

doi: 10.11720/wtyht.2018.1362

官东超.石墨炉原吸收光谱法测定化探样品中超痕量铂钯[J].物探与化探,2018,42(5):1054–1058.<http://doi.org/10.11720/wtyht.2018.1362>

Guan D C.The application of graphite furnace atomic absorption spectrometry to determination of ultra-trace platinum and ultra-trace palladium in rock ore [J].Geophysical and Geochemical Exploration,2018,42(5):1054–1058.<http://doi.org/10.11720/wtyht.2018.1362>

石墨炉原吸收光谱法测定化探样品中 超痕量铂钯

官 东 超

(广西地矿测试研究中心,广西南宁 530023)

摘 要:研究了苯基硫脲—正辛醇体系萃取石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中超痕量铂钯的方法。确定了仪器的最佳条件,并从介质酸度、萃取时间和体积、苯基硫脲的浓度、萃取剂体积和干扰情况等方面进行了详细的考察。样品经王水溶解,液相萃取,以有机相进样测定。铂、钯检出限分别为 0.5×10^{-9} 和 0.1×10^{-9} 。对含铂 14.7×10^{-9} 和钯 15.2×10^{-9} 的矿样重复取样溶矿测定 8 次,其相对标准偏差分别为 6.0% 和 4.7%,测试质量较好。

关键词: 铂;钯;苯基硫脲;正辛醇;超痕量分析

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2018)05-1054-05

0 引言

贵金属铂、钯在化探样品中含量很低,在测定时通常需要分离和富集。常用的贵金属分析方法^[1-7]有铅试金富集光谱法^[8-10],但其操作繁琐,劳动强度大,消耗试剂多,对环境污染大。其他富集方法如离子交换^[11-14]、活性炭吸附^[15-16]和泡沫富集法^[17-18]等虽各有特点,但在实际应用中都有一定局限性。溶剂萃取也有资料报道^[19-20],通常以 N—正辛基苯胺—二甲苯和 N 263 等作为萃取剂,但所用的有机萃取剂毒性大,对人体有害。笔者用苯基硫脲—正辛醇作为萃取剂,其毒性小,萃取率高,操作简单、快捷,使铂、钯富集于同一份溶液中,再采用具有高灵敏度的石墨炉原子吸收测量技术进行测试,可以有效降低分析检出限。经研究得出,本方法铂、钯检出限分别为 0.5×10^{-9} 和 0.1×10^{-9} ,样品加标回收率分别为 97%~104% 和 97%~102%。同时对 4 个国家一级标样进行测定,结果与标准值吻合。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

实验仪器:日立 180-80 原子吸收分光光度计、铂空心阴极灯、钯空心阴极灯、热解涂层石墨管。仪器工作条件见表 1。以最大功率升温,测量方式为峰面积,塞曼效应扣背景,原子化时停气。进样量 20 μ L。

1.2 主要试剂

铂、钯标准储备液:用铂、钯的光谱纯金属丝或片按常法配制成 1 mg/mL 的储备液。

铂、钯标准溶液:以 10% HCl 逐级稀释至所需的工作液。

苯基硫脲(PTU)乙醇溶液:15 g/L。

正辛醇:分析纯。

实验中所用 HCl 和 HNO₃ 试剂均为分析纯,水为二次去离子水。

1.3 实验方法

分别移取铂 50 ng、钯 10 ng 于 25 mL 带塞比色管中,加 25% HCl 至 20 mL,加入 PTU(15 g/L) 2 mL,摇匀,2~3 min 后加正辛醇 0.5 mL,萃取 1.5 min,分

表 1 仪器工作条件

元素	波长/nm	狭缝/nm	灯电流/mA	步骤	起始温度/℃	终止温度/℃	时间/s
Pt	265.9	0.2	7.5	1	80	120	10
				2	120	120	10
				3	120	1400	10
				4	1400	1400	10
				5	2900	2900	5
				6	3000	3000	3
Pd	244.8	0.4	7.5	1	80	120	10
				2	120	120	10
				3	120	1100	10
				4	1100	1100	10
				5	2600	2600	5
				6	2700	2700	3

层后按选定的仪器条件,以有机相进样测定。

1.4 样品分析方法

称取 10 g 样品于瓷坩埚中,于 700 ℃ 马弗炉中灼烧 2 h,取出移入 250 mL 烧杯中,加入王水 30 mL,搅拌,盖上表面皿,在电热板上煮沸 30 min,去盖,蒸干,加盐酸 10 mL,蒸干。再加盐酸 15 mL,微热,使盐类溶解,冷却,用水定容至 50 mL,摇匀,待澄清后取 20 mL 溶液于 25 mL 比色管中,加抗坏血酸至黄

色消失,加 PTU(15 g/L) 2 mL,摇匀,之后操作同实验方法。按照 1.1 节的仪器工作条件上机测定。

1.5 工作曲线绘制

分别取不同浓度的铂、钯,按实验方法进行测定,绘制工作曲线(图 1)。从图 1 可知,铂浓度在 0~4 ng/mL 之间和钯浓度在 0~2 ng/mL 之间时,工作曲线成直线。

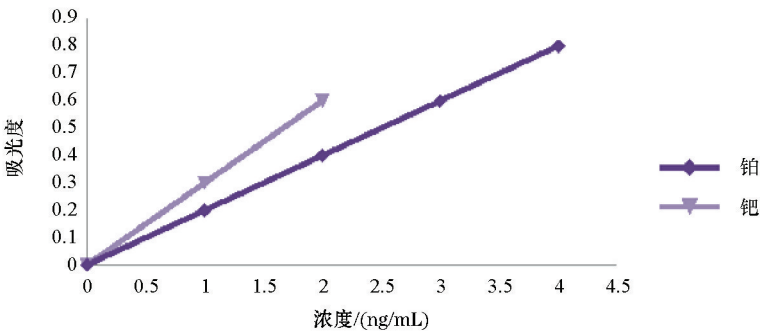


图 1 工作曲线

2 结果与讨论

2.1 灰化、原子化温度的选择

按实验方法,固定干燥温度和原子化温度,改变灰化温度进行试验,结果表明:灰化温度在 1 000~1 500 ℃ 时,铂标准溶液的吸光度最大且稳定,小于 1 000 ℃ 灰化不完全,大于 1 500 ℃ 铂开始损失;灰化温度在 800~1 200 ℃ 时,钯标准溶液的吸光度最大且稳定,小于 800 ℃ 灰化不完全,大于 1 200 ℃ 钯开始损失,故本次选定铂、钯的灰化温度分别为 1 400 ℃ 和 1 100 ℃。

固定干燥温度和灰化温度,改变原子化温度,结果表明:原子化温度在 2 800~3 000 ℃ 时,铂标

准溶液的吸光度最大且稳定;原子化温度在 2 500~2 800 ℃ 时,钯标准溶液的吸光度最大且稳定。故选定铂、钯的原子化温度分别为 2 900 ℃ 和 2 600 ℃。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 介质酸度的影响

移取若干份铂 50 ng、钯 10 ng 于 25 mL 带塞比色管中,按照实验法,分别在 5%~60% 的盐酸介质和 5%~30% 的王水介质中进行试验,计算铂、钯的回收率,结果见表 2 和表 3。结果表明:在 15%~45% 的盐酸介质和在 15%~20% 的王水介质中,铂、钯的回收率均在 95% 以上。25% 盐酸容易配制且腐蚀性较小,因此本次选用 25% 盐酸作为介质。

表 2 不同盐酸浓度与铂、钯回收率的关系

元素	盐酸浓度/%	回收率/%
Pt	5	92.1
	10	93.4
	15	97.8
	25	98.7
	35	97.2
	45	95.9
	50	92.1
	55	91.8
Pd	60	91.3
	5	91.4
	10	92.6
	15	97.7
	25	99.0
	35	98.1
	45	96.9
	50	93.3
	55	92.2
	60	92.5

表 3 不同王水浓度与铂、钯回收率的关系

元素	王水浓度/%	回收率/%
Pt	5	93.3
	10	93.7
	12	94.5
	15	98.7
	18	97.6
	20	98.1
	22	93.6
	25	93.5
Pd	30	92.8
	5	92.4
	10	93.1
	12	93.4
	15	99.2
	18	96.8
	20	97.2
	22	94.4
	25	94.6
	30	93.6

2.2.2 萃取时间和萃取体积的影响

移取若干份铂 50 ng、钯 10 ng 于 25 mL 带塞比色管中,按照实验法,分别在不同的萃取时间下进行试验,计算铂、钯的回收率,结果见表 4。结果表明:萃取时间到半分钟以上,回收率便可达到 95% 以上,且萃取在 0~5 min 内的效果相同。试验中一般可以多个样品同时萃取,为确保多个样品均能有效萃取,本次选用 1.5 min 作为萃取时间。

固定有机相体积 0.5 mL,改变水相体积,按实验方法进行相比试验,结果表明:水相体积大于 40 mL 时,铂的吸光度开始下降;当水相体积大于 30 mL 时,钯的吸光度开始下降。25% 盐酸介质对铂、钯

的萃取相比为有机相:水相=1:60,因此,小于 30 ml 都可作为铂、钯的水相萃取体积。

表 4 不同萃取时间与铂、钯回收率的关系

元素	萃取时间/s	回收率/%	元素	萃取时间/s	回收率/%
Pt	10	93.2	Pd	10	92.7
	15	93.6		15	94.0
	20	94.4		20	94.1
	30	98.6		30	98.8
	60	99.1		60	99.1
	90	98.4		90	98.8
	180	99.3		180	98.2
	300	98.5		300	99.1

2.2.3 苯基硫脲的影响

苯基硫脲具有还原性,它与铂、钯的反应机理是:苯基硫脲先将较惰性的 Pt(IV) 还原为较活泼的 Pt(II),然后与 Pt(II)、Pd 形成配合物,该配合物可被正辛醇定量萃取。

移取若干份铂 50 ng、钯 10 ng 于 25 mL 带塞比色管中,按照实验法,分别加入不同体积的 PTU(15 g/L),计算铂、钯的回收率,结果见表 5。实验表明:PTU(15 g/L)大于 0.5 ml 即能达到恒值。为方便移取,本次选用 2 ml。

移取若干份铂 50 ng、钯 10 ng 于 25 mL 带塞比色管中,按照实验法,分别加入不同浓度的 PTU,计算铂、钯的回收率,结果见表 6。实验表明:PTU 的浓度大于 10 g/L 即能达到恒值。为方便配制,本次选用 15 g/L。

表 5 不同体积的 PTU 与铂、钯回收率的关系

元素	PTU 体积/mL	回收率/%	元素	PTU 体积/mL	回收率/%
Pt	0.1	93.3	Pd	0.1	92.2
	0.2	94.2		0.2	94.4
	0.3	95.7		0.3	94.7
	0.5	99.6		0.5	98.7
	1.0	99.1		1.0	99.1
	2.0	99.4		2.0	98.8
	3.0	98.7		3.0	99.2
	4.0	98.9		4.0	99.1

表 6 不同浓度的 PTU 与铂、钯回收率的关系

元素	PTU 浓度/g/L	回收率/%	元素	PTU 浓度/g/L	回收率/%
Pt	2	93.2	Pd	2	94.4
	5	94.6		5	95.7
	10	99.1		10	98.6
	15	99.2		15	99.5
	20	98.5		20	98.6
	25	99.3		25	99.1

2.2.4 萃取剂的影响

分别取不同量的铂、钯,按实验方法测定有机相中铂、钯的含量,测得铂、钯的回收率,结果见表7。结果表明:用0.5 mL萃取剂测定2 000 ng铂、钯,回收率仍在97%以上,本方法不仅对铂、钯有高萃取率,而且有很大的萃取容量。

表7 萃取容量实验结果

加入的铂 含量/ng	测定值 ng	回收率 %	加入的钯 含量/ng	测定值 ng	回收率 %
50	50.1	100	50	49.9	99.8
100	100.0	100	100	99.2	99.2
500	495.4	99.1	500	490.5	98.1
1000	984.9	98.5	1000	979.2	97.9
2000	1954.0	97.7	2000	1953	97.6

2.2.5 共存离子的影响及消除

分别取50 ng铂、10 ng钯,按实验方法进行近30种离子的干扰试验,结果表明:1 000 mg的 K^{+} 、 Na^{+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} ,500 mg的 Ni^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} ,250 mg的 Mn^{2+} ,100 mg的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ,50 mg的 T^{-} 、 SO_4^{2-} 、 V^{5+} ,20 mg的As,10 mg的 Sb^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^{+} 、 Hg^{+} 、 Zr^{4+} ,5 mg的 Au^{3+} 、 Ag^{+} 、 Fe^{3+} 、 Te^{4+} ,6 mg的 Sn^{4+} ,2 mg的 W^{6+} ,1 mg的 Mo^{4+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、P都不会影响铂、钯的萃取测定。 Cr^{6+} 和大量 Fe^{3+} 对铂、钯萃取测定有负干扰,可用抗坏血酸还原消除干扰。

2.2.6 加标回收试验

在样品中分别加入100 ng的铂和钯进行加标回收率试验,试验结果如表8。从表中可看到铂的回收率为97%~104%,钯的回收率为97%~102%,说明该方法准确度高。

表8 加标回收实验结果

样 品	样品含量/ng		加标量/ng		测定值/ng		回收率/%	
	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
GPt-1	2.6	2.6	100	100	104.7	105.0	102	102
GPt-2	16	23	100	100	120.3	124.0	104	101
GPt-4	580	600	100	100	679.7	699.2	100	99
GPt-7	147	152	100	100	244.0	249.0	97	97

2.3 方法技术指标

2.3.1 方法检出限

随样品分别进行21次空白试验,以10 g样品、3倍标准偏差计算铂、钯的检出限分别为 0.5×10^{-9} 和 0.1×10^{-9} ,说明该方法可满足一般化探样品中超痕量铂钯的测定。

2.3.2 方法精密度

按照实验方法对GPt-7平行测定8次,铂、钯测定结果的相对标准偏差分别为6.0%和4.7%,说明该方法精密度较好。

2.4 方法验证

按照本文制定的方法步骤对GPt-1、GPt-2、GPt-4、GPt-7共4个标准样品进行了测定,分析结果见表9。从表中数据可知,测定值和标准值十分接近,表明该方法是可靠的。

表9 样品分析结果

样 品	Pt 含量/ng		Pd 含量/ng	
	本方法	原结果	本方法	原结果
GPt-1	0.25	0.26	0.27	0.26
GPt-2	1.5	1.6	2.1	2.3
GPt-4	57.7	58	60.3	60
GPt-7	15.9	14.7	16.5	15.2

3 结论

笔者研究了苯基硫脲—正辛醇体系萃取、石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中超痕量铂、钯的方法,通过条件试验确定铂、钯的原子化温度分别为2 900℃和2 600℃,介质酸度为25%盐酸,萃取时间为1.5 min,水相萃取体积小于30 ml,PTU的浓度选用15 g/L,PTU(15 g/L)的体积为2 mL,萃取剂的体积为0.5 mL。通过分析数据的技术指标,并对标准样品进行测试分析发现,该方法不仅萃取效果好、回收率较高,而且其毒性小,操作简单、快捷,可以使铂、钯富集于同一份溶液中,再采用具有高灵敏度的石墨炉原子吸收测量技术进行测定,有效降低了分析检出限。该方法适合大批样品分析,各项技术指标均达到相关质量规范要求,且该技术可应用于地质、冶金等行业,具有一定推广价值。

参考文献:

[1] 孙丽亚,管希云,杜安道.等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素[J].岩矿测试,1997,16(1):12-17.
[2] 何红蓼,吕彩芬,周肇茹,等.铈镍试金—等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金Ⅰ[J].岩矿测试,2001,20(3):19--194.

[3] 何红蓼,吕彩芬,周肇茹,等.铈镍试金—等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金Ⅱ[J].岩矿测试,2002,21(1):7-11.

[4] 张洪,陈方伦.铂族元素分析方法矿床地球化学及地球化学勘查[M].北京:地质出版社,1996.

[5] 陈春军,种宁.铅火试金富集—发射光谱法测定化探样品痕量金、铂和钯[J].当代化工,2014,43(8):1657-1662.

[6] GT/B17418.1-17417.6 地球化学样品中贵金属分析方法[S].北京:中国标准出版社,1998.

[7] 高洪涛,屈文俊,杜安道,等.低空白铈试金预富集中子活化分析测定地球化学标准物质中铂族元素[J].分析化学,1999,27(5):1024-1026.

[8] 杨志平.小试金光谱法测定地质样品中铂钯金[J].地质实验室,1993,9(4):205.

[9] 林玉南,沈振兴,胡金星.小试金光谱法同时测定地质样品中超痕量铂钯金[J].岩矿测试,1991,10(1):247-253.

[10] 孙中华.铅试金—光谱法同时测定地质样品中痕量铂族元素的探索[J].贵金属,2004,25(3):45-48.

[11] 孙红林.电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中铂钯金.冶金分析,2015,35(11):8-15.

[12] 李丹.717 阴离子交换树脂富集—电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂钯金[J].冶金分析,2011,31(14):14-19.

[13] 孙爱琴.石墨炉原吸收光谱法测定岩矿中超痕量铂[J].贵金属,2006,27(3):40-44.

[14] 孙爱琴.树脂分离富集—石墨炉原吸收光谱法测定岩矿中超痕量钯[J].贵金属,2003,24(3):36-60.

[15] 李蓉.复硫脲的活性炭富集—发射光谱测定化探样品中金铂钯[J].云南冶金,2006,35(4):58-61.

[16] 刘先国.活性炭吸附电感耦合等离子体测定化探样品中痕量金铂钯[J].贵金属,2002,23(1):33-35.

[17] 赵平.泡沫富集发射光谱法连测化探样品中超痕量金、铂、钯[J].Spectroscopy and Spectral Analysis,2001,21(4):235-236.

[18] 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超痕量金、银、铂、钯[J].分析实验室,2006,25(7):105-108.

[19] 余建民.贵金属萃取化学(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2010:42-299.

[20] 蔡树型,黄超.贵金属分析[M].北京:冶金工业出版社,1984:108.

The application of graphite furnace atomic absorption spectrometry to determination of ultra-trace platinum and ultra-trace palladium in rock ore

GUAN Dong-Chao

(Guangxi Geological and Mineral Testing Research Center, Nanning 530023, China)

Abstract: This paper presents a method for the determination of ultra-trace platinum and ultra-trace palladium in rock ore by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction from phenylthiourea-octanol. The conditions for extraction of platinum and palladium, the interference of co-existing ions and the optimum instrumentation conditions were studied. The liquid phase extraction was conducted after the sample was dissolved by aqua regia, and then the sample test was measured in the organic phase. The detection limit of platinum and that of palladium were 0.5×10^{-9} and 0.1×10^{-9} . The relative standard deviations of the method were 6.0% and 4.7%, respectively, for eight samples with platinum 14.7×10^{-9} and palladium 15.2×10^{-9} from the repeated sampling and dissolution. The relative standard deviations are 6.0% and 4.7% respectively, showing relatively good analytical quality.

Key words: platinum; palladium; phenyl thiourea; octyl alcohol; ultra-trace analysis

(本文编辑:蒋实)