

文章编号: 0254-5357(2009)04-0391-03

巯基棉富集-分光光度法测定铂

王玉林
(河南省地质矿产勘查开发局第三地质调查队, 河南 信阳 464000)

摘要: 样品溶解后, 加入还原剂氯化亚锡及助吸附剂水合肼, 用巯基棉吸附微量铂。吸附物灰化后, 灰分用王水溶解, 溶液用双十二烷基二硫代乙酰胺 (DDO) 分光光度法测定铂。方法检出限为 0.2 μg/g (10.0 g 样品), 铂量在 0~20 μg/g 线性关系较好。方法经国家一级标准物质验证, 铂的测定结果与标准值相符, 12 次测定的相对标准偏差 (RSD) 小于 10%。
关键词: 巯基棉; 分离富集; 铂; 分光光度法
中图分类号: O614.826; O652.6; O657.32 **文献标识码:** B

Determination of Platinum by Spectrophotometry with Sulfhydryl Fiber Pre-concentration

WANG Yu-lin
(The 3rd Geological Survey Team, The Bureau of Geological Exploration of Henan Province, Xinyang 464000, China)

Abstract: A method for the determination of platinum in geological samples by spectrophotometry with sulfhydryl fiber pre-concentration was developed. After sample digestion, platinum in the sample solution was adsorbed with sulfhydryl fiber in the presence of stannous chloride (reductant) and hydrazine hydrate (assistant adsorbent). The adsorbent was then ashed and digested with aquae regia. Platinum in the sample solution was determined by spectrophotometry in didodecylidithio-oxamide (DDO) system. Detection limit of the method for Pt is 0.2 μg/g with liner range of 0~20 μg/g. The method has been applied to the determination of Pt in National Standard Reference Materials and the results are in agreement with certified values with precision of less than 10% RSD ($n=12$).
Key words: sulfhydryl fiber; separation and pre-concentration; platinum; spectrophotometry

铂具有良好的催化性能, 是新一轮国土资源大调查中重点寻找的元素之一。20 世纪 70~80 年代, 我国 1:20 万区域地球化学勘查取得巨大成功, 标志着我国区域化探方法技术已经居于世界领先水平。20 世纪 80 年代以后, 我国进入了社会经济快速发展时期, 对矿产品的需求量以空前的速度增长。目前, 我国的铂族金属矿床极为稀缺, 铂族金属通常作为伴生元素回收, 因此国家已经把铂族金属列为战略储备金属, 将寻找铂族矿床列为重要的找矿方向。在西部找矿过程中, 由于运输条件限制, 采集的样品不能及时进行分析, 是严重影响找矿进度的重要因素之一。铂在样品中的含量较低, 需要分离富集, 主要方法有活性炭富集^[1]、负载泡沫塑料富集^[2]、试金法富集^[3]、流动注射在线分离富集^[4]等。测定方法主要有电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[5-8]、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)^[9]等。本法采用巯基棉分离富集铂, 对巯基棉的使用介质、酸度、巯基棉用量、还原剂、助吸附剂进行了试验, 并以分光光度法测定, 效果很好。本法测定速度较快, 所需设备简单, 适合野外快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

U2001 型分光光度计 (日本日立公司)。
巯基棉: 依次移取 100 mL 硫代乙醇酸、70 mL 乙酸酐、32 mL $\varphi=30\%$ (体积分数, 下同) 的乙酸、0.3 mL 浓 H_2SO_4 、10 mL 蒸馏水于棕色广口瓶中 (每加一种试剂需要用玻璃棒搅匀), 放入 30 g 医用脱脂棉, 使棉花浸透, 室温 (25℃) 下放置 4 天, 用自来水、蒸馏水洗至中性, 挤干残存的水, 再放入 38℃ 的烘箱中烘干, 放入棕色磨口瓶中保存使用。制备巯基棉时应选用韧性好、纤维长的脱脂棉 (纤维短、韧性不好的巯基棉对 Pt 的吸附率低)。
Pt 标准储备溶液: 准确称取 0.1000 g 金属 Pt, 置于 100 mL 烧杯中。用王水溶解后加入 0.2 g NaCl, 在水浴上蒸干。用 8 mol/L HCl 赶 HNO_3 三次。加入 10 mL 浓 HCl、20 mL 水, 待盐类溶解后将溶液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 配制成 Pt 的浓度为 1 mg/mL 的标准储备溶液, 标准溶液现用现配。
500 g/L $SnCl_2$ 溶液: 称取 50 g 分析纯 $SnCl_2$, 溶解于 100

mL 8 mol/L HCl 中。
FeCl₃ 饱和溶液。
水合肼:分析纯。
双十二烷基二硫代乙酰胺(DDO)溶液:2 g/L 的丙酮溶液。
萃取剂 $V_{\text{三氯甲烷}}:V_{\text{石油醚}}=1:3$ (石油醚的沸程 60~90℃)。

1.2 实验方法

取一定量的 Pt 标准溶液于 250 mL 烧杯中,调整酸度为 1.2 mol/L HCl 介质,用巯基棉吸附、灰化。灰分加新配制的王水溶解,然后按标准曲线的手续,按选定条件比色,计算 Pt 量。试验各种因素对测定的影响。

1.3 标准曲线绘制

移取 0.00、2.00、4.00、8.00、15.00、30.00、50.00、100.00、200.00 μg 的 Pt 标准溶液,分别置于 20 mL 比色管中,补加 HCl 至 10 mL(配制成 8 mol/L 的 HCl 溶液),准确加入 5 mL 萃取剂、1 mL 2 g/L DDO 溶液、1 mL 500 g/L SnCl₂溶液,振荡后静置分层。有机相用 1 cm 比色杯,于 510 nm 波长处测量吸光度,绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 吸附介质和酸度的影响

试验不同浓度的王水、HCl 对巯基棉吸附 Pt 的影响,结果见表 1。实验发现,吸附介质王水酸度达到 15% 时,巯基棉破碎成絮状。本文选用 5%~10% 的 HCl 作为吸附介质。

表 1 吸附介质的影响

吸附介质浓度 $\varphi/\%$	吸光度 A	
	王水	HCl
1	0.305	0.336
2	0.304	0.395
4	0.351	0.428
6	0.342	0.433
8	0.263	0.428
10	0.151	0.418
15	巯基棉破碎	0.387

2.2 氯化铁饱和溶液的用量

吸取一定量的 Pt 标准溶液,固定其他试剂的用量,改变 FeCl₃ 饱和溶液的加入量,按实验方法测定 Pt。FeCl₃ 对回收率的影响见图 1。实验表明,FeCl₃ 的存在能明显提高 Pt 的吸附率。为方便野外操作,采用加入 FeCl₃ 饱和溶液 2~3 滴,如果样品溶液中 FeCl₃ 的黄色明显,可不加 FeCl₃。

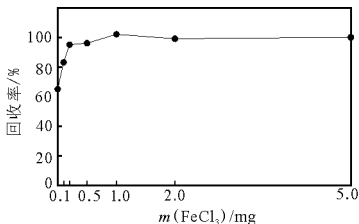


图 1 FeCl₃ 饱和溶液对吸附 Pt 回收率的影响
Fig.1 Effect of FeCl₃ solution on absorption recovery of Pt

2.3 巯基棉吸附铂时还原剂的选用

巯基棉直接吸附 Pt 回收率很低,加入还原剂可以提高 Pt 的吸附率。吸取一定量的 Pt 标准溶液,加入 1 mg FeCl₃,加入不同量的 SnCl₂、KI,试验还原剂对巯基棉吸附 Pt 的影响。表 2 结果表明,未加入还原剂时,巯基棉基本不吸附 Pt;加入还原剂能显著提高 Pt 的吸附率。本法选择 SnCl₂ 作为巯基棉吸附 Pt 时的还原剂。

表 2 SnCl₂、KI 对巯基棉吸附 Pt 的影响

SnCl ₂ 加入量		KI 加入量	
m/g	吸光度 A	m/g	吸光度 A
0	0.015	0	0.015
0.1	0.166	0.2	0.172
0.2	0.185	0.5	0.183
0.5	0.215	1.0	0.207
1.0	0.228	2.0	0.195
2.0	0.217	5.0	0.218

2.4 助吸附剂的选择

为了进一步提高 Pt 的吸附率,比较了硫酸肼、水合肼对 Pt 的吸附影响,通过实验,水合肼助吸附效果较好。由表 3 可以看出,选用 2 mL 水合肼作为 Pt 的助吸附剂效果较好。

表 3 助吸附剂用量试验

水合肼用量 V/mL		水合肼用量 V/mL	
A		A	
0.2	0.307	3	0.348
0.5	0.331	4	0.365
1	0.359	5	0.352
2	0.354		

2.5 巯基棉的用量

样品溶解完成,调整好酸度用巯基棉吸附时,先加入巯基棉,然后加入还原剂、助吸附剂,加热至微沸取下,振荡 0.5 h 吸附 Pt。

分别加入 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g 巯基棉试验对 Pt 的吸附效果,结果表明,加入 0.2~0.3 g 巯基棉即可吸附完全。0.2~0.3 g 巯基棉可吸附 200 μg 的 Pt,Pt 量大于 200 μg 需加大巯基棉的用量。

2.6 温度对吸附效果的影响

温度对 Pt 活化效果的影响很大,通过改变温度,选择最佳的反应温度。从表 4 可以看出,加热至微沸时较好。

表 4 温度对吸附效果的影响

温度		温度	
A		A	
室温	0.255	微沸	0.358
50℃	0.297	沸腾 5 min	0.341
70℃	0.345	沸腾 10 min	0.319

2.7 回收率

分别移取 5、10、20 μg 的 Pt 标准溶液,加入经 650 ℃灼烧过的 10 g 样品中,再加入 30 mL HCl,加 0.25 g KClO₃、5 g NaCl、0.5 g NH₄HF₂,密闭溶解,以下按本法选定条件进行试验,计算回收率(*R*),结果见表 5。

表 5 回收率试验

Table 5 Recovery test of the method

试样 编号 ^①	加入量	<i>w</i> (Pt)/(μg·g ⁻¹)					回收率 <i>R</i> /%
		分次测定值		平均值	回收量		
1	5	5.00	4.35	5.25	4.96	4.96	99
		4.65	5.55				
2	10	10.61	9.45	10.73	10.10	10.10	101
		9.99	9.73				
3	20	19.54	22.35	20.45	20.89	20.89	104
		19.26	22.85Z				

① 试样中 Pt 含量为 2.6 ng(10 g 样品),可忽略不计。

2.8 精密度

按本方法预富集后,用 DDO 分光光度法按选定的条件,测定铂族元素地球化学成分国家一级标准物质中的 Pt,表 6 结果可见,12 次测定的相对标准偏差(RSD)小于 10%。

表 6 精密度试验

Table 6 Precision test of the method

标准物质 编号	<i>w</i> (Pt)/(μg·g ⁻¹)					RSD/%
	标准值	本法分次测定值		平均值		
GBW 07293	0.44 ± 0.037	0.44	0.45	0.50	0.44	9.9
		0.46	0.45	0.38	0.42	
		0.52	0.36	0.43	0.45	
		1.75	2.15	1.85	2.00	
GBW 07341	1.9 ± 0.2	2.00	2.25	2.00	2.15	7.7
		1.85	2.00	2.15	1.85	

2.9 检出限

按本法测定条件对空白样品平行测定 12 次,计算其平均值,再加上其 3 倍标准偏差(3*s*)即为 Pt 的检出限。测定结果为 $\bar{x}$ = 1.52 μg,3*s* = 0.48 μg,检出限为 2 μg。以 10 g 称样量计算,Pt 的检出限为 0.2 μg/g。

3 样品分析

准确称取 10.0 g 样品于瓷舟中,将瓷舟置于低温马弗炉中,升温至 650 ℃后继续灼烧 1.5 ~ 2 h。取出样品放凉,倒入密闭容器中加水润湿。加入 30 mL HCl 摇匀,加 0.25 g KCl、5 g NaCl、0.5 g NH₄HF₂,密闭溶解 0.5 h。取出溶样器,加水 100 mL 摇匀(若溶液无 Fe³⁺ 的黄色,加入 1 ~ 2 滴 FeCl₃ 饱和溶液),加入 0.1 ~ 0.15 g 巯基棉摇动吸附 5 min,加 SnCl₂ 至 FeCl₃ 的黄色消失,再过量 1 mL SnCl₂ 溶液,摇匀加入 2 mL 水合肼,再加 0.1 ~ 0.15 g 巯基棉,加热至微沸取

下摇动吸附 0.5 h。取出巯基棉,洗净放入 5 mL 瓷坩锅中。置于马弗炉中灰化,灰化完全后取出坩锅。在坩锅中加入 1 ~ 2 滴水润湿灰分,加入 1 mL 新配制的王水,加 2 滴 100 g/L NaCl 溶液低温蒸干取下,加 50 ~ 60 ℃ 2 mL 8 mol/L HCl,盐类溶解后全部倒入比色管中,用 8 mol/L HCl 补加至 10 mL,以下操作同标准系列。

4 方法对照

用本法对 14 件津巴布韦大岩墙地区铜镍铂钯矿岩石样品进行分析,并与 ICP - AES 分析方法的测定结果进行对照。表 7 的数据可以看出,本法测定值与 ICP - AES 法的测定值符合较好。

表 7 分析结果对照

Table 7 Comparison of analytical results

送样编号	<i>w</i> (Pt)/(μg·g ⁻¹)	
	ICP - AES 测定值	本法测定值
ZK996400093 - 54	0.67	0.65
ZK996400093 - 55	4.82	5.12
ZK996400093 - 57	2.65	2.63
ZK996400093 - 58	1.50	1.52
ZK996400093 - 60	1.65	1.55
ZK996400093 - 61	0.93	1.00

5 参考文献

[1] 唐志中,颜芝,王军. 活性炭富集化学光谱法测定化探样品中的痕量铂、钯、金[J]. 黄金,2003,24(9):48-50.

[2] 李承元,李蓉,赵刚,党利坤,丁志,李发刚,补涛,吴琼. 负载泡沫塑料富集发射光谱测定化探样品中痕量金、铂、钯[J]. 黄金,2005,26(12):48-50.

[3] 孙中华,章志仁,毛英. 小试金-光谱法同时测定地质试样中的痕量铂、钯、铑、铱[J]. 贵金属,2002,23(4):39-42.

[4] 李中玺,周丽萍. 流动注射在线分离富集-电热原子吸收法测定地球化学样品中的痕量金、铂、钯[J]. 分析试验室,2003,22(3):8-12.

[5] 杨仲平,靳晓珠,黄华莺,韦山桃. TNA 负载聚氨酯泡沫富集 ICP-MS 测定地球化学样品中痕量金、铂、钯[J]. 分析试验室,2006,25(9):99-102.

[6] 石贵勇,孙晓明,张燕,韦慧晓,刘邦. 铈镍试金富集-等离子体质谱法测定煌斑岩中铂族元素[J]. 岩矿测试,2008,27(4):241-244.

[7] 张彦斌,程忠洲,李华. 铈试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂钯铑铱[J]. 冶金分析,2006,26(4):13-16.

[8] 石贵勇,孙晓明,屈文俊,薛婷,张美,熊德信,王生伟. 铈镍试金富集-等离子体质谱法测定西太平洋富钴结壳中的铂族元素[J]. 岩矿测试,2007,26(2):113-116.

[9] 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化探样品中痕量金铂钯[J]. 贵金属,2002,23(1):33-35.