

文章编号: 0254 - 5357(2013)04 - 0572 - 04

D₂₉₀树脂 - 活性炭吸附富集电感耦合等离子体质谱法测定铜精矿中铂钯

胡德新¹, 谷松海^{1*}, 任海², 马德起¹, 杨丽飞¹, 苏明跃¹

(1. 天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心, 天津 300456)

2. 天津口岸检测分析开发服务有限公司, 天津 300457)

摘要: 矿产品中痕量贵金属元素的测定通常需要富集分离, 在检测过程中谱线干扰较多。本文对铜精矿样品在高温下灼烧除去碳和硫, 采用盐酸 + 王水 + 氢氟酸消解体系进行分解, 利用 D₂₉₀ 阴离子交换树脂 - 活性炭作为吸附剂富集铂和钯, 以 Y、In、Bi 为内标元素, ¹⁰⁵Pd 和 ¹⁹⁵Pt 作为测量同位素, 用电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)测定铂和钯的含量。铂和钯的吸附率均达到 90% 以上, 加标回收率分别为 92.0% 和 96.0%, 检出限分别为 0.126 ng/g 和 0.105 ng/g, 方法精密度(RSD, n = 6)小于 4%。应用于实际铜精矿样品分析, 测定值与铈镍试金 - ICP - MS 测定结果一致。本法的样品处理体系最大限度地减少了样品中其他金属离子对待测元素的影响, 选择的内标元素和高纯氦碰撞反应可有效地减少基体效应和同质异位素干扰。相比于铈镍试金法, 该方法的样品前处理简单, 铂和钯的富集效果明显, 测定检出限低。

关键词: 铜精矿; 铂; 钯; D₂₉₀阴离子交换树脂; 活性炭; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O614.121; O614.826; O614.823; O657.63

文献标识码: B

贵金属元素铂、钯因具有美丽的色泽, 优良的物理、化学性能, 独特的催化活性, 在现代工业材料中有重要用途。贵金属元素铂、钯通常与含硫、富铁矿石伴生^[1]。当铜精矿中铂、钯元素含量大于 0.02 g/t 时, 应单独评价^[2]。目前矿物中痕量贵金属的分析主要是先富集分离, 再结合不同的分析技术测定。早期最成熟的预富集方法有火试金法^[3], 但此方法成本高, 耗时较长, 易造成环境污染; 此外, 萃取法^[4]、共沉淀法^[5]、液膜法^[6]等也常用于分离富集痕量元素, 但这些方法易使流程空白过高, 使用试剂过多且操作复杂。近年来, 各种吸附剂^[7-12]的应用使痕量元素分析的精度得到很大提高。而对于痕量铂、钯的分析方法, 有石墨炉原子吸收光谱法^[13]、光度法^[14-15]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)^[16]以及电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)^[17-18], 且以 ICP - MS 法最为适用。

D₂₉₀阴离子交换树脂因具有良好的金属络合能力, 被广泛地应用于贵金属的富集分离过程中^[19]。本文使用 D₂₉₀阴离子交换树脂 - 活性炭分离富集铜

精矿试样, 很好地分离富集了痕量铂、钯, 以 ICP - MS 测定其含量, 优化了仪器参数, 对影响测定的各种因素进行系统的研究, 为矿石样品中铂、钯分析建立了一种选择性的可靠方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Agilent 7500 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司)。仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP - MS 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
正向功率	1.3 kW	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	13.0 L/min	雾化室温度	2 °C
辅助气(Ar)流量	1.3 L/min	样品提升速率	0.3 r/min
雾化气(Ar)流量	0.9 L/min	分析时间	45 s
采样锥(Ni)孔径	1.0 mm	驻留时间	10 ms
截取锥(Ni)孔径	0.7 mm	重复次数	3 次
采样深度	8.0 mm	分析元素同位素	¹⁰⁵ Pd, ¹⁹⁵ Pt

收稿日期: 2012 - 11 - 07; 接受日期: 2013 - 02 - 06

基金项目: 天津市滨海新区塘沽科技发展专项资金项目(2012STHB04 - 04)

作者简介: 胡德新, 工程师, 主要从事矿产品的检测工作。E-mail: hudx@tjciq.gov.cn。

通讯作者: 谷松海, 研究员, 从事矿产品检测技术研究。E-mail: gush01@tjciq.gov.cn。

1.2 材料和主要试剂

D₂₉₀强碱性阴离子交换树脂(天津南开合成科技有限公司);活性炭(天津北方天医化学试剂厂)。

铂、钯标准储备液:浓度 1.000 mg/mL(国家钢铁材料测试中心冶金部钢铁研究总院提供),使用时按要求稀释成标准溶液。

标准样品:铂族元素地球化学成分分析标准物质 GBW 27289、GBW 27290、GBW 07291、GBW 07292、GBW 07194、GBW 07195(西安地球物理地球化学勘探技术研究所研制)。

盐酸、硝酸为优级纯,实验用水为 Mili-Q 纯水仪(美国 Milipore 公司)制备的去离子水,电阻率 18.25 MΩ·cm。

1.3 吸附柱的制备和装柱

将 D₂₉₀强碱性阴离子交换树脂用 30% 的盐酸浸泡 24 h,使其充分溶胀转型后,用水洗至中性,浸泡在水中备用。

将活性炭用 50% 盐酸、50% 氢氟酸浸泡 24 h,用布氏漏斗加抽气泵进行抽滤,用水洗活性炭至中性后抽干,在 110℃ 烘干备用。

将制备好的 D₂₉₀树脂,用湿法装入直径为 10 mm 的离子交换柱中,使柱床高度为 60 mm,然后将活性炭同样以湿法装入柱中,使柱床高度为 40 mm。

1.4 标准曲线

分别移取 10 mL 浓度为 0、5、10、20、50 ng/mL 的铂、钯混合标准溶液于 250 mL 锥形瓶中,用 5% 盐酸稀释至 100 mL 左右,控制流速为 2 mL/min,各溶液通过 D₂₉₀阴离子交换树脂-活性炭吸附柱交换富集。然后用 5% 盐酸和水分别冲洗活性炭-树脂层 3 次,用滤纸包裹好树脂-活性炭,转移至 50 mL 瓷坩埚中,先在电热板上烤干水分,再置于高温炉中分别在 300℃ 低温碳化至无黑色烟雾冒出和 750℃ 灰化完全。取出,冷却至室温,加入 20 mL 50% 的稀王水提取灰化后产物,蒸至近干,加入少量水,再次蒸至近干。用 5% 盐酸稀释定容于 10 mL 比色管中,上机测定,绘制标准曲线。

1.5 样品处理

称取试料 10 g(精确至 0.01 g)置于 50 mL 瓷坩埚中,于 650℃ 灼烧 2 h,冷却后转移至 250 mL 聚四氟乙烯杯(PTFE)中,加入 10 mL 盐酸,低温加热 10 min 后,加入 50 mL 王水、10 mL 氢氟酸,盖上表面皿,在电热板上低温微沸约 2 h,揭开表面皿,高温加热至白烟散尽,蒸至小体积。取下冷却至室温,用中速滤纸将溶液过滤于锥形瓶中,分别用 5% 稀盐酸

和水洗涤 3 次,溶液总体积控制在 100 mL 左右。之后进行样品溶液的吸附富集和灰化提取步骤,具体过程与标准曲线相同。

2 结果与讨论

2.1 消解体系的选择

在样品消解的过程中,不同体系的选择对测定结果的影响很大,铜精矿是比较复杂的地质矿产品,为了使样品消解彻底,氢氟酸是必须使用的试剂。本试验选择了①盐酸+王水+氢氟酸、②王水+氢氟酸、③氢氟酸+盐酸+硝酸+高氯酸三种消解体系。消解后发现:第①种方法样品中 Pt、Pd 溶解充分,且干扰元素 Zr、Mo 的溶出率较低,标准物质中 Pt、Pd 的测定值与标准值吻合。第②种溶矿方式与第①种类似,但没有使用盐酸,使得样品不如第①种方式溶解充分,标准物质中 Pt、Pd 的测定值与标准值误差较大。第③种方式溶矿,干扰元素 Zr 的溶出含量较高,造成待测元素的重现性不好,测定误差较大。

2.2 吸附剂的选择

铜精矿产品中的铂、钯元素在盐酸介质中形成 [PtCl₆]²⁻ 和 [PdCl₄]²⁻ 络合阴离子,本文分别采用 D₂₉₀交换树脂、活性炭、D₂₉₀交换树脂+活性炭吸附剂进行试验。将 3 种吸附剂组合分别按照 1.3 节的方法装入吸附柱,将标准样品溶液分别通过上述吸附柱,灰化后用 ICP-MS 测定 Pt、Pd 元素含量。结果表明:活性炭吸附、树脂+活性炭吸附的空白值较高,结果相对较差;D₂₉₀阴离子交换树脂分离富集铂、钯,空白值控制得相对较好;在痕量测定范围内,对低含量的标准样品(GBW 07089、GBW 07290),单独采用 D₂₉₀交换树脂吸附能够达到较好的结果;对中等含量的标准样品(GBW 07291、GBW 07292),采用 D₂₉₀交换树脂+活性炭富集效果较好;而对于相对中高含量的标准样品(GBW 07194、GBW 07195),采用活性炭吸附结果较为理想。

考虑铜精矿中 Pt、Pd 的含量一般都在 ng/g 级别,因此标准样品 GBW 07291 和 GBW 07292 的准确度更有代表性。综合比较不同分离富集方式对测定结果的影响,发现采用 D₂₉₀阴离子交换树脂+活性炭静态吸附富集可达到最佳效果。

2.3 谱线干扰及测量同位素的选择

ICP-MS 中最严重的干扰是谱线干扰,包括多原子离子干扰、氧化物、氢化物、双电荷干扰、同质异位素干扰。消除这些干扰可采用数学校正方程、高

分辨率质谱技术等。此外,基体干扰也是常见的干扰,消除基体干扰的经典方法是采用内标元素校正。本研究选取 2 ng/mL 的⁸⁹Y、¹¹⁵In、²⁰⁹Pb 作为内标元素,使用碰撞反应池,通过高纯氦碰撞将同质异位素分离,达到了降低干扰的作用;同时选择盐酸+王水+氢氟酸消解体系和优化仪器的工作参数也大大避免了多原子离子干扰。综合考虑各元素同位素丰度和常见干扰,选择¹⁰⁵Pd 和¹⁹⁵Pt 作为测量同位素。

2.4 标准曲线线性方程及方法检出限

按 1.4 节所述方法制备空白溶液,平行连续测定 11 次,其平均值的 3 倍标准偏差对应的浓度值即为各元素的检出限。标准曲线的线性方程、相关系数及检出限见表 2。

表 2 标准曲线线性方程、相关系数及方法检出限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients and the detection limits of method

元素	线性方程	相关系数	检出限/ (ng · g ⁻¹)
Pt	$y = 9.06 \times 10^{-3}x + 4.628 \times 10^{-4}$	1.0000	0.126
Pd	$y = 6.397 \times 10^{-3}x + 2.95 \times 10^{-5}$	0.9999	0.105

2.5 方法准确度和精密度

按 1.5 节样品处理方法对铂族元素标准物质 GBW 07292 独立处理并测定 6 次,验证方法准确度与精密度。由表 3 结果可见,标准样品的测定结果与标准值基本吻合,精密度(RSD)小于 4%。

表 3 方法准确度和精密度

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

元素	$w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		相对误差 RE/%	精密度 RSD/%
	标准值	6 次测定平均值		
Pt	20.0	21.2	0.72	3.57
Pd	11.3	11.9	0.46	3.89

2.6 加标回收率及方法比对

用本方法对铂族元素标准物质 GBW 07292 进行加标回收试验,测定并计算 Pt、Pd 加标回收率,由表 4 结果可知,Pt、Pd 的加标回收率分别为 92.0% 和 96.0%。

随机抽取 5 个铜精矿样品,按本方法和铈镍试金-ICP-MS 法分别测定 3 次($n=3$),表 5 的数据表明,应用两种方法 Pt、Pd 的测定值接近,表明本方法准确、可靠。

表 4 分析标准物质 GBW 07292 中 Pt、Pd 的加标回收率

Table 4 The spiked recovery for the determination of Pt and Pd in GBW 07292

元素	$w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$			回收率/%
	本底值	加标量	测定值	
Pt	20.0	10.0	29.2	92.0
Pd	11.3	10.0	20.9	96.0

表 5 本法与铈镍试金-ICPMS 方法的比较

Table 5 Analytical results of Pt and Pd in copper concentrate samples by two different methods

样品 编号	$w(\text{Pt}) / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		$w(\text{Pd}) / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	
	本方法	铈镍试金-ICPMS 法	本方法	铈镍试金-ICPMS 法
1	2.3	2.0	5.7	5.3
2	3.7	3.3	2.4	2.4
3	10.6	11.2	8.9	9.3
4	0.9	1.1	1.8	1.7
5	8.4	8.1	15.7	16.1

3 结语

本文建立了利用 D₂₉₀ 阴离子树脂-活性炭-ICP-MS 测定铜精矿样品中痕量铂、钯的分析方法,确定了样品消解、最佳吸附剂和各元素的分析谱线等优化条件。对矿石样品进行高温灼烧除去碳、硫,采用盐酸+王水+氢氟酸的消解体系,能够最大限度地减少样品中其他金属离子对待测元素的影响,采用内标元素和高纯氦的碰撞反应可有效地减少基体效应和同质异位素干扰。相比于铈镍试金法,该方法的样品前处理简单,铂、钯的富集效果明显,测定检出限低,也可用于其他矿石样品中痕量元素的富集与分析。

4 参考文献

- [1] 吴良士,白鸽. 矿物原料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2007: 124-125.
- [2] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社,2006: 68-69.
- [3] 曾妙先. 火试金法在贵金属元素分析中的应用[J]. 黄金,2003,24(5): 48-50.
- [4] 陈真龙,刘扬中,郑化桂. CL-N₂₆₃ 萃淋树脂分离金与铂、钯的研究[J]. 冶金分析,1998,18(5): 5-7.
- [5] 任曼,邓海琳,龚国洪. 分离富集金、铂、钯的碲共沉淀物研究[J]. 冶金分析,2005,25(3): 13-15.
- [6] 付建舜. 三辛胺液膜对金、铂、钯的分离富集[J]. 分析科学学报,1995,11(4): 149-151.
- [7] 杨仲平,靳晓珠,黄华鸾. 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].

- 分析试验室,2006,25(9): 99-102.
- [8] 王玉林. 硫基棉富集-分光光度法测定铂[J]. 岩矿测试,2009,28(4): 391-393.
- [9] Simanova S A, Shukarev A V, Lysenko A A. Adsorption of palladium, platinum and gold chloride complexes by carbon fibers with various structures [J]. *Fiber Chemistry*, 2008,4: 61-69.
- [10] 王昊云,钱沙华,莫少波. 交联壳聚糖在痕量金预富集、分离中的应用研究[J]. 分析化学,2005,33(2): 198-200.
- [11] 甘树才,来雅文. DT-1016型阴离子交换树脂分离富集金铂钯[J]. 岩矿测试,2002,21(2): 113-116.
- [12] 熊文明,周方钦,舒永红. 纳米氧化铝负载双硫脲分离富集-原子吸收法测定地质样品中的金、铂、钯的研究[J]. 分析测试学报,2006,25(5): 575-581.
- [13] Cantarero A. Determination of platinum by graphite furnace atomic absorption spectrometry in foods and beverages using an automated on-line separation-pre-concentration system [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 17: 365-368.
- [14] 刘名扬,高健夫,李俊峰. 流动注射化学发光法分析 Au、Ag、Pt、Pd 的进展[J]. 贵金属,2005,26(2): 46-48.
- [15] 黄华鸾. 高灵敏度化学光谱法测定金、铂和钯[J]. 光谱实验室,2002,19(4): 516-518.
- [16] 孙中华,毛英,王卫国. 小试金富集 ICP-AES 法同时测定试样中的铂、钯、金[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(2): 233-235.
- [17] Elisa K S, Jorge E S S, Jacinta E. Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13: 941-944.
- [18] 李丹,王锴,李彪. 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金铂钯[J]. 冶金分析,2011,31(4): 14-19.
- [19] 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.

Determination of Pt and Pd in Copper Concentrate Ores by ICP-MS Using D₂₉₀ Anion Exchange Resin and Activated Charcoal for Concentration

HU De-xin¹, GU Song-hai^{1*}, REN Hai², MA De-qi¹, YANG Li-fei¹, SU Ming-yue¹

(1. Minerals and Metallic Materials Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300456, China)

2. Tianjin Inspection and Test Development Service Co., LTD, Tianjin 300457, China)

Abstract: Determination of trace elements in minerals usually requires pre-concentration and separation with many spectral line interferences during measurement. The concentrate ores were calcined at high temperature to remove the C and S. The calcinates were then digested by using the HCl-aqua regia-HF acids system. The D₂₉₀ anion exchange resin and activated charcoal procedures were conducted to enrich Pt and Pd. The contents of Pt and Pd were obtained by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) with internal standard elements of Y, In and Bi and measured isotopes of ¹⁰⁵Pd and ¹⁹⁵Pt. The absorption property and separation conditions of D₂₉₀ anion exchange resin to trace Pt and Pd in copper concentrate ores were studied. The enrichment effects of Pt and Pd were above 90%, the recoveries were 92.0% and 96.0%, and the relative standard deviations (RSD, n=6) were smaller than 4%. The detection limits of the method were 0.126 ng/g and 0.105 ng/g for Pt and Pd. The presented method mostly reduced the interferences from other ions to the target elements of Pt and Pd. Moreover, the collision reaction between the internal standard elements and high purity Ar effectively reduced the matrix effect and isobaric interference. Five random geological samples were analyzed by this method in comparison with the method of NiS fire assay ICP-MS and the established method had the advantages of simple pretreatment and high enrichment of Pt and Pd with lower detection limits.

Key words: copper concentrate ores; platinum; palladium; D₂₉₀ anion exchange resin; activated charcoal; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry