标/ μg	测得量/ μg	回收率/ $\%$
银硒液 1 [#]	Au	0.362 5	9.06	10	18.77	97.1
			9.06	20	28.25	96.0
			9.06	30	37.26	94.0
	Pd	0	0	10	9.78	97.8
			0	20	18.54	92.7
			0	30	30.64	102
	Pt	0.995	24.88	10	34.10	92.2
			24.88	20	44.66	98.9
			24.88	30	55.47	102
	Au	0.63	15.75	5	20.68	98.6
			15.75	15	30.41	97.7
			15.75	30	45.20	98.2
贵浸液 1 [#]	Pd	0.60	15.00	5	20.22	104
			15.00	15	29.13	94.2
			15.00	30	45.95	103
	Pt	0.48	12.00	5	17.18	104
			12.00	15	26.68	97.9
			12.00	30	41.87	99.6

4 结论

通过碲共沉淀和火试金技术,消除了镍、铜干扰,实现了高基体液体样品中低含量金钯铂的 ICP-AES 测定。方法精密度好,准确度高,完全能够满足镍、铜冶炼中间控制分析的需要。该技术对高镍、铜基体样品中低含量金、铂、钯各元素的测定有推广价值。

参考文献

- [1] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
CAI Shuxing, HUANG Chao. Analysis of precious metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [2] 何一芳,张学彬. 共沉淀分离富集-ICP-AES 法测定铜灰渣中金、铂、钯[J]. 贵金属,2014,35(2):59-63.
HE Yifang, ZHANG Xuebin. Determination of gold, platinum and palladium in copper slag by ICP-AES with coprecipitation separation and enrichment [J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 59-63.
- [3] 史博洋,王皓莹,刘宇. 火试金减杂-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)法测定高冰镍的金、银、铂、钯含量[J]. 中国无机分析化学,2021,11(4):63-66.

- SHI Boyang, WANG Haoying, LIU Yu. Determination of gold, silver, platinum and palladium in high nickel matte by fire assay-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 63-66.
- [4] 李颖. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定电镀废弃物中的七种元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(5): 16-18.
LI Ying. Determination of seven elements in electroplating waste by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(5): 16-18.
- [5] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 第三版. 北京:化学工业出版社,2019.
XIN Renxuan. Plasma emission spectrometric analysis[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2019.
- [6] 梁荣选,杨桂珍,杨建男. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜-镍-砷高合金渣中铜镍砷[J]. 冶金分析, 2007, 27(9): 67-69.
LIANG Rongxuan, YANG Guizhen, YANG Jiannan. Determination of copper, nickel, arsenic in copper-nickel-arsenic high alloy slag by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(9): 67-69.