

文章编号: 0254 - 5357(2005)04 - 0299 - 04

阴离子交换树脂 - 活性炭动态吸附无火焰原子吸收法测定矿石中的微量金铂钯

郑浩¹, 李红², 曾扬¹, 马龙¹

(1. 新疆矿产实验研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000; 2. 地质四大队实验室, 新疆 阿勒泰 836500)

摘要: 采用 717 阴离子交换树脂 - 活性炭分离富集矿石中的微量 Au、Pt、Pd。40 μg 待测元素富集结果表明, Au、Pt、Pd 的回收率分别为 100%、95.3% 和 96.3%。以 HCl 为介质在无火焰原子吸收仪上测定。方法经对国家一级标准物质 GBW 07291、GBW 07292 分析检验, 结果与标准值相符。对 GBW 07291 国家一级标准物质测定 7 次, 其精密度(RSD)分别为: Au 9.4%、Pt 11.2%、Pd 3.0%。方法适用于矿石中 10⁻⁶ ~ 10⁻⁹ 量级 Au、Pt、Pd 的测定。

关键词: 树脂; 活性炭; 富集; 金; 铂; 钯; 无火焰原子吸收法

中图分类号: O652.6; O657.31; P618.5

文献标识码: A

随着找矿事业的发展, 对贵金属矿物开发利用十分重要。我单位每年有大量的贵金属样品测试任务, 建立一种快速、简单、适用性强的测试方法是非常必要的。目前矿石中微量 Au、Pt、Pd 大都采用小火试金的方法测定, 或采用萃取分离富集在有机相中进行测定, 其方法流程长、污染环境、劳动强度大、耗费试剂多, 不能适用于大批量的测试工作。作者结合生产实践及文献报道^[1~7], 在文献[1]的基础上, 以 717 阴离子交换树脂 - 活性炭纸浆进行动态吸附, 富集矿石中的微量 Pt、Pd、Au, 采用无火焰原子吸收法测定。方法流程短、操作简单、成本低, 适用于矿石中微量 Au、Pt、Pd 的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

Perkin - Elmer AAnalyst - 600 无火焰原子吸收仪(美国 Perkin - Elmer 公司), Au 空心阴极灯(美国 Perkin - Elmer 公司); Pt、Pd 空心阴极灯(国产); 热解涂层石墨管(美国 Perkin - Elmer 公司)。仪器工作参数列于表 1。

表 1 仪器工作参数						
Table 1 Operating conditions of the instrument						
元素	λ/nm	I _灯 /mA	石墨炉程序			
			阶段	θ/℃	t _{升温} /s	t _{保持} /s
Au	242.8	10	干燥 1	110	1	30
			干燥 2	130	15	30
			灰化	800	10	20
			原子化	1500	0	5
			清洁	2450	1	3
Pt	265.9	15	干燥 1	110	1	30
			干燥 2	130	15	30
			灰化	900	10	20
			原子化	2200	0	5
			清洁	2450	1	3
Pd	244.8	10	干燥 1	110	1	30
			干燥 2	130	15	30
			灰化	1000	10	20
			原子化	2300	0	5
			清洁	2450	1	3

Au、Pt、Pd 标准储备液, 均为 0.1 g/L; Au、Pt、Pd 标准工作液, 均为 1.0 mg/L。保护剂: ρ(AgNO₃) = 2 g/L, ρ(KCl) = 100 g/L。

717 阴离子交换树脂和活性炭的处理方法见文献[1]。

活性炭纸浆的配制方法: 将数张滤纸用热水浸泡后, 用纸浆搅拌器打碎搅匀, 加入适量活性炭搅匀备

收稿日期: 2005-07-27; 修订日期: 2005-09-15

作者简介: 郑浩(1953 -), 男, 山西五台人, 高级工程师, 从事化学分析工作。

用。以每个吸附柱内的活性炭不少于0.3 g 为准。

717 阴离子交换树脂－活性炭吸附柱装置及处理过程见文献[1]。

1.2 实验步骤

称取 30 g 试样于 100 mL 瓷坩埚中,按文献[1]的方法灼烧试样,加入王水分解试样,并在 717 树脂－活性炭吸附装置中进行抽滤吸附,0. 6 mol/L热 HCl 洗净的树脂－活性炭纸饼置于 30 mL 瓷坩埚中,加入 2 g/L AgNO₃溶液 1 mL,放入马弗炉中由低温升至 650 ℃灼烧灰化 1 h,冷却。加入 100 g/L KCl 溶液 4 滴、新配制的王水 5 mL,在水浴上蒸干,取下冷却,加入 1 mL 浓 HCl,少许水微热溶解残渣,移入 10 mL 比色管中,去离子水冲至刻度,摇匀,待澄清后在原子吸收仪上进行测定。

1.3 标准曲线的绘制

实验表明,标准溶液必须经 717 树脂－活性炭纸浆富集后绘制曲线,否则结果偏低。为此,取 Au、Pt、Pd 含量为 0、1、2、4、6、8、10 μg 的混合标准工作液于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 王水,用水稀释至 150 mL 左右,微热,控制流速 60 滴/min,通过

717 树脂－活性炭纸浆吸附柱,以下同测定手续。

2 结果与讨论

2.1 吸附回收率

分别采用 717 树脂、活性炭、泡塑、717 树脂－活性炭吸附分离富集 Au、Pt、Pd。实验结果(表 2)表明,采用 717 树脂－活性炭吸附分离富集后,Pt、Pd 的回收率(R)明显高于单独用 717 树脂、活性炭纸浆或泡塑吸附法。Pt、Pd 的质量低于 40 μg 时, R 大于 96%。随 Pt、Pd 量的增大,富集能力有所降低。Au 的回收率与各吸附剂富集没有明显差异。通过对比实验,选用 717 树脂－活性炭纸浆作为本法的吸附剂。

2.2 金属离子干扰

试验表明,经 717 树脂－活性炭吸附分离后,大部分金属阳离子不干扰测定。表 3 列出了加入部分贵金属元素的干扰试验,结果表明,溶液中存在一定量的贵金属元素对 Au、Pt、Pd 的测定无明显的干扰。

表 2 不同吸附剂回收效率试验结果

Table 2 Analytical results of recovery test of Au, Pt and Pd with different adsorbents

加入量	m/μg												R/%											
	717 树脂			活性炭			泡塑			本法			717 树脂			活性炭			泡塑			本法		
	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
5	5.1	4.3	4.5	4.9	4.8	4.0	5.2	4.7	4.4	5.1	4.9	5.1	102	86.0	90.0	98.0	96.0	80.0	104	94.0	88.0	102	98.0	102
10	10.3	8.2	9.8	10.0	9.5	9.1	9.8	9.6	9.3	10.0	10.3	10.2	103	82.0	98.0	100	95.0	91.0	98.0	96.0	93.0	100	103	102
20	20.0	14.8	17.4	20.3	15.9	14.9	18.6	14.9	15.4	20.0	19.7	19.8	100	74.0	87.0	102	79.5	74.5	93.0	74.5	77.0	100	98.5	99.0
30	29.7	21.7	25.5	30.4	23.5	21.5	28.4	21.3	24.6	30.4	28.9	29.1	99.1	72.3	85.0	10	78.3	71.7	94.7	71.0	82.0	101	96.3	97.0
40	40.7	28.4	31.5	40.4	30.8	27.0	37.6	28.6	24.9	40.0	38.1	38.5	102	71.0	78.7	101	77.0	67.6	94.0	70.0	62.2	100	95.3	96.3
50	50.0	30.3	36.9	49.8	37.4	28.3	46.9	33.6	29.3	50.8	46.5	42.3	100	60.6	73.8	99.6	74.8	56.6	93.8	67.2	58.6	101	93.0	84.6

表 3 干扰元素试验结果^①

Table 3 Analytical results of elemental interference test

干扰元素	m _{加入} /μg	测量值 m _B /μg			回收率 R/%			干扰元素	m _{加入} /μg	测量值 m _B /μg			回收率 R/%		
		Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd			Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
Ag	100	5.00	5.00	4.91	100	100	98	Ir	0.5	4.90	4.95	4.90	98	99	98
	200	5.20	4.90	5.00	104	98	100		1.0	5.10	5.06	4.98	102	101	99
	500	4.90	5.10	4.90	98	102	98		2.0	4.90	4.98	5.10	98	99	102
	1000	5.10	4.80	5.10	102	96	102	Os	1.0	4.80	4.94	5.14	96	98	102
	2000	4.90	4.90	5.13	98	98	102		2.0	5.20	5.02	5.00	104	100	100
Rh	0.5	4.90	5.10	4.93	98	102	98	Ru	4.0	4.90	4.97	4.90	98	99	98
	1.0	5.10	4.98	5.15	102	99	103		1.0	5.00	4.96	5.00	100	99	100
	1.5	4.98	5.02	4.90	99	100	98		2.0	4.90	5.07	4.95	98	101	99
									4.0	5.10	4.97	5.10	102	99	102

① Au、Pt、Pd 的加入量各为 5 μg。

2.3 精密度和检出限

用国家一级标准物质 GBW 07291 对此方法作精密度和准确度试验,结果列于表 4。由表 4 可知,测定矿石中 10^{-9} 量级的 Au、Pt、Pd 的精密度分别为 9.4%、11.2% 和 3.0%。

取样品空白做 12 次平行测试,按 3 倍标准偏差

计算检出限为: Au 2 ng/g、Pt 3 ng/g、Pd 4.8 ng/g。

2.4 样品对照

选择不同矿种的标准物质和样品进行试验,结果列于表 5。表明本法与标准值或小火试金富集光谱法的测定结果无明显差异。

表 4 精密度和准确度试验结果
Table 4 Analytical results of precision and accuracy tests

组分	GBW 07291 $w_B/10^{-9}$					RSD/%	云管 ^① $w_B/10^{-6}$					RSD/%		
	标准值	分次测量值					$\bar{x}$	标准值	分次测量值				$\bar{x}$	
Au	4.3 ± 0.3	3.9	4.1	4.7	4.9	4.5	9.4	1.09	1.03	1.06	1.08	1.10	1.06	3.9
			5.0	4.8	4.3					1.05	1.12	1.00		
Pt	58 ± 5	47	49	57	60	56	11.2	5.51	5.38	5.33	5.33	5.37	5.42	1.6
			54	58	65					5.48	5.55	5.50		
Pd	60 ± 9	57	60	61	59	60	3.0	7.52	7.62	7.74	7.79	7.64	7.70	1.0
			62	61	58					7.68	7.81	7.65		

① 云管为省级管理样。

表 5 方法对照试验结果
Table 5 Comparison of analytical results from different methods

样品	样品名称	$w(Au)/10^{-9}$		$w(Pt)/10^{-9}$		$w(Pd)/10^{-9}$	
		标准值 ^①	本法	标准值 ^①	本法	标准值 ^①	本法
GBW 07291	辉石橄榄岩	4.3 ± 0.3	4.5	58 ± 5	56	60 ± 9	60
GBW 07292	铬铁矿	-	-	20 ± 4	21	11.3 ± 1.5	10.8
91Y 486-11	硫化矿	9.2	10.1	6.6	6.9	23.1	22.9
91Y 486-49	铬铁矿	5.9	5.5	20.6	21.1	13.8	12.9
91Y 486-51	硫化矿	8.9	9.2	63	59.8	19.3	20.1
91Y 486-154	橄榄岩	11.7	11.2	27.1	27.5	14.0	15.3

① 91Y486 系列样品为小火试金富集光谱法测定结果。

3 结语

① 在树脂 – 活性炭富集 Au、Pt、Pd 时要注意抽滤速度不要太快,以免吸附不完全,流速可控制为每分钟 50 ~ 60 滴(可在吸附柱上看出)。

② 标准溶液必须经 717 树脂 – 活性炭纸浆富集后绘制曲线,否则结果偏低。

③ 为防止高含量对低含量样品的污染,在测定高含量样品后要对石墨管进行空烧 1 ~ 2 次,以确保测试样品结果的准确性。

④ 对于硫化矿的样品,必须将样品在马弗炉内于 500 ℃ 将硫灼烧干净,否则结果偏低。

⑤ AgNO₃ 对 Au、Pt、Pd 具有良好的保护作用,有助于防止氯金酸、氯铂酸、氯钯酸在高温灰化时挥发。

4 参考文献

[1] 郑浩,金世兰,曾扬,等. 交换树脂 – 活性炭动态吸附极谱法测定矿石中的微量铂[J]. 岩矿测试,2002,21(3):227—230.

[2] 王继森,王忠发. 叔胺泡沫塑料富集石墨炉原子吸收测定岩矿中痕量金铂钯的研究[J]. 理化检验(化学分册),1987,23(3):146—148.

[3] 俞祖根,王虹,李灿,等. 大孔螯合树脂对金铂钯的吸附特性及其在岩矿分析中的应用[J]. 岩矿测试,1991,10(1):9—12.

[4] 甘树才,来雅文,段太成,等. DT-1016 型阴离子交换树脂分离富集金铂钯[J]. 岩矿测试,2002,21(2):113—116.

[5] 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.

[6] 邵文军. 涂层石墨管 – 平台无火焰原子吸收法测定化探样品中微量金[J]. 地质实验室,1993,9(1):24—25.

[7] 胡小云,蔡泓,宋武元. 阴离子交换柱分离 – 火焰原子吸收法测定铜精矿中微量金[J]. 岩矿测试,1999,18(1):65—68.

Determination of Gold, Platinum, Palladium in Ores
by Graphite Furnace AAS after Pre-concentration
with Anion Exchange Resin and Activated Charcoal

ZHENG Hao¹, LI Hong², ZENG Yang¹, MA Long¹

(1. Xinjiang Experimental Institute of Minerals, Ulumuqi 830000, China; 2. Xinjiang No.4 Team of Bureau of Geology and Mineral Resource Exploration and Development, Xinjiang ALT 836500, China)

Abstract: A method for the determination of gold, platinum, palladium in ores is developed. In the medium of HCl, gold, platinum, palladium is determined by graphite furnace AAS after pre-concentration with anion exchange resin and activated charcoal. The method has been applied to the determination of gold, platinum, palladium in national standard reference samples (GBW 07291 and GBW 07292). The results are in agreement with the certified values with precision ($n=7$) of 9.4% RSD for Au, 11.2% RSD for Pt and 3.0% RSD for Pd. The method is suitable for the determination of gold, platinum, palladium in ores with concentration range of $10^{-6} \sim 10^{-9}$.

Key words: resin; activated charcoal; preconcentration; gold; platinum; palladium; graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)

新书推荐

电感耦合等离子体质谱原理和应用

李 冰 杨红霞 编著

内容简介: 本书全面介绍了电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)的仪器结构和基本原理,以四极杆 ICP – MS 为主,同时对近年来发展的其他类型的 ICP – MS 仪器进行了简要介绍。以地质应用为主,介绍了几种痕量超痕量元素分析方法及应用。全书共分 12 章:绪论,包括 ICP – MS 的起源、现状与发展趋势;ICP – QMS 仪器结构和基本原理;ICP – MS 分析性能与基本概念;扇形磁场等离子体质谱仪;飞行时间等离子体质谱;激光剥蚀电感耦合等离子体质谱;ICP – MS 中的干扰;常用的地质样品处理方法;地质样品中痕量超痕量元素分析;铂族元素分析;同位素比值分析;ICP – MS 联用技术在形态分析中的应用。

本书提供了 6 个非常实用的附录资料:天然同位素表;常用同位素标准物质比值;ICP – QMS 多原子离子干扰汇总表;电感耦合等离子体质谱分析方法(ICP – MS)通则;电感耦合等离子体四极杆质谱仪(ICP – QMS)检定规程;不同型号 ICP – MS 仪器技术指标。

本书可供地质、环境、农业、冶金、医药、生物、海洋、建材、核工业等领域从事 ICP – MS 的分析工作者参考,亦可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。

本书 42.6 万字,16 开,每册定价 50.00 元。欲购买者请与国家地质实验测试中心技术方法室联系。

联系人: 杨红霞 刘 巍 电 话: 010 – 68999573

E-mail: yanghongxia1@sina.com hattieliu@126.com