

文章编号: 0254- 5357(2002)03- 0227- 03

## 交换树脂- 活性炭动态吸附极谱法 测定矿石中的微量铂

郑浩, 金世兰, 曾杨, 许晓洁, 甄保新  
(新疆矿产实验研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

**摘要:** 矿石中微量铂经 717 阴离子交换树脂- 活性炭动态吸附富集后, Pt 的回收率在 95% ~ 103%。以  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - 六次甲基四胺- 硫酸联氨为底液, 极谱法测定。方法经 GBW 系列国家标准物质分析检验, 结果与标准值相符, 对  $w(\text{Pt}) = 6.4 \times 10^{-9}$  的 GBW 07290 国家标准物质测定 7 次,  $\text{RSD} = 7.1\%$ 。方法适用于矿石中 Pt 含量在  $10^{-6} \sim 10^{-9}$  级的测定。

**关键词:** 树脂; 活性炭; 富集; 铂; 极谱法

**中图分类号:** O652.6; O614.826

**文献标识码:** B

目前极谱法测定矿石中的微量  $\text{Pt}^{[1]}$ , 大都采用小试金富集或硫脲沉淀分离富集后进行测定<sup>[2]</sup>。本文采用矿石经王水溶解后直接通过阴离子树脂- 活性炭混合动态吸附达到富集 Pt 的目的。在此过程中大部分呈阳离子状态的元素被分离, 贵金属元素呈氯络阴离子被富集, 经试验在此极谱底液中存在一定量的贵金属氯络阴离子对测定 Pt 无干扰。方法简便, 流程短, 成本低, 污染小, 适用于矿石中微量 Pt 的测定。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要试剂与仪器

**717 阴离子交换树脂:** 将市售树脂破碎至 0.175~ 0.147 mm (80~ 100 目), 蒸馏水浸泡 1 d, 加入 1 mol/L HCl 浸泡 4 h, 用蒸馏水洗至中性, 浸泡在水中备用。

**活性炭:** 将市售粉状活性炭用分析纯 6 mol/L HCl、13.8 mol/L HF 浸泡处理, 用布氏漏斗加抽气泵进行抽滤, 蒸馏水洗活性炭至中性后抽干, 在 110℃ 烘干备用。

$\text{H}_2\text{SO}_4$  9 mol/L, HCl 1.5 mol/L,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  200 g/L, 所用试剂均为分析纯。

**Pt 标准溶液:** 称 0.1000 g 纯铂片 (优级纯) 于

烧杯中, 王水溶解并蒸至小体积, 加 0.2 g 固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 在水浴上蒸干, HCl 赶  $\text{HNO}_3$  2 次, 用 8 mol/L 的 HCl 浸取并转入 1000 mL 容量瓶中冲至刻度。此溶液为  $\rho(\text{Pt}) = 0.1000 \text{ g/L}$ , 再用 1.5 mol/L 的 HCl 将 Pt 标准溶液逐级稀释配制成: 0.0010, 0.0100, 0.0500 和 0.1000 mg/L 的标准工作液。

**保护剂:**  $\rho(\text{AgNO}_3) = 2 \text{ g/L}$ 。

**极谱底液的配制:** 取 0.56 g 六次甲基四胺  $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ , 0.03 g 硫酸联氨 ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 于 1000 mL 容量瓶中, 另取 15 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  于烧杯中, 溶解后移入容量瓶中, 加水使其全部溶解后, 加入 0.4 mL 9 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 用水冲至刻度摇匀, 放置 24 h 后使用。

**717 树脂- 活性炭吸附柱装置:** 选用直径为 30 mm, 高为 100 mm 的玻璃吸附柱, 先在吸附柱中垫入一张滤纸片, 加入少许纸浆不要压平, 中间呈凹形附在管壁上抽干, 加入约 1~ 2 g 处理好的 717 树脂于管中凹处, 抽干后加入活性炭纸浆约 15 mm 厚, 抽干压平, 使整个树脂- 活性炭纸浆层为 25~ 30 mm 厚度, 上层再垫一张滤纸片, 在吸附柱上加直径 80 mm 的布氏漏斗, 漏斗中放入一滤纸片, 然后铺一层滤纸浆抽干即可。吸附装置见图 1。

收稿日期: 2002-01-24; 修订日期: 2002-05-30

**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。

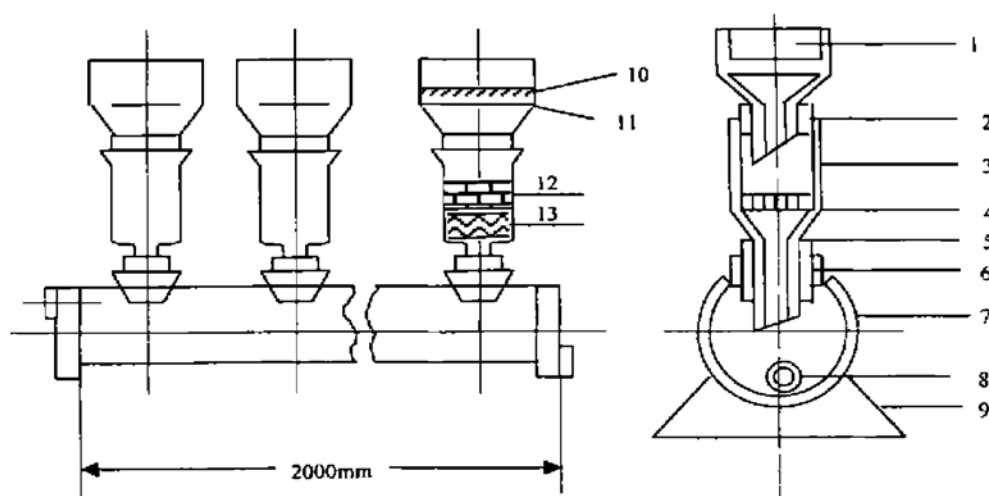


图1 717树脂-活性炭吸附柱装置

Fig. 1 Schematic diagram of adsorbing columns with 717<sup>#</sup> anionic-exchanger-resin and activated charcoal  
1—布氏漏斗  $\phi$  80 mm; 2—胶塞 7<sup>#</sup>; 3—吸附柱内径 30 mm, 高 100 mm; 4—滤板  $\phi$  28 mm; 5—胶塞 7<sup>#</sup>; 6—吸附柱插孔  $\phi$  32 mm;  
7—抽滤箱; 8—排水口; 9—抽气箱底座; 10—滤纸浆; 11—滤纸片; 12—活性炭, 纸浆; 13—树脂与纸浆。

JP-2 型或 JP303 型示波极谱仪, 三电极, 二阶导数。

## 1.2 实验方法

称取 5~30 g 试样于 100 mL 瓷坩埚中, 放置马弗炉内, 由低温升至 600~700 °C 灼烧 1~2 h, 取出移入 250 mL 烧杯中, 加入 50 mL  $H_2O$  润湿, 再加入 50 mL 新配制的王水, 搅匀, 盖上表皿在电热板上微沸分解矿样 1 h, 取下趁热加入 10 g/L 动物胶溶液 10 mL, 搅拌, 补加适量热水, 使酸度  $\varphi_{\text{王水}} < 10\%$ , 分次将全部矿样倾入预先准备好的树脂-活性炭动态吸附装置, 进行抽滤吸附, 控制流速约 1 min 60 滴, 用 0.6 mol/L 温 HCl 洗净烧杯, 再洗布氏漏斗 8 次, 抽干, 取下漏斗, 再用 0.6 mol/L 温 HCl 洗活性炭-树脂纸浆饼 6 次, 清水洗 3 次, 抽干取出纸浆饼于 30 mL 瓷坩埚中, 加入 1 mL 2 g/L 的  $AgNO_3$  溶液, 放入马弗炉中由低温升至 650 °C 灼烧灰化 1 h, 冷却。加 4 滴 100 g/L NaCl 及 5 mL 新配制的王水, 在沸水浴上蒸干。用 HCl 赶  $HNO_3$  2 次。取下, 加入 1.5 mol/L 的 HCl 5 mL 溶解盐类, 转入 50 mL 容量瓶中, 用 1.5 mol/L HCl 冲至刻度摇匀。分取 2 mL 此溶液于 20 mL 瓷坩埚中, 加入 2 滴 200 g/L  $NH_4Cl$  溶液, 在水浴上蒸干后, 取下, 准确加入 10 mL 底液摇匀, 放置 20 min 待充分溶解后, 在示波极谱仪上, 三电极, 二阶导数, 原点电位 -0.80 V 测定 Pt。

## 1.3 标准曲线

分取 0.010 mg/L Pt 的标准溶液, 使 Pt 的质量为: 0.000、0.001、0.002、0.004、0.005、0.01、0.02、0.04、0.05  $\mu g$  于 20 mL 瓷坩埚中, 滴加 2 滴 200 g/L  $NH_4Cl$ , 在水浴上蒸干, 准确加入 10 mL 底液。以下分析手续同样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附试验

采用 717 树脂-活性炭吸附后, 其回收率 ( $R$ ) 明显高于单独 717 树脂或单独活性炭纸浆法。随着铂量的增大, 富集能力有所降低, 但  $Pt < 40 \mu g$  回收率令人满意。根据以上对比实验, 故选用 717 树脂加活性炭纸浆作富集剂。实验结果见表 1。

表1 不同富集剂富集效果试验  
Table 1 Preconcentration efficiency with different adsorbents

| 加入量<br>added | $m(Pt)/\mu g$                       |                              |                      | $R/\%$                              |                              |                      |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------|
|              | 717 树脂<br>717 <sup>#</sup><br>resin | 活性炭<br>activated<br>charcoal | 本法<br>this<br>method | 717 树脂<br>717 <sup>#</sup><br>resin | 活性炭<br>activated<br>charcoal | 本法<br>this<br>method |
| 5            | 4.3                                 | 4.8                          | 4.9                  | 86.0                                | 96.0                         | 98.0                 |
| 10           | 8.24                                | 9.53                         | 10.3                 | 82.4                                | 95.3                         | 103                  |
| 20           | 14.8                                | 15.9                         | 19.7                 | 74.0                                | 79.5                         | 98.5                 |
| 30           | 21.7                                | 23.5                         | 28.9                 | 72.3                                | 78.3                         | 96.3                 |
| 40           | 28.4                                | 30.8                         | 38.1                 | 71.0                                | 77.0                         | 95.3                 |
| 50           | 30.3                                | 37.4                         | 46.5                 | 60.6                                | 74.8                         | 93.0                 |

2.2 干扰离子试验

在吸附过程中一般呈阳离子状态的元素大部分被分离掉, 溶液中存在的量很小, 一般不影响 Pt 的测定。试验表明在测定样品时, 金属阳离子允许量( $\mu\text{g}$ ) 为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Al(III)}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  100,  $\text{Mg}^{2+}$  150,  $\text{Cd}^{2+}$  200,  $\text{Mn}^{2+}$  30 和  $\text{Sn(IV)}$  50。由于大部分贵金属元素能形成氯络阴离子被吸附, 因此进行了贵金属元素的干扰试验。表 2 的结果表明, 在所选定的极谱底液中存在一定量的贵金属元素对 Pt 的测定无干扰。

表 2 干扰元素试验<sup>①</sup>

| Table 2 Elemental interference test |                                            |                                            |                           |                           |                                            |                                            |                           |
|-------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|
| 干扰元素<br>inter.<br>element           | $m_{\text{B}}/\mu\text{g}$<br>加入量<br>added | $m(\text{Pt})/\mu\text{g}$<br>测量值<br>found | $R/\%$<br>回收率<br>recovery | 干扰元素<br>inter.<br>element | $m_{\text{B}}/\mu\text{g}$<br>加入量<br>added | $m(\text{Pt})/\mu\text{g}$<br>测量值<br>found | $R/\%$<br>回收率<br>recovery |
| Au                                  | 100                                        | 4.9                                        | 98                        | Rh                        | 0.5                                        | 5.1                                        | 102                       |
|                                     | 200                                        | 5.1                                        | 102                       |                           | 1.0                                        | 4.98                                       | 99.6                      |
|                                     | 300                                        | 4.8                                        | 96                        |                           | 1.5                                        | 5.02                                       | 100.4                     |
|                                     | 500                                        | 4.9                                        | 98                        | Ir                        | 0.5                                        | 4.95                                       | 99                        |
| Ag                                  | 100                                        | 5.0                                        | 100                       |                           | 1.0                                        | 5.06                                       | 101.2                     |
|                                     | 200                                        | 4.9                                        | 98                        | Os                        | 2.0                                        | 4.98                                       | 99.6                      |
|                                     | 300                                        | 4.95                                       | 99                        |                           | 1.0                                        | 4.94                                       | 98.8                      |
|                                     | 500                                        | 4.9                                        | 98                        |                           | 2.0                                        | 5.02                                       | 100.4                     |
|                                     | 1000                                       | 5.1                                        | 102                       |                           | 4.0                                        | 4.97                                       | 99.4                      |
| Pd                                  | 2000                                       | 4.9                                        | 98                        | Ru                        | 1.0                                        | 4.96                                       | 99.2                      |
|                                     | 100                                        | 4.96                                       | 99.2                      |                           | 2.0                                        | 5.07                                       | 101.4                     |
|                                     | 200                                        | 5.05                                       | 101                       |                           | 4.0                                        | 4.97                                       | 99.4                      |
|                                     | 300                                        | 5.02                                       | 100.4                     |                           |                                            |                                            |                           |

① 加入 5  $\mu\text{g}$  Pt 进行试验。

2.3 精密度、检出限试验

用国家标准样品 GBW 07290 (GPt-3) 和 GBW 07289 (GPt-2) 对此方法作精密度和准确度试验, 结果见表 3。

取样品空白做 12 次平行测定, 按 3 倍的标准偏差计算检出限为 0.02  $\text{ng/g}$ 。

2.4 样品对照试验

为使此方法有适应性, 作者进行了样品的对比试验。本方法与标准值或小试金光谱法测得值无明显差异, 结果见表 4。

2.5 注意事项

①底液配制后不宜立即使用, 放置 24 h 以后才趋于稳定, 以后 Pt 的催化电流随放置时间的延长而逐渐降低。如果底液中不加硫酸联氨, 则 7 d

内保持相对稳定, 加入硫酸联氨后可以减缓六次甲基四胺的水解, 则底液放置 20 d 内保持相对稳定。

表 3 精密度和准确度试验

Table 3 Results of precision and accuracy tests

| 样号<br>sample No. | $w(\text{Pt})/10^{-9}$ |              |     |     |             | RSD/% |
|------------------|------------------------|--------------|-----|-----|-------------|-------|
|                  | 标准值<br>standard        | 测量值<br>found |     |     | $\bar{x}$ s |       |
| GBW 07290        | 6.4 $\pm$ 0.9          | 6.5          | 6.7 | 7.0 | 6.5 0.46    | 7.1   |
|                  |                        | 5.9          | 6.2 | 6.1 |             |       |
|                  |                        | 7.1          |     |     |             |       |
| GBW 07289        | 1.6 $\pm$ 0.3          | 1.3          | 1.5 | 1.7 | 1.6 0.21    | 13.1  |
|                  |                        | 1.6          | 1.5 | 1.8 |             |       |
|                  |                        | 1.4          | 1.7 | 1.2 |             |       |
|                  |                        | 1.6          | 1.7 | 1.9 |             |       |
|                  |                        | 1.3          |     |     |             |       |

表 4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of platinum in samples

| 样号<br>sample No. | $w(\text{Pt})/10^{-9}$       |                   |
|------------------|------------------------------|-------------------|
|                  | 标准值 <sup>①</sup><br>standard | 本法<br>this method |
| GBW 07289        | 1.6 $\pm$ 0.3                | 1.6               |
| GBW 07290        | 6.4 $\pm$ 0.9                | 6.5               |
| GBW 07291        | 58 $\pm$ 5                   | 54                |
| GBW 07292        | 20 $\pm$ 4                   | 23                |
| DZG-1            | 4.0 $\pm$ 1                  | 3.6               |
| 91Y486-154       | 30                           | 34                |
| 91Y486-177       | 110                          | 127               |
| 91Y486-137       | 150                          | 143               |

① DZG-1 样品为推荐值, 91Y486 系列样品为小试金富集光谱法测定值。

②在此底液中, 所产生的极谱波属于氢催化波, 催化电流随温度、汞柱高度和底液组成浓度的变化而变化。气温高, 催化电流增大; 汞柱高, 催化电流增大。因此不能用固定标准曲线, 必须随样品带标准曲线, 标准和样品必须在相同条件下测定。

③在树脂-活性炭吸附富集 Pt 时, 要注意抽滤流速不要太快, 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)。

3 参考文献

[1] 王禹平. 矿石中微量铑和铂的极谱连续测定[J]. 有色金属分析通讯. 1987, (4): 16-17.  
[2] 岩石矿物编写组. 岩石矿物分析[M]. 第一分册(第三版). 北京: 地质出版社, 1991. 883-887.

(英文下转第 238 页)

(英文上接第 229 页)

## Oscillopolarographic Determination of Platinum in Ores after Dynamic Concentration with Anionic Exchange Resin and Activated Charcoal

*ZHENG Hao, JIN Shi-lan, ZENG Yang, XU Xiao-jie, ZHEN Bao-xin*  
(Xinjiang Experimental Institute of Minerals, Urumqi 830000, China)

**Abstract:** A method for the determination of platinum in ores was developed in this paper. In the medium of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ - $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  platinum was determined by oscillopolarography after dynamic concentration with anionic exchanger resin and activated charcoal. The method has been applied to the determination of platinum in national standard reference samples. The results are in agreement with the certified values with precision of 7.1% RSD ( $n=7$ ). The method is suitable for the determination of platinum in ores with platinum concentration range of  $10^{-6} \sim 10^{-9}$ .

**Key words:** resin; activated charcoal; preconcentration; platinum; oscillopolarography