

文章编号: 0254-5357(2013)04-0576-05

聚氨酯泡塑富集硫脲解脱-石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中金铂

刘向磊, 文田耀, 孙文军, 姚维利, 王腾飞, 吴俊文

(河南省地矿局第一地质矿产调查院, 河南 洛阳 471023)

摘要: 泡沫塑料常用于富集常规地质样品中的铂族元素, 而富集后往往用高温灰化法解脱, 此法操作繁琐, 温度过高易使铂配合物分解为王水难以提取的不溶性残渣, 导致测试结果不稳定、效率低; 单独使用 20 g/L 硫脲溶液解脱, 测试结果的重现性差。本文对此方法进行改进, 采用 50% 王水封闭溶解试样, 氯化亚锡还原, 聚氨酯泡塑富集, 20 g/L 硫脲-20% 盐酸溶液解脱, 石墨炉原子吸收光谱法测定金和铂。在盐酸-氯化亚锡体系中, 吸附温度为 20℃, 振荡时间为 30 min 时, 金和铂的回收率均在 95% 以上, 金和铂的检出限分别为 0.23 ng/g 和 0.39 ng/g, 精密性(RSD, $n=10$) 分别为 1.8%~10.3% 和 1.3%~13.3%。经国家一级标准物质验证, 测定值和标准值基本相符。该方法泡塑解脱时无需高温灰化, 用王水多次提取, 在 100℃ 沸水浴中即可一次完成, 样品处理快捷。与高温灰化法相比, 提取温度大为降低, 分析流程简单, 显著提高了单次测样量, 且干扰小、空白值低, 可以满足除王水难溶的铂矿种外大部分地质样品快速测定的需要。

关键词: 地质样品; 金; 铂; 泡塑富集; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: O614.122; O614.123; O652.6; O657.31

文献标识码: B

地质岩石样品中金和铂的含量都很低, 且分布不均匀, 又与大量贱金属共存, 测定前必须进行分离富集, 其方法主要包括火法和湿法两种。目前, 王水溶矿、聚氨酯泡塑分离富集石墨炉原子吸收光谱法或电感耦合等离子体质谱法测定金^[1-5]的方法日渐成熟, 并逐步在各地质实验室中得到推广应用。然而一直以来, 由于铂的特殊化学性质, 铂的分离与富集方法仍然是以大(小)火试金、铊试金、铋试金、锑试金等火法为主, 但火法试金共同的缺点是操作复杂、污染耗能大, 分析流程长, 单次测样量少, 空白值高等, 因而无法满足大批量地质样品测试需要。王水、盐酸-过氧化氢或过氧化钠熔融-酸转化等湿法溶矿分离, 树脂交换^[6-9]、活性炭吸附^[10]、负载^[11-15]或无负载泡沫塑料^[16-20]富集等分离富集方法虽然现已被广泛研究, 并克服了火法的一些缺点, 但由于树脂交换法易受上柱吸附、洗脱时间及单次测样量限制, 很难在大批量样品分析中推广应用, 而其他样品富集后的解脱方法几乎普遍采用灰化-王水提取法, 这种处理方法主要存在三方面的缺点: ①灰化温度高达 600℃ 左右, 在此温度下铂配合物

易分解为不溶性残渣, 导致测试结果不稳定、效率低; ②聚氨酯泡沫塑料经高温灰化后残余难以除尽, 给进一步提取造成困难; ③易受条件限制, 单次灰化样品量少, 且在提取过程中转移次数多, 操作要求繁琐。所以, 泡塑富集后解脱方法有待改进。

本文为了解决样品泡塑富集后解脱难的问题, 对泡塑富集金铂后的解脱方法, 在灰化提取方面进行改进, 采用 50% 王水封闭溶解试样, 在适当盐酸-SnCl₂体系浓度的吸附环境中, 用聚氨酯泡塑富集, 20 g/L 硫脲-20% 盐酸溶液解脱, 石墨炉原子吸收光谱法连续测定痕量金和铂, 以提高样品测定的效率和分析准确度。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

SOLLSSR M6 石墨炉原子吸收分光光度计(美国 Thermo Elemental 公司), 石墨管为涂层(ELC), 金铂空心阴极灯(北京曙光明电子电源仪器有限公司), HY-8A 数显调速多用振荡器及普通恒温水浴

收稿日期: 2012-11-06; 接受日期: 2013-01-31

作者简介: 刘向磊, 工程师, 主要从事岩矿测试及技术研究工作。E-mail: liuxianglei321@126.com。

锅(江苏荣华仪器制造有限公司)。测定方式为标准曲线法,积分采用峰面积,扣背景方式为塞曼。仪器的主要工作条件见表1。

表1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the instrument

元素	波长 λ/nm	进样量 $V/\mu\text{L}$	干燥		灰化		原子化		除残	
			$\theta/^\circ\text{C}$	t/s	$\theta/^\circ\text{C}$	t/s	$\theta/^\circ\text{C}$	t/s	$\theta/^\circ\text{C}$	t/s
Au	242.8	20	120	20	800	15	1900	3	2400	3
Pt	265.9	40	120	30	1200	15	2850	3	2950	3

1.2 主要试剂

金标准储备溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取0.1000 g光谱纯金溶于250 mL烧杯中,加50 mL王水,溶解后转移至1000 mL容量瓶中,定容,摇匀,置于冰箱内保存。

铂标准储备溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):称取0.1000 g光谱纯铂丝,置于250 mL烧杯中,加入20 mL王水,盖上表面皿,放在电热板上加热溶解后,加入5滴NaCl溶液,用盐酸赶硝酸三次,加入100 mL盐酸,转移至1000 mL容量瓶中,定容后摇匀,置于冰箱内保存。

Au、Pt混合标准液(Au、Pt浓度均为100 ng/mL):由金铂标准储备液逐级稀释而成。

SnCl_2 溶液(50 g/L):称取60 g二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于500 mL烧杯中,加入140 mL盐酸,在电热板上加热溶解、冷却,定容至1000 mL。

20/L硫脲-20/L盐酸溶液:称取20 g硫脲溶解于250 mL水中,加盐酸20 mL,用水定容至1000 mL,摇匀。

聚氨酯泡塑(市购):去边皮后,剪成小块(约2 cm \times 2 cm \times 3 cm)。

实验所用试剂均为分析纯,用水为超纯水。

1.3 标准曲线绘制

移取10 mL的Au、Pt混合标准溶液,按样品最佳实验方法吸附、振荡、解脱后,作为工作溶液的主标准溶液。在选定的石墨炉原子吸收光谱测定条件下,自动绘制标准曲线。金铂标准系列点设定为(ng/mL):0、0.5、1、2、4、8、10、20、40、50、100。

1.4 实验方法

称取10.00 g试样平铺于瓷舟内,置于650 $^\circ\text{C}$ 高温马弗炉内灼烧2 h,取出,冷却后移入聚丙烯溶样瓶内,用水润湿,加50%王水20 mL,加盖,放入100 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中溶样50 min,取出冷却,加入

SnCl_2 溶液50 mL,于振荡器内振荡10 s混匀后投入泡塑一块,继续振荡30 min,取出泡塑,自来水清洗残渣后投入盛有10 mL 20 g/L 硫脲-20/L盐酸溶液的比色管中,沸水浴中解脱30 min,趁热取出泡塑。按表1的石墨炉原子吸收光谱仪工作条件,连续测定金和铂。

2 结果与讨论

2.1 氯化亚锡溶液的浓度

在溶样后的一定酸度下,Au和Pt主要形成 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, SnCl_2 的存在有利于氯铂离子形成配合物而被泡塑吸附。实验在酸度一定的条件下,考察了不同吸附体系中 SnCl_2 浓度对Au和Pt吸附率的影响。

从图1可以看出, SnCl_2 体系浓度小于40 g/L 时,Au的相对回收率基本维持在98%以上;而Pt在 SnCl_2 体系浓度低于35 g/L 之前,Pt的回收率随着 SnCl_2 体系浓度的下降而显著下降,但在 SnCl_2 体系浓度大于40 g/L 之后,Au的回收率下降明显,铂的回收率趋于稳定。其原因应为部分 Au^{3+} 被一定浓度的 SnCl_2 还原为 Au^+ 甚至单质Au而不能被泡塑所吸附,但Pt在 SnCl_2 达到一定体系浓度后,再增加浓度并不能影响其吸附率。综合比较,选用 SnCl_2 体系浓度35 g/L 。

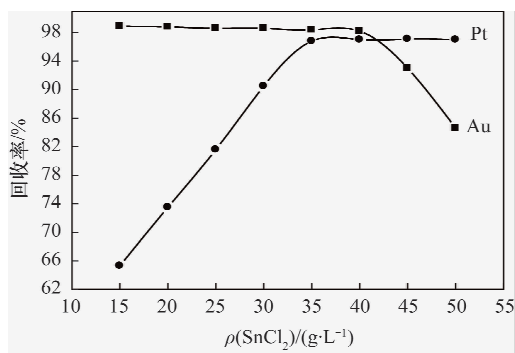
图1 SnCl_2 溶液浓度对金铂回收率的影响

Fig. 1 Effect of concentration of SnCl_2 solution on the recovery of Au and Pt

2.2 吸附体系中补加的盐酸量

按实验方法,在保持吸附总体积70 mL等其他条件不变下,改变吸附体系中补加的盐酸量,考察其对金铂回收率的影响,结果见图2。从图2可以看出,在总体系中补加盐酸量1~6 mL范围内(控制 SnCl_2 酸度加入),金的回收率稳定在98%以上且变

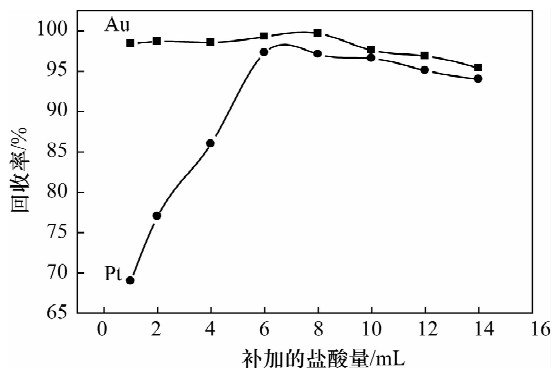
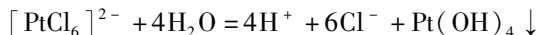


图2 补加盐酸量对金铂回收率的影响

Fig. 2 Effect of the extra addition of hydrochloric acid on the recovery of Au and Pt

化不大;而铂的回收率有明显的上升趋势。这是因为,在 pH 较高的弱酸性体系中部分 $[PtCl_6]^{2-}$ 按下式发生水解:



甚至在 $pH > 4.0$ 的更高 pH 条件下:



水解后铂的两性氢氧化物不能与 $SnCl_2$ 形成络阴离子而被聚氨酯泡塑吸附,致使结果偏低。当盐酸补加量大于 10 mL 时,金铂的回收率都略有下降,应是泡塑长时间在高酸度的环境中振荡,部分老化而失去吸附能力造成的。综上分析,在总吸附体系 70 mL 不变的条件下,选用补加 7 mL 盐酸。

2.3 振荡时间和吸附温度

保持其他条件不变的条件下,选择二因素 A(吸附温度, $^{\circ}C$) 和 B(吸附振荡时间, min) 进行正交实验。因素及水平见表 2,实验结果见图 3。

图 3 结果表明,振荡时间和吸附温度分别为 30 min 和 $20^{\circ}C$ 时,金和铂的富集回收率均在 95% 以上,振荡时间缩短不利于金铂的吸附,振荡时间过长或温度过高,铂的富集率基本不变而金有明显下降趋势,原因应为 Au^{3+} 长时间或高温下在氯化亚锡还原体系中部分被还原的结果。所以实验选择振荡时间 30 min 和吸附温度 $20^{\circ}C$ 。

表2 正交试验因素

Table 2 The factors of orthogonal experimental

水平	振荡时间(因素 A) t/min	吸附温度(因素 B) $\theta/^{\circ}C$
1	20	10
2	30	20
3	40	30

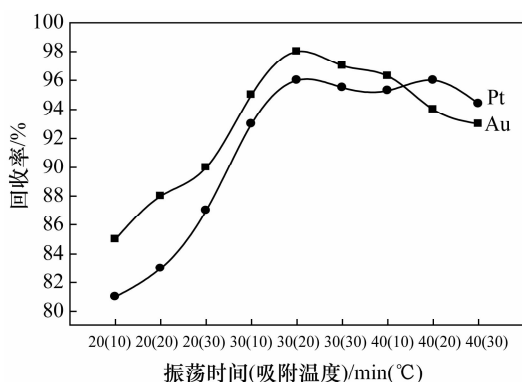


图3 振荡时间和吸附温度对金铂回收率的影响

Fig. 3 Effect of oscillation time and adsorption temperature on the recovery of Au and Pt

2.4 解脱方法的选择

解脱方法在分离富集测试技术中是非常重要的因素,本实验对泡塑在最佳工艺条件下吸附后,分别采用如下三种方法对其进行解脱:①灰化:吸附后的泡塑在 $600^{\circ}C$ 马弗炉中灰化 40 min,取出,冷却,用 2 mL 50% 的沸王水提取后转移至 10 mL 比色管中,用水定容,摇匀;② 20 g/L 硫脲-20% 盐酸溶液:配制方法如 1.2 节主要试剂配制方法,实验步骤如 1.4 节实验方法;③ 20 g/L 硫脲溶液:20 g 硫脲溶于 1000 mL 水中。解脱步骤同实验方法。实验结果见表 3。

表3 解脱方法对金铂回收率的影响

Table 3 Effect of desorption method on the recovery of Au and Pt

解脱方法	解脱条件		回收率/%	
	温度 $\theta/^{\circ}C$	时间 t/min	Au	Pt
高温灰化	600	40	95.7	95.0
20 g/L 硫脲-20% 盐酸溶液	100	30	97.3	96.2
20 g/L 硫脲溶液	100	30	93.3	90.8

从表 3 可以看出,采用前两种解脱方法,金和铂的回收率均在 95% 以上,但灰化法转移提取繁琐、耗能高,且温度过高易使氯铂配合物分解。使用 20 g/L 硫脲溶液解脱,实验证实测试结果不稳定、重现性差,其原因分析为:①硫脲在 $pH > 4$ 以上极易氧化,导致解脱结果不稳定;②矿物的成分在酸性溶液中解脱,对硫脲解脱液带来不同的影响,如适当 $Fe(III)$ 的解脱影响电位,有利于加速金铂的解脱;③解脱后硫脲易发生水解而消耗: $SC(NH_2)_2 + H_2O = OC(NH_2)_2 + H_2S$,而 pH 值过高又易使金铂离子发生水解。综合比较,实验选用 20 g/L 硫脲-20% 盐酸溶液作为解脱液。

2.5 方法检出限

在仪器最佳条件下,对12个样品空白进行平行测定,按3倍标准偏差计算其检出限,Au的检出限为0.23 ng/g,Pt的检出限为0.39 ng/g。

2.6 方法准确度和精密度

在选定条件下,对国家一级标准物质GBW07288

~GBW 07291和GBW 07293、GBW 07294共6个样品分别平行测定10次,测定方法准确度(相对误差)和精密度(RSD)。从表4可知,测定金的准确度为-2.4%~12.7%,铂的准确度为-5.0%~11.5%;测定金的精密度为1.8%~10.3%,铂的精密度为1.3%~13.3%,符合地质样品分析的要求。

表4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质 编号	$w(\text{Au})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$			相对误差/%	RSD/%	$w(\text{Pt})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$			相对误差/%	RSD/%
	标准值	测量值	校正值			标准值	测量值	校正值		
GBW 07288	0.9	0.87	0.88	12.7	2.1	0.26	0.24	0.23	11.5	13.3
GBW 07289	10	9.78	9.76	-2.40	10.3	1.6	1.52	1.51	5.62	2.5
GBW 07290	1.1	1.26	1.24	11.7	9.3	6.4	6.45	6.43	0.47	1.3
GBW 07291	4.3	4.23	4.25	-1.16	2.2	58	56.6	56.8	-2.07	7.4
GBW 07293	45	43.7	43.9	-2.44	1.8	440	416	418	-5.00	4.0
GBW 07294	1.8	2.03	2.01	9.78	5.4	14.7	13.8	13.5	-0.14	1.9

3 结语

本文针对泡塑吸附金铂后解脱难的问题,建立了用20 g/L 硫脲-20% 盐酸溶液解脱的新方法。同时,较系统地研究了在HCl-SnCl₂体系中影响聚氨酯泡塑吸附金铂的因素,在样品前处理及吸附富集方面与现行方法相比,主要做了四点改进:①一次性用20 mL的50%王水在沸水浴中封闭溶样,无需蒸发,溶样温度大为降低;②样品处理后补加50 mL的SnCl₂溶液,使吸附体系中剩余极少量的NO₃⁻浓度成倍稀释,无需再加还原剂(如甲醛)驱赶硝酸;③在溶样过程中,盐酸被大量消耗,采用控制吸附总体积不变、补加7 mL盐酸量的方法控制盐酸酸度,更易实际分析操作;④吸附温度和时间是相互矛盾的两个影响因素,利用正交试验方法找到吸附温度为20℃和振荡时间30 min为其富集最佳点。

本法因为泡塑解脱时无需高温灰化,用王水多次提取、转移,在100℃沸水浴中即可一次完成,使分析流程大为缩短,在减少污染和降低能耗的同时显著提高了单次测样量;与灰化提取方法相比,不仅提取温度低,分析流程简单,样品处理速度快,而且测试干扰小、空白值低,适合除铍铂矿、砷铂矿、铂铍矿及铬铁矿、黑色岩等湿法难溶矿种外其他大部分地质样品的测试需要,值得推广应用。

4 参考文献

- [1] 孙文军. 二苯硫脲泡塑富集-原子吸收光谱法连续测定化探样品中金和银[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 829-833.
- [2] 贾双琳, 况云所. 聚氨酯泡沫塑料富集 ICP-MS 测定化探样品中微量金[J]. 分析试验室, 2010, 29(5): 101-104.
- [3] 李小红, 储臻, 张蕾, 丁莹, 方金东. 泡沫塑料富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金[J]. 资源环境与工程, 2006, 20(3): 329-331.
- [4] 孙晓玲, 于兆水, 张勤. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中超痕量金[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 266-270.
- [5] 郭玉珍. 泡沫塑料富集原子吸收法测定金[J]. 新疆有色金属, 1997(2): 40-42.
- [6] 张彦斌, 程忠洲, 李华. 硫脲树脂富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的超痕量金、银、铂、钯[J]. 分析试验室, 2006, 25(7): 105-108.
- [7] 郑浩, 李红, 曾扬, 马龙. 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[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 299-302.
- [8] 来雅文, 段太成, 甘树才, 曹淑琴, 郭锦勇, 李静. C-410 树脂分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的金铂、钯[J]. 分析化学, 2002, 30(11): 1363-1366.
- [9] 陈真龙, 刘扬中, 郑化桂. CL-N₂₆₃ 萃淋树脂分离富集金与铂钯的研究[J]. 冶金分析, 1998, 18(5): 5-7.

- [10] 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.
- [11] 杨仲平,靳晓珠,黄华鸾,韦山桃. TNA 负载聚氨酯泡塑富集 ICP-MS 测定地球化学样品中痕量金铂、钯[J]. 分析实验室,2006,25(9): 99-102.
- [12] 孟红,云作敏. 负载泡沫富集发射光谱法测定化探样品中痕量金铂、钯[J]. 黄金,2005,26(2): 51-53.
- [13] 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.
- [14] 范哲锋,杜黎明,靳晓涛. 氧化铝负载二苯基硫脲分离富集 ICP-AES 测定贵金属的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(2): 365-367.
- [15] 赖锦秋. 负载泡塑富集、发射光谱法测定痕量金铂[J]. 矿产与地质,1999,13(3): 188-190.
- [16] 王瑞敏. 泡沫塑料富集-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中痕量金铂钯[J]. 岩矿测试,2011,30(3): 295-298.
- [17] 林智辉,王英滨,黄文辉. 聚氨酯泡沫塑料富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂和钯[J]. 理化检验:化学分册,2005,41(5): 321-326.
- [18] 谢娟. 泡塑富集分光光度法测定矿石中的铂和钯[J]. 西北地质,2003,36(1): 105-107.
- [19] 赵平. 泡塑富集发射光谱法连测化探样品中超痕量金铂钯[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(2): 235-236.
- [20] 王继森,刘磊. 脂胺泡沫塑料在分析中的应用——AAS 测定矿石中微量金铂、钯的研究[J]. 岩矿测试,1988,5(4): 285-289.

Determination of Au and Pt in Geological Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Concentrate and Extraction by Foam Plastics and Thiourea

LIU Xiang-lei, WEN Tian-yao, SUN Wen-jun, YAO Wei-li, WANG Teng-fei, WU Jun-wen

(The First Institute of Geological and Mineral Resources Survey, Hennan Province Geological Exploration Bureau, Luoyang 471023, China)

Abstract: Extraction by foam plastics is a common method to determine platinum group elements (PGEs) for most geological samples, however, the high temperature ashing method conducted to release Au and Pt, has complex processing. According to the insoluble residues for Pt in aqua regia, produced by the high temperature ashing method, the analysis results are unstable and produce low recovery rates. The unsatisfactory duplicate results were yielded by the sole use of 20 g/L thiourea as the elution solution. In this paper, this method was improved by decomposing the samples in 50% aqua regia in a closed system, reduced by SnCl₂ and concentrated by foam plastics then eluted by 20 g/L thiourea solution-20% hydrochloric acid. Au and Pt were continuously determined by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. The adsorption efficiency was stable under the oscillation time and the absorption temperature of 30 min and 20°C, respectively. The recovery rates of Au and Pt were both greater than 95%. The detection limits of the Au and Pt were 0.23 ng/g and 0.39 ng/g with RSD of 1.8% - 10.3% and 1.3% - 13.3% (n = 10), respectively. The method has been verified by determination of national first grade standard material with satisfactory results. The extraction of foam plastics avoided the high-temperature ashing by being extracted several times with aqua regia and one time in 100°C water bath which greatly simplified the chemical procedure. Compared with high-temperature ashing, the extraction temperature was greatly reduced, the analysis process was simple and the number of samples was significantly increased for each batch with less interferences and low blanks. The improved method met the needs of various testing of geological samples except for the insoluble Pt minerals by aqua regia.

Key words: geological samples; Au; Pt; foam plastics enrichment; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry