

文章编号: 0254-5357(2015)04-0459-05

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.04.014

巯基棉富集-分光光度法测定地球化学样品中铂钯的野外快速分析方法研究

王 焯^{1,2}, 孙爱琴^{1,2}, 李志伟^{1,2*}

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;

2. 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 郑州 450012)

摘要: 对于地球化学样品中铂钯的测定, 传统和现代分析方法均是建立在试金或树脂及活性炭富集后用分光光度法或电感耦合等离子体质谱法测定, 而在野外满足不了这些条件。本文基于样品的性质及分光光度法的适应性强等特点, 开发了一种适合于野外简单条件下快速测定地质样品中铂和钯的分析方法。样品用盐酸-氯酸钾-氯化钠-氟化氢铵常温常压密闭分解, 巯基棉分别富集铂和钯, 灰化处理后采用三氯甲烷-石油醚(1:3)为萃取剂, DDO为显色剂萃取比色测定铂、钯的含量。巯基棉对钯的吸附率可达98%; 加入氯化亚锡-水合肼(还原剂)使铂的吸附率提高到99%。方法检出限为Pt 0.05 $\mu\text{g/g}$, Pd 0.02 $\mu\text{g/g}$, 标准物质的测定值与推荐值基本一致, 野外地质样品的测定值与实验室分析结果吻合。

关键词: 地球化学样品; 铂; 钯; 野外分析; 巯基棉富集; 分光光度法

中图分类号: O657.31; O614.826; O614.823

文献标识码: B

铂族元素的矿物种类很多, 在不同类型岩石和矿石中的含量差别很大, 在0.00x~0.x $\mu\text{g/g}$ 不等, 对铂族元素的研究不仅可以获知铂族元素的赋存矿物及赋存状态, 为其富集和工业化应用提供基础, 而且对成矿理论研究(矿床成因、矿化环境及年代等)具有重要意义, 对矿产普查更具经济意义。在铂族元素矿产勘查过程中, 铂族元素野外快速分析技术一直是地质分析界研究的重要内容, 但由于没有合适的野外分析方法及运输条件等方面的限制, 使采集的样品不能得到及时分析, 在一定程度上制约了矿产勘查的进度。

铂钯在铂族元素中具有代表性意义, 因此铂钯的分析是铂族元素地球化学研究中的重要组成部分。目前, 铂族元素的分析方法基本上都是在实验室用火试金^[1-5]或树脂及活性炭^[6-7]富集后采用分光光度法或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定, 需要试金炉和质谱仪等大型设备, 不具备野外分析铂族元素的条件。野外快速分析贵金属的方法大

多集中在对金的研究, 而铂钯的分析方法鲜有报道。因此, 寻找适合于野外分析铂钯的测定方法是非常迫切的。

在野外快速分析贵金属元素金的研究方面, 张宗久^[8]用泡沫塑料吸附金后, 直接用TMK显色的斑点法进行目视测定, 测定范围为0.1~5.0 $\mu\text{g/g}$ 。谢新潮等^[9]以硝酸-氯化钠熔矿, 聚氨酯泡沫塑料吸附金, 灼烧溶解后氢醌滴定。李勇^[10]用王水溶解金矿石, 在pH=3.0~3.8的缓冲溶液用硫代米氏酮与富集金的聚氨酯泡沫塑料上直接显色, 对照色阶确定金的含量。这些方法表明传统的分光光度法由于不需要大型的设, 对于建立野外地质样品的分析方法仍然具有不可比拟的优越性。本文基于地质样品的性质、野外实验条件及分光光度法的可操作性, 在聚四氟乙烯容器中用盐酸-氯酸钾-氯化钠-氟化氢铵在常温常压下密闭分解样品, 用巯基棉分别富集铂和钯, 电炉加热灰化处理后采用萃取比色法快速测定了地质样品中的铂和钯。

收稿日期: 2014-06-04; 修回日期: 2015-06-11; 接受日期: 2015-07-02

基金项目: 国土资源地质大调查现代实验测试技术方法研究项目(1212010660901-03)

作者简介: 王焯, 教授级高级工程师, 从事地质实验测试研究工作。E-mail: wangyehn@163.com。

通讯作者: 李志伟, 工程师, 主要从事地质实验测试的分析研究工作。E-mail: lzwstudent@sohu.com。

1 实验部分

1.1 材料和主要试剂

巯基棉的制备:依次移取硫代乙醇酸 100 mL、乙酸酐 70 mL、30% 乙酸 32 mL、浓硫酸 0.3 mL、蒸馏水 10 mL 于棕色广口瓶中,每加入一种试剂需用玻璃棒搅拌均匀,放入 30 g 医用脱脂棉使脱脂棉浸透,室温下(25℃)放置 4 天,用自来水和蒸馏水洗净后放入 38℃ 烘箱中烘干,储存在棕色瓶中备用。

待测元素标准溶液(1 mg/mL):北京钢铁研究院研制,使用时稀释成相应的浓度。

盐酸、氟化氢铵、氯化钠、氯酸钾、氯化铁、氯化亚锡、水合肼、硝酸、三氯甲烷、石油醚、双十二烷基二硫代乙二酰二胺(DDO)、丙酮等试剂均为分析纯。

将 DDO 配制成 0.2% 的丙酮溶液;氯化铁的浓度为 1 mg/mL(含 5% 盐酸);氯化亚锡的浓度为 500 g/L(含 8 mol/L 盐酸)。

1.2 标准工作曲线的建立

1.2.1 钯标准工作曲线

分别移取 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、4 μg 钯标准溶液于一组 10 mL 比色管中,补加 8 mol/L 盐酸至 2 mL,加入 0.5 mL 0.2% 的 DDO 溶液,摇匀,在 30~40℃ 水浴中放置 10 min 后加入 0.5 mL 萃取剂,振荡后静置分层,有机相进行比色测定。

1.2.2 铂标准工作曲线

分别移取 0、0.5、1、2、4、8 μg 铂标准溶液于一组 10 mL 比色管中,补加 8 mol/L 盐酸至 2 mL,加入 0.5 mL 萃取剂、0.5 mL 0.2% 的 DDO 溶液及 0.5 mL 氯化亚锡溶液,摇匀、振荡后静置分层,有机相进行比色测定。

1.3 样品分析流程

称取 10 g 样品于聚四氟乙烯容器中,加 10 mL 水润湿,加入盐酸(30 mL) - 氯酸钾(0.25 g) - 氯化钠(5.0 g) - 氟化氢铵(0.5 g),在常温常压下密闭振荡分解 30 min,调整溶液酸度后加入 1 mg/mL 三氯化铁溶液 1 mL、巯基棉富集钯,将巯基棉取出洗净后放入瓷坩埚中,电炉灰化后在瓷坩埚中加入 1 mL 王水分解,然后将王水蒸干,加入盐酸提取,再将溶液转移至 10 mL 比色管中。在比色管中加入 0.5 mL 0.2% 的 DDO 溶液摇匀,放置 10 min 后加入萃取剂振荡萃取,待有机相分层后与标准工作曲线对比测定钯的含量。然后在富集钯后的溶液中加入巯基棉,用 500 g/L 氯化亚锡溶液使铁的黄颜色褪去后过量 2 mL,摇匀后加入水合肼溶液 4 mL,加热

煮沸后立即将巯基棉取出,洗净后放入瓷坩埚中,待灰化后在瓷坩埚中加入 1 mL 王水分解,然后将王水蒸干,加入盐酸提取,再将溶液转移至 10 mL 比色管中。在比色管中加入 0.5 mL 萃取剂、0.5 mL 0.2% DDO 溶液及 0.5 mL 氯化亚锡溶液摇匀,待有机相分层后与标准工作曲线对比测定铂的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品分解体系的选择

地质样品中铂钯的分析方法分为火法和湿法。火法(火试金法)主要有铅试金、锑试金、锡试金和铊试金等;湿法主要采用王水、盐酸和过氧化氢等方法。考虑到野外实验室的条件,同时选择样品分解快、不影响后续操作的方法,选用湿法分解样品。对王水(A)、盐酸-过氧化氢(B)、盐酸-氯酸钾-氯化钠-氟化氢铵(C)、盐酸-高锰酸钾-氯化钠-氟化氢铵(D)体系分解样品情况进行考察。以铂族元素地球化学标准物质 GBW07291 和 GBW07293 对 4 种分解体系进行实验,铂和钯的回收率见表 1。A 体系由于硝酸根对巯基棉吸附作用的影响,铂和钯的回收率较低;D 体系若高锰酸钾加入量过大,分析结果明显偏低;B 体系由于反应温度较低,铂和钯的回收率较低;C 体系可以很好地分解样品。考虑到野外试剂携带方便及分析条件的限制,因此选用 C 体系作为该方法的样品分解体系。

表 1 不同样品分解体系中铂和钯的回收率

Table 1 The recovery of Pt and Pd in different sample decomposition systems

样品分解体系	GBW07291		GBW07293	
	铂回收率 (%)	钯回收率 (%)	铂回收率 (%)	钯回收率 (%)
王水(A)	82	85	81	83
盐酸-过氧化氢(B)	90	92	92	91
盐酸-氯酸钾-氯化钠-氟化氢铵(C)	100	96	98	101
盐酸-高锰酸钾-氯化钠-氟化氢铵(D)	97	96	105	95

2.2 铂钯富集条件的选择

2.2.1 铂钯的富集方法

铂钯的富集方法通常采用活性炭、树脂动态吸附、巯基棉和泡塑吸附等。这几种富集方法的对比试验表明:活性炭、树脂动态吸附对铂钯的吸附效果较好;泡塑对钯的吸附能力很强,但对铂的吸附能力较弱;巯基棉对钯的吸附能力很强,对铂的吸附能力

也很弱,在加入还原剂后,对钯的吸附能力变化不大,而对铂的吸附能力大幅度提高,可满足分析要求。考虑到野外试剂携带方便及分析条件的限制,因此加入还原剂后采用巯基棉吸附富集铂钯。

2.2.2 吸附介质及其酸度

实验考察了在不同浓度的王水及盐酸介质中对铂钯的吸附情况。盐酸体系的吸附效率远远高于王水介质,随着盐酸浓度的增加,吸附效率呈先增加而后降低的趋势,但当浓度大于15%以后,巯基棉破碎成絮状,盐酸浓度为5%~10%吸附效率最好,因此选择在5%~10%盐酸介质中吸附铂钯。

2.2.3 助吸附剂的用量

实验证明,三氯化铁的存在可以明显地提高铂钯的吸附率。分取一定量的铂钯标准溶液,固定其他试剂的用量,改变三氯化铁的加入量,考察其对铂钯吸附率的影响。从图1可以看出,铂钯的回收率随着三氯化铁加入量的增加而增加,当三氯化铁的用量在1 mg时,铂钯的回收率达到98%以上,已满足分析的要求;三氯化铁的用量大于1 mg时,铂钯的回收率增加不明显,因此选择三氯化铁的加入量为1 mg。

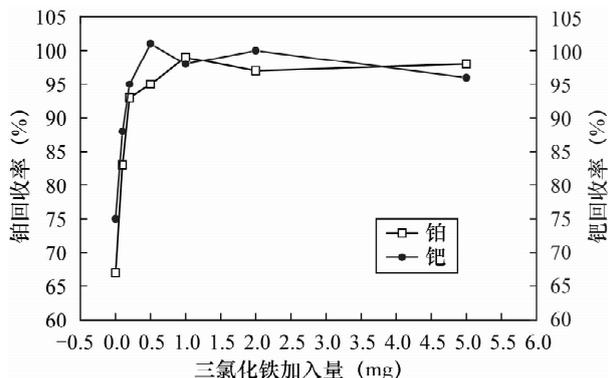


图1 助吸附剂三氯化铁用量对吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of FeCl_3 concentration on the adsorption effect

2.2.4 巯基棉吸附中还原剂的选择及其用量

巯基棉对钯的吸附能力很强,加入还原剂后对钯的吸附能力没有影响,吸附率在98%以上;而巯基棉直接吸附铂的回收率较低,加入还原剂可以提高铂的吸附率。

分取一定量的铂标准溶液,固定其他试剂的用量,实验考察了氯化亚锡、碘化钾、硫酸胍、水合肼对铂钯吸附率的影响,其中氯化亚锡为 Fe^{3+} 颜色消失后再加入的量。从表2可以看出,氯化亚锡和水合

肼都可以提高巯基棉对铂的吸附率,两者同时使用的效果更好,同时对钯的吸附率没有影响。因此选择氯化亚锡和水合肼为巯基棉吸附铂的还原剂,其用量分别为 Fe^{3+} 颜色消失后加入2 mL氯化亚锡、水合肼为4 mL。

表2 巯基棉吸附铂时还原剂的选择及其用量对铂吸附效果的影响

Table 2 Effect of reducing agent on the adsorption of platinum with sulfhydryl cotton

氯化亚锡		碘化钾		水合肼		氯化亚锡-水合肼		
加入量 (mL)	铂回收率 (%)	加入量 (g)	铂回收率 (%)	加入量 (mL)	铂回收率 (%)	氯化亚锡加入量 (mL)	水合肼加入量 (mL)	铂回收率 (%)
0	20.0	0	20.0	0.2	62.9	0	0	65.2
0.1	66.4	0.2	68.8	0.5	77.1	0.5	1	80.5
0.2	74.0	0.5	73.2	1	93.5	1	2	94.5
0.5	86.0	1	82.8	2	90.5	2	4	99.4
1	91.2	2	78.0	3	87.0	4	8	95.6
2	86.8	5	87.2	4	97.0	6	12	93.2
				5	89.4			

2.2.5 温度对巯基棉吸附效果的影响

分取一定量的铂、钯标准溶液,改变吸附温度,固定其他试剂的用量不变,考察温度对巯基棉吸附铂钯效率的影响。随着温度的升高,巯基棉对铂钯的回收率逐渐上升,在刚沸腾时达到最高,随着沸腾时间的增加,回收率逐渐下降,因此选择巯基棉吸附铂钯时的温度为刚沸腾即可。

2.3 样品萃取比色条件的选择

2.3.1 显色介质的选择及其用量

试验了盐酸、硝酸、盐酸-硝酸作为显色介质时对吸光度的影响。硝酸对显色体系影响较大,当溶液中含有硝酸时,钯有机相颜色明显变浅,铂甚至不显色。所以显色时选用盐酸介质为宜。

分别试验了铂钯在不同浓度的盐酸介质中的显色效果,结果见图2。钯在3、4、5、6 mol/L盐酸介质中显色时,有机相颜色较浅,即吸光度较小;在7、8、9、10 mol/L盐酸介质中显色时,有机相颜色较深且颜色稳定,吸光度较大。铂在3、4、5 mol/L盐酸介质中显色时,有机相颜色较浅,即吸光度较小;在6、7、8、9、10 mol/L盐酸介质中显色时,有机相颜色较深且颜色稳定,吸光度较大。综合考虑,选择显色介质为8 mol/L盐酸。

2.3.2 萃取剂的选择及其用量

实验以三氯甲烷、三氯甲烷-石油醚(1:2)、三氯甲烷-石油醚(1:3)为萃取剂,萃取分层后对有机

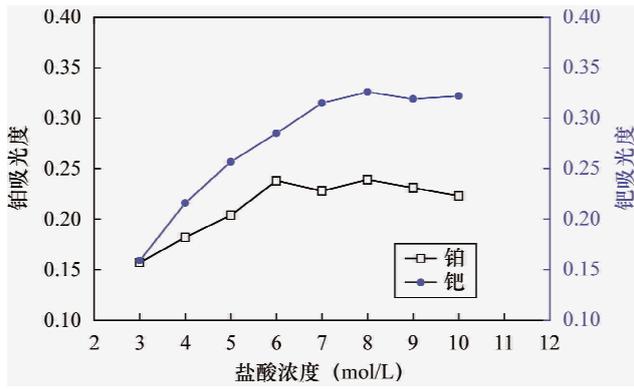


图2 显色体系中盐酸介质的浓度对显色效果的影响
Fig. 2 The influence of chromogenic medium concentration on colour effect

相颜色进行观察,三氯甲烷在水相下部,三氯甲烷-石油醚在水相上部,有机相颜色基本一致。使用萃取剂三氯甲烷-石油醚(1:3)时,分层更快更清晰,因此选用三氯甲烷-石油醚(1:3)为萃取剂。随着萃取剂用量的增加,有机相的颜色越来越浅,为了方便观察及操作,选用0.5 mL为萃取剂的用量。

2.4 方法技术指标

2.4.1 方法的稳定性

分取一定量的铂、钯标准溶液,按照实验步骤进行操作,在分光光度计上每隔10 min测定一次吸光度,考察有机相颜色的稳定性。从吸光度的测定结果来看,有机相颜色稳定时间在2 h以上。

2.4.2 方法检出限、准确度和精密度

检出限是指对全流程空白溶液连续多次测定结果的标准偏差的3倍所对应的浓度值,经计算Pt的检出限为0.05 μg/g, Pd的检出限为0.02 μg/g。对铂族元素地球化学分析标准物质(GBW07291、GBW07293和GBW07341)平行测定12次,考察方法精密度和准确度,结果见表3,本法的测定值与标准值基本一致,相对标准偏差(RSD)均在15%以内。这些技术指标表明该方法满足地质样品中铂钯的野外分析要求。

表3 方法准确度和精密度

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

元素	GBW07291			GBW07293			GBW07341		
	测定平均值 (ng/g)	标准值 (ng/g)	RSD (%)	测定平均值 (ng/g)	标准值 (ng/g)	RSD (%)	测定平均值 (ng/g)	标准值 (ng/g)	RSD (%)
铂	0.061	0.058	12.7	0.44	0.44	12.5	2.0	1.9	11.3
钯	0.060	0.060	10.4	0.61	0.57	11.3	0.53	0.57	13.1

3 结论

针对当前地质工作对矿产资源勘查的需求,本研究工作摒弃了实验室内的大型设备及优越条件,建立了适合野外简单条件下测定地质样品中铂钯的分析方法,通过改善吸附剂和还原剂等实验条件提高了铂和钯的吸附率,采用目视比色法可快速测定铂和钯的含量。同时,为进一步完善该方法,仍然可以针对铂和钯的富集物质及显色剂等实验条件进行优化研究。

4 参考文献

[1] 石贵勇,孙晓明,屈文俊,等. 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.
Shi G Y, Sun X M, Qu W J, et al. Determination of Platinum Group Elements in Cobalt-rich Crusts from the West Pacific Ocean by Nickel Sulphide Fire Assay-ICPMS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(2): 113-116.

[2] 石贵勇,孙晓明,张燕,等. 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.
Shi G Y, Sun X M, Zhang Y, et al. Determination of Platinum Group Elements in Lamprophyre Sample by Nickel Sulfide Fire Assay-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(4):241-244.

[3] 赵素利,张欣,温宏利,等. 铈镍试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素[J]. 岩矿测试,2011,30(4):723-726.
Zhao S L, Zhang X, Wen H L, et al. Determination of Platinum Group Elements in Black Shale by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Nickel Sulfide Fire-assay [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4):723-726.

[4] 唐志中,王金玉,孙红林,等. 锡试金分离富集-ICP-MS法同时测定地质样品中的金铂钯[J]. 贵金属, 2013,34(2):51-55.
Tang Z Z, Wang J Y, Sun H L, et al. Determination of Au, Pt and Pd in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Tin Fire Assay [J]. Precious Metals, 2013, 34(2):51-55.

[5] 李可及,赵朝辉,范建雄. 铋试金-电感耦合等离子体质谱法测定贫铂矿石中痕量金铂钯[J]. 冶金分析, 2013,33(8):19-23.
Li K J, Zhao C H, Fan J X. Determination of Trace Gold, Platinum and Palladium in Leanplatinum and Palladium

- in Leanplatinum Ore by Bismuth Fire Assaying-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(8): 19-23.
- [6] 杨丽飞, 李异, 苏明跃. D290 树脂-活性炭吸附电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铬精矿中金铂钯[J]. *冶金分析*, 2010, 30(6): 12-15.
Yang L F, Li Y, Su M Y. Determination of Gold, Platinum and Palladium in Chromium Concentrate by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Separation and Enrichment with D290 Resin and Active Carbon [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(6): 12-15.
- [7] 杨永兴, 李晓林, 李玉兰, 等. 阳离子交换树脂分离电感耦合等离子体质谱法测定空气颗粒物中铂族元素[J]. *分析化学*, 2009, 37(3): 437-440.
Yang Y X, Li X L, Li Y L, et al. Determination of Platinum Group Elements in Airborne Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Cation Exchange Resin [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(3): 437-440.
- [8] 张宗久. 野外快速鉴定金[J]. *岩石测试*, 1985, 4(1): 76-77.
Zhang Z J. Field Rapid Detection of Gold [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1985, 4(1): 76-77.
- [9] 谢新潮, 赵彩虹, 葛为烈. 常量金野外快速分析方法[J]. *新疆地质*, 2003, 21(2): 255.
Xie X C, Zhao C H, Ge W L. Fast Analysis Method of Constant Gold Field [J]. *Xinjiang Geology*, 2003, 21(2): 255.
- [10] 李勇. 野外金快速分析[J]. *黄金科学技术*, 2001, 9(1): 44-45.
Li Y. Outdoors Gold Rapid Analysis [J]. *Gold Science and Technology*, 2001, 9(1): 44-45.

Field Rapid Determination of Platinum and Palladium in Geochemical Samples by Spectrophotometry with Sulfhydryl Cotton Enrichment

WANG Ye^{1,2}, SUN Ai-qin^{1,2}, LI Zhi-wei^{1,2*}

(1. Henan Province Rock and Mineral Testing Center, Zhengzhou 450012, China;

2. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: For the determination of Pt and Pd in geochemical samples, traditional and modern analytical methods are based on assaying or activated carbon and resin preconcentration and determination by Spectrophotometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. However, these requirements cannot be met in the field. Based on the character of samples and the applicability of Spectrophotometry, this study develops a method in rapid determination of Pt and Pd in geochemical samples in the field. Samples are decomposed in the sealed Teflon container by the mixing of hydrochloric acid, potassium chlorate, sodium chloride, and ammonium hydrogen fluoride under normal temperature and pressure. Platinum and palladium are preconcentrated by sulfhydryl cotton. Pt and Pd are determined using chloroform petroleum and ether (1:3) as the extractant, and DDO as the chromogenic agent. The adsorption capacity of sulfhydryl cotton for Pt can reach 98%, and the adsorption capacity of stannous chloride-drazine hydrate (reducing agent) for Pd can reach 99%. The detection limits of the method are 0.05 $\mu\text{g/g}$ and 0.02 $\mu\text{g/g}$ for Pt and Pd, respectively. The analytical values of standard materials, GBW07291, GBW07293, and GBW07341 are consistent with the respectively recommended values. The direct determination values of geological samples in the field are consistent with the results of laboratory analyses.

Key words: geo-chemical samples; platinum; palladium; field analysis; sulfhydryl cotton preconcentration; Spectrophotometry