

文章编号: 0254-5357(2005)02-0141-04

阴离子树脂-活性炭分离富集等离子体 发射光谱法测定富钴锰结壳中的痕量金银铂钯

李展强¹, 张汉萍¹, 张学华², 李其英¹, 李锡坤¹

(1. 广东省物料实验检测中心, 广东 广州 510080;

2. 广州海洋地质调查局实验测试所, 广东 广州 510760)

摘要: 采用717阴离子树脂-活性炭联合交换分离富集技术, 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定富钴锰结壳中痕量金、银、铂、钯。方法检出限四元素分别为: Au 1.3、Ag 0.4、Pd 0.6、Pt 4.8 ng/g。样品加标回收率在89.0%~110.3%, 相对标准偏差3.5%~7.8% ($n=4$)。方法已用于富钴锰结壳中痕量金银铂钯的测定。

关键词: 富钴锰结壳; 分离富集; 电感耦合等离子体发射光谱法; 金; 银; 铂; 钯

中图分类号: O657.31; O652.6; P618.5

文献标识码: B

大洋富钴锰结壳是除多金属结核外的又一重要深海矿产资源。由于它富含具有巨大经济价值的金和铂族元素^[1], 研究开发其分析测试方法具有非常重要的现实意义。目前对于贵金属的分离富集方法, 主要有火试金^[2,3]、共沉淀^[4]、离子交换^[5,6]、活性炭吸附^[7]等, 测定方法有中子活化^[8,9]、石墨炉原子吸收(GF-AAS)^[3]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[4]、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)^[7]等。

由于富钴锰结壳富含可溶性硅酸盐、锰、钴、镍等, 其铂族元素的准确测定较为困难。本文在分析了大量金及铂族元素的测定方法文献资料[2~9]基础上, 对样品分解、分离富集方面, 作了改进和试验, 结合阴离子交换树脂和活性炭吸附二者各自的优点, 采用717阴离子交换树脂-活性炭联合分离富集后ICP-AES测定。应用于富钴锰结壳中痕量金、银、铂、钯的测定, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作参数

OPTIMA 2000 DV ICP全谱直读光谱仪(美国P-E公司)。仪器工作参数: 功率1300 W, 冷却气(Ar)15 L/min, 辅助气(Ar)0.2 L/min, 雾化气(Ar)0.8 L/min, 溶液提升量1.5 mL/min, 延迟读数30 s, 最大读数5 s, 重复三次, 测量方式: 峰面积。分析波长(nm): Au 267.595, Ag 328.068, Pd 340.458, Pt 265.945。

1.2 主要试剂及标准溶液

所用试剂均为优级纯, 两次蒸馏水, 标准溶液用高纯试剂配成1.0000 g/L的储备液($\varphi=10\%$ 王水介质), 分级稀释至各元素分别含10.00 mg/L与1.00 mg/L的工作液。

国产717阴离子交换树脂(20~70目): 先用80 g/L NaOH溶液浸泡2 h, 水洗净, 再用3 mol/L HCl浸泡24 h, 过滤, 水洗净, 用水浸泡备用。

活性炭纸浆: 称取15 g活性炭, 加入100 mL

收稿日期: 2004-07-26; 修订日期: 2004-12-10

作者简介: 李展强(1973-), 男, 广东五华人, 工程师, 主要从事化学分析测试工作。

$\varphi = 25\%$ 王水搅拌,再加入 3 ~ 5 g NH_4HF_2 搅拌至完全溶解,放置 48 h,其间搅拌 2 ~ 5 次,过滤,用水洗净。称取 10 g 碎定量滤纸,用 0.6 mol/L HCl 加热煮至呈纤维状。将活性炭与滤纸浆混合,充分搅拌均匀,过滤,用水洗至 pH 为 2 ~ 3,置于广口瓶中,备用。

阴离子树脂-活性炭交换装置:玻璃管交换柱内径 $\varnothing$ 8 mm,长 100 mm,下部垫少许脱脂棉,用下沉法先放入少许滤纸浆,然后放入活性炭纸浆约 10 ~ 15 mm,再放入 717 阴离子树脂约 60 mm,表层铺少许脱脂棉。交换吸附前用 20 mL 1.8 mol/L HCl 平衡。

1.3 实验方法

标准曲线绘制:取三支 10 mL 比色管,各加入 $\varphi = 50\%$ 王水 1 mL,再按表 1 配成标准系列。

表 1 标准系列
Table 1 The standard series

元素	$\rho_B / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		
	空白	std-1	std-2
Au	0	0.5	1
Ag	0	0.5	1
Pd	0	0.1	0.2
Pt	0	0.5	1

样品分析:称取试样 10 ~ 20 g (准确至 0.1 g) 置于 100 mL 瓷蒸发皿内铺平,置于 550 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉灼烧 1 ~ 1.5 h,取出冷却,将样品移入 250 mL 烧杯,加少许水润湿,加 30 mL HCl,微沸 10 ~ 15 min,加 5 mL $\varphi = 30\%$ H_2O_2 ,煮沸 15 min,取下稍冷,加入 10 mL HNO_3 ,微沸 1.5 h,蒸至湿盐状态,使硅酸脱水完全(勿干!),取下,加入 7 mL 6 mol/L HCl,温热溶解后,加沸水约 50 mL,搅拌使盐类溶解完全,用快速滤纸过滤,用热 0.12 mol/L HCl 洗烧杯 2 ~ 3 次,沉淀 5 ~ 6 次。

滤液冷却后,加入 10 滴饱和溴水,放置 5 ~ 10 min,移入交换-吸附装置,控制流速 1 ~ 2 mL/min 交换,用 30 ~ 50 mL 0.6 mol/L HCl 洗涤交换柱,将树脂及活性炭全部移至滤纸上,待溶液流干,将树脂置于 30 mL 瓷坩埚中,烘干,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 灰化完全。取出冷却,加 2 mL 8 mol/L HNO_3 微沸 5 min,取

下,加 3 mL HCl,微沸 5 ~ 10 min,取下坩盖,低温蒸发至约 1 mL,冷却,移入 10 mL 比色管,定容,摇匀,电感耦合等离子体发射光谱测定。

2 结果与讨论

2.1 试样分解

样品含量(质量分数, w) 为 Mn 30%, 酸溶性 SiO_2 10%, Fe 15% 以上,必须采用 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ 才能分解完全。溶样后有大量胶状硅酸析出,蒸至近干脱水的同时,既除去大量 HNO_3 ,又达到调节溶液酸度在 5% 左右。实验证明,过滤渣及 SiO_2 中 Au、Ag、Pd、Pt 残留量不超过总含量的 5%,日常分析可忽略,在准确分析时,可将滤渣置于聚四氟塑料杯中, $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ 溶解除 Si 后,用少量 Na_2O_2 熔融,与滤液合并后分离富集。

2.2 分离富集

火试金富集空白问题一直是痕量分析的大问题,提纯试剂太麻烦^[2]。用共沉淀法在大量基体元素 Fe、Mn 存在下,分离效果差。以 AuCl_4^{-1} 、 PdCl_6^{4-} 、 PtCl_6^{2-} 形式被 717 阴离子树脂交换,或用活性炭富集后测定,已有报道及应用,活性炭吸附 Au 定量,稳定性好,吸附 Pt、Pd 受酸度影响大,特别是有 HNO_3 存在,回收率低^[10],717 阴离子树脂又有 $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ 被还原,回收率波动大^[11]。实验证明:活性炭吸附 Pt、Pd 仅达 50% ~ 70%,受残留 HNO_3 影响大,717 阴离子树脂吸附 Au,回收率在 70% ~ 90% 波动。本文采用混合交换柱,达到方法互补,加入饱和溴水,保证在高位络阴离子状态,Au、Ag、Pd、Pt 同时被定量交换吸附,回收率高,稳定,易掌握。

2.3 解脱方法选择

用硫脲或其他溶液洗脱吸附的 Au、Ag、Pt、Pd,受各种因素影响会有残留,故选用在 600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧灰化^[12]。

2.4 谱线选择

试验证明,分离富集后,残留基体元素不产生背景干扰;Au、Ag 在选定谱线处无光谱干扰;在 Pd 340.458 nm 左右侧有明显的其他谱线,选择适当背景校正点 BG_1 、 BG_2 不产生干扰;Pt 214.423 nm 灵敏度高,但受较高量的 Cd 214.440 nm 谱线严重干扰,不宜使用,选择 Pt 265.945 nm 谱线。

2.5 溶矿和分离富集效果

检查了 10 多个酸溶残渣及分离富集后的样品溶液中的 Au、Ag、Pt、Pd,分析结果表明:试样分解完全,联合吸附柱分离富集贵金属 Au、Ag、Pt、Pd 效果好,吸附柱上 Fe、Mn、Si、Co、Ni 等元素去除率

达 99% 以上,其残余物 Fe 约 10 mg/L、Mn 约 0. x mg/L、Cd 0. 00x mg/L、Ti 0. 00x mg/L,样品 No. 1 ~ No. 4 的酸溶残渣及分离富集后的样品溶液中的 Au、Ag、Pt、Pd 的残留量见表 2。

表 2 酸溶残渣残留量与吸附流出液测试结果^①
Table 2 Analytical results of residue and waste solution

试样	酸溶残渣残留量 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				吸附流出液残余量 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			
	Pt	Au	Pd	Ag	Pt	Au	Pd	Ag
No. 1	0.002	0.001	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	<0.001	<0.001
No. 2	0.006	0.001	<0.001	<0.001	0.007	<0.001	<0.001	<0.001
No. 3	0.004	0.005	<0.001	<0.001	0.004	<0.001	<0.001	<0.001
No. 4	0.005	0.001	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	<0.001	<0.001

① 介于实际样品中 Ag、Pd 的含量很低,为了检查联合柱对 4 个元素的分离富集效果,在实际样品中加入一定量的 Ag 和 Pd(加入量 Ag 为 0.1×10^{-6} ,Pd 为 0.02×10^{-6})。

3 试样分析结果

3.1 样品分析

选择了 4 个实际样品,按 1.3 节中的样品分析程序进行了样品分析,分析结果见表 3。

表 3 样品分析结果
Table 3 Analytical results of samples

试样	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			
	Pt	Au	Pd	Ag
No. 1	0.543	0.026	<0.001	<0.01
No. 2	0.724	0.079	<0.001	<0.01
No. 3	0.267	0.198	<0.001	<0.01
No. 4	0.364	0.017	<0.001	<0.01

3.2 回收实验

由于无同类型标准样品,受海上作业限制,采集的样品数量少,分析样品只有几十克,有的仅 20 ~ 30 g,难以送外检或对比分析。故用四种元素含量(10^{-8} 数量级)接近“空白”的试样(主要组分的质量分数为: Mn 21. 19%、Fe 17. 04%、SiO₂ 12. 26%、Co 0. 56%、Ni 0. 41%、Cu 0. 14%、CaO 4. 77%)加入标准,测定回收率,考查其准确度结果见表 4(已扣除空白样含量)。

表 4 样品加标回收试验结果

Table 4 Results of standard addition
recovery test of samples

元素	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		回收率 $R/\%$	$L_D^{②}/10^{-9}$ ($n=12$)	RSD/% ($n=4$)
	加入量 ^①	回收量			
Au	0.100	0.089	89.0	1.3	3.5
	1.000	1.067	106.7		
	1.000	0.940	94.0		
	2.000	2.206	110.3		
	2.000	2.171	108.6		
Ag	5.00	4.975	99.5	0.4	
	2.00	1.978	98.9		
Pd	0.100	0.095	95.0	0.6	7.1
	0.500	0.496	99.2		
	0.500	0.487	97.4		
	1.000	1.010	101.0		
	1.000	1.004	100.4		
Pt	0.100	0.100	100.0	4.8	7.8
	1.000	0.962	96.2		
	1.000	1.016	101.6		
	2.000	1.925	96.3		
	2.000	1.892	94.6		

① 样品以 10 g 计算。
② 以空白样 12 次测定值的 3 倍标准偏差计算检出限 L_D 。

4 小结

- ① 本方法的流程是专门针对大洋富钴锰结壳而设计的,也适用于大洋多金属结核(俗称锰结核)。
- ② 本方法的灵敏度(检出限)、重现性等综合指标可以满足生产科研的需要。
- ③ 方法已投入试生产应用,对“大洋富钴锰结壳调查”所采集的样品进行了测试,取得了满意的结果。

5 参考文献

[1] 王晓红,腾云业,潘家华,等. 约翰斯顿岛附近海山富钴锰结壳的元素组成及地球化学特征[J]. 地球学报. 2000,21(3):282—286.

[2] 鄢明才,王春书,顾铁新,等. 铂族元素地球化学标准物质的研制[J]. 岩矿测试. 1998,17(1):1—21.

[3] 郭炳北,张存正. 小铈试金无火焰原子吸收测定地质试样中超痕量金铂铑钯[J]. 岩矿测试. 1994,13(2):92—95.

[4] 曾惠芳,耿朝玉. 硼氢化钠还原共沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中痕量钨铑钯铱金和铂

[J]. 岩矿测试. 1996,15(2):92—96.

[5] 刘海玲,李姝. 聚酰胺树脂富集分离-光度法连续测定铂和钯[J]. 岩矿测试. 2004,23(1):37—43.

[6] 李志强,沈慧君. NK8310 螯合树脂分离富集地质样品中痕量金银铂钯及其测定[J]. 岩矿测试. 2001,20(2):91—96,99.

[7] 刘先国,方金东. 活性炭吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定火探样品中痕量金铂钯[J]. 贵金属. 2002,23(1):33—35.

[8] 马配学,侯泉林,毛雪瑛,等. 地质样品中超痕量铂族元素的中子活化分析[J]. 岩矿测试. 1995,14(3):208—213.

[9] 李晓林,童纯茵,朱节清. 大洋多金属结核和深海沉积物标准物质中铂族元素的中子活化分析[J]. 岩矿测试. 1998,17(3):167—171.

[10] 晏本秀. 活性炭吸附法富集 Pt、Pd 的初步探讨[A]. 全国岩矿分析经验交流会文集[C]. 北京:科学出版社. 1976,263.

[11] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社. 1984. 152.

[12] 岩石矿物分析编写小组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 第2版. 北京:地质出版社,1974. 638.

Determination of Au, Ag, Pt and Pd in Co-rich Mn-crust Samples by ICP-AES after Preconcentration Using Anion-exchange Resin and Activated Carbon

LI Zhan-qiang¹, ZHANG Han-ping¹, ZHANG Xue-hua²,
LI Qi-ying¹, LI Xi-kun¹

(1. Guangdong Province Material Test Center, Guangzhou 510080, China;

2. Institute of Geoanalysis, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760 China)

Abstract: A method for determination of Au, Ag, Pt and Pd in Co-rich Mn-crust samples by ICP-AES was studied. A combined preconcentration method using anion-exchange resin and activated carbon was used. The detection limits (ng/g) of Au, Ag, Pd, and Pt are 1.3, 0.4, 0.6 and 4.8, respectively. The recoveries with standard addition for Au, Ag, Pt and Pd range from 89.0% ~ 110.3% with precision of 3.5% ~ 7.8% RSD(*n* = 4). The method shows advantages of high accuracy, simple and convenient operation. The method has been applied to the determination of Au, Ag, Pt and Pd in Co-rich Mn-crust samples with satisfactory results.

Key words: gold; silver; platinum; palladium; rich-cobalt manganese crust; anion-exchange resin; activated carbon; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)