

铂钯富矿中铂钯分析方法研究

邵从和

(安徽省铜陵有色设计研究院)

摘要:铂钯富矿经二次试金可与贱金属分离,使铂钯富集完全。将富集铂钯的合粒经混酸溶解,加入 TBP-CHCl₃ 混合溶剂萃取,合并水相并定容后,分取并分别测定 Pb,滴定 Pd、Pb 含量和 Pt、Pd、Pb 含量,计算出 Pt、Pd 的含量。该方法铂检测范围为 5~30mg,钯检测范围为 4~30mg;铂的相对标准偏差为 2.44%~2.94%,钯的相对标准偏差为 2.45%~2.55%。

关键词:铂;钯;铅试金富集;萃取

中图分类号:O655.2

文献标识码:B

文章编号:1001-1277(2004)04-0045-04

1 引言

铂钯的测定常采用预富集—原子吸收分光光度法。该方法简单、快速^[1],但对于铂钯含量高达几十毫克的试样来说,由于原子吸收法测定铂的灵敏度低,测定钯时稀释倍数过大,因此误差较大。笔者采用铅试金富集,Na₂EDTA 容量法滴定。该方法具有富集效果好,可与大量贱金属分离,干扰元素少,准确度和精密度较高的特点。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

KSY-12-16S 型试金电炉。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH=5.5,称取 201g 结晶乙酸溶解于水中,加入 15ml 冰乙酸,用水稀释至 1L 容量瓶中。

乙酸锌溶液:称取 10g 乙酸锌溶解于 5L 水中,加入 1.5ml 冰乙酸,摇匀,备用。

铂标准溶液:称取 0.100 0g 光谱纯铂丝于 100ml 烧杯中,加入 40ml 王水,加热至完全溶解后,加入 0.1g 氯化钠,低温蒸至近干,加入 3ml 盐酸蒸至近干,重复 3 次,再加入 10ml 盐酸,转入 100ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液为 $\rho(\text{Pt}) = 1\text{mg/ml}$ 。

钯标准溶液:钯粉配制成 $\rho(\text{Pd}) = 1\text{mg/ml}$ 贮备液。配制方法同铂标准溶液的配制方法。

Na₂EDTA 标准溶液:称取 18.6g Na₂EDTA 溶解于 5L 水中。

铂标准溶液的标定:吸取 10ml 铂标准溶液于 100ml 锥形瓶中,加入 25ml Na₂EDTA,用水稀释至 80ml 左右,调节 pH3~4,煮沸 40min;冷却后,加入

25ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加入二甲酚橙 5~6 滴,以乙酸锌反滴定,溶液由黄变红,即为终点。

$$T = m / (V_1 - V_2 K) \quad (1)$$

式中: T ——与 1.00ml Na₂EDTA 标准溶液相当的铂的质量(g);

m ——铂质量(g);

V_1 ——加入 Na₂EDTA 标准溶液的体积(ml);

V_2 ——滴定时消耗乙酸锌的体积(ml);

K ——1.00ml 乙酸锌溶液换算成 Na₂EDTA 标准溶液体积的系数。

钯标准溶液的标定:参见铂标准溶液的标定。

K 值测定:准确吸取 25.00ml Na₂EDTA 标准溶液于锥形瓶中,加热煮沸 40min,冷却后加入 20~25ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加入二甲酚橙 5~6 滴,以乙酸锌反滴定,溶液由黄变红,即为终点。

二甲酚橙: $w = 0.1\%$

TBP-CHCl₃:磷酸三丁酯与三氯甲烷按 1+1 体积混合。

2.2 实验方法

2.2.1 配料

熔剂配料参见表 1。

表 1 配料所需熔剂用量

碳酸钠	结晶硼砂	二氧化硅	氧化铅	硝酸银
m/g	m/g	m/g	m/g	m/mg
40	20	15	150	100

如果试样呈还原性,加入硝酸钾用量为:(试样量×试样的还原力-30)/4。如果试样呈氧化性,加入淀粉用量为:(30-试样量×试样的还原力)/12。

收稿日期:2003-10-15

作者简介:邵从和(1963-),男,工程师,主要从事有色金属原料、中间产品、成品的分析检测工作;安徽省铜陵市爱国路 8 号,安徽省铜陵有色设计研究院,244000

2.2.2 试 金

将 5g 试样及上述配料置于粘土坩埚中,搅拌均匀,覆盖约 10mm 厚的氯化钠。将坩埚放入预先升温至 850℃~1 000℃的试金电炉中,关闭炉门,在 60min 内升温至 1 100℃,保持温度 5min,出炉。小心将熔融体倒入已烘干并涂有薄层机油的铁模中;冷却后,将铅扣与熔渣分离;铅扣保持在 30~45g 左右,熔渣保留用作二次回收。将铅扣放入灰皿中灰吹,当合粒出现闪光点,将灰皿移出炉门;冷却,取出合粒,刷净并锤薄。熔渣、灰皿粉碎,按碳酸钠(50g)、结晶硼砂(10g)、氧化铅(40g)、二氧化硅(15g)、淀粉(3g)、硝酸银(5mg)配料,进行二次试金。

2.2.3 溶 解

合粒放入 100ml 烧杯中,加入 10ml(1+1)硝酸,盖上表面皿,加热至合粒溶解,加入 25ml 浓盐酸。若出现沉淀包裹合粒,可补加盐酸直至溶解完全为止。吹洗表面皿,加入 0.1g 氯化钠,蒸至近干,加入 10ml 浓盐酸,蒸干,重复 3 次。加入 4ml 浓盐酸、100ml 水,煮沸 15min,避光静置 4h,用致密滤纸过滤,用蒸馏水洗涤沉淀及烧杯 3~5 次,滤液低温蒸至 25ml。

2.2.4 萃 取

滤液移至 60ml 分液漏斗中,加入 10ml TBP-CHCl₃(1+1)混合溶剂,调节酸度为 6mol/L,振荡 1min,静置分层。放出有机相,从上端倒出水相。洗涤有机相 3 次,水相合并,低温蒸至 30ml。

2.2.5 滴 定

萃取后的溶液移入 50ml 容量瓶中,取出 10ml,原子吸收测定铅量。剩下分取两份,各 10ml。一份加入 25ml Na₂EDTA,用 2mol/L NaOH 调节 pH4~5,加入 10ml 缓冲溶液,5~6 滴二甲酚橙溶液,用乙酸锌溶液滴定至溶液突变成红色,计算 Pd、Pb 含量。另一份加入 25ml Na₂EDTA,用 NaOH 调节 pH 至 3~4,加热微沸 30~40min;冷却,加入 25ml 缓冲溶液,5~6 滴二甲酚橙,以乙酸锌溶液滴定至红色,计算 Pt、Pd、Pb 含量。Pt、Pd、Pb 含量差减 Pd、Pb 含量即得 Pt 量。Pd 量由 Pd、Pb 含量差减 Pb 量得到。

3 结果及讨论

3.1 铅试金富集铂钯的配料实验

组合各种试剂配成硅酸度为 0.8,1.0,1.5,2.0 的熔剂对铂钯进行富集实验,结果见表 2、表 3。

由表 2、表 3 可知,配料时应配制成低粘度熔剂,且硅酸度在 0.8~1.5 为宜。由于试样中的大量银可作为灰吹保护剂,可以降低灰吹时铂钯的灰吹损失^[2],因此在熔剂中加入 100mg 硝酸银。实验采用如下配料:Na₂CO₃(40g)、结晶硼砂(20g)、SiO₂(15g)、PbO

(150g)、AgNO₃(100mg)、淀粉(3g)。

表 2 铂一次熔炼的回收(各加入 5.00mg Pt)

硅 酸 度	回收铂量 m/mg	绝对误差 m/mg
2.0(高粘度)	4.646	-0.354
	4.728	-0.272
	4.823	-0.177
2.0(低粘度)	4.803	-0.197
	4.823	-0.177
	4.753	-0.247
1.5(低粘度)	4.850	-0.150
	4.920	-0.080
	4.897	-0.103
1.0(低粘度)	4.893	-0.107
	4.846	-0.154
	4.876	-0.124
0.8(低粘度)	4.964	-0.036
	4.900	-0.100
	4.890	-0.110

表 3 钯一次熔炼的回收(各加入 5.00mg Pd)

硅 酸 度	回收钯量 m/mg	绝对误差 m/mg
2.0(高粘度)	4.556	-0.444
	4.421	-0.579
	4.678	-0.322
2.0(低粘度)	4.864	-0.136
	4.735	-0.265
	4.821	-0.179
1.5(低粘度)	4.856	-0.144
	4.897	-0.103
	4.925	-0.075
1.0(低粘度)	4.884	-0.116
	4.981	-0.019
	4.923	-0.077
0.8(低粘度)	4.944	-0.056
	4.992	-0.008
	5.054	+0.054

3.2 二次试金的回收率实验

二次试金铂钯的回收率实验结果见表 4。由表 4 数据表明,加入灰吹保护剂后,Pt 在熔炼灰吹中的损失率仍达到 1%~3%。因此,必须对熔渣及灰皿进行二次试金。

3.3 干扰物质的影响及消除

铅试金熔炼灰吹中,可分离试样中的大量杂质。灰吹后的合粒中含 Pb、Cu、Au、Ag、Pt、Pd 及其他铂族

金属。

表 4 二次试金铂钯的回收率

样品 编号	加入 Pt m/mg	加入 Pd m/mg	加入 AgNO ₃ m/mg	二次试金回收的 Pt、Pd 量		二次试金回收率	
				Pt m/μg	Pd m/μg	Pt 回收率/%	Pd 回收率/%
1	3.009	5.902	30.0	102.86	36.69	3.42	0.62
2	3.278	6.711	30.0	85.71	54.59	2.61	0.81
3	3.056	6.836	100.0	77.14	25.50	2.52	0.37
4	3.046	6.495	100.0	94.28	20.13	3.10	0.31
5	15.251	14.960	30.0	171.43	37.58	1.12	0.25
6	15.104	15.519	30.0	197.14	51.00	1.31	0.33
7	15.000	14.895	100.0	128.57	31.76	0.86	0.21
8	14.960	15.208	100.0	180.00	32.06	1.20	0.21

3.3.1 Pb 的影响及消除

Pt 与 Pd 的熔点很高。在 865℃ 灰吹,最后灰吹出的合粒中夹杂铅,即使在 1 000℃ 灰吹,铅也无法除尽(详见表 5)。

表 5 合粒中残留铅量

灰吹温度 t/℃	加入 Pt m/mg	加入 Pd m/mg	铅扣 m/g	加入 AgNO ₃ m/mg	合粒中含 铅量 m/μg
865	2.99	5.50	43	15	344
	3.11	6.58	44	15	306
	3.06	6.83	43	150	411
	15.25	15.00	44	45	2 899
1 000	4.00	5.34	45	320	220
	11.10	13.66	37	250	680

Pb 的干扰消除可通过 2-巯基苯并噻唑沉淀铂钯,并过滤与 Pb 分离,但操作繁琐。现采用原子吸收法测定 Pb,差量法减去铅量,方法简单、快速。

3.3.2 Cu 的干扰

试样中铜会以不同程度进入铅扣。当实验以碳酸钠(40g)、氧化铅(150g)、结晶硼砂(20g)、二氧化硅(15g)、淀粉(3g)配料,加入不同量的铜,灰吹后测定合粒中的铜,结果见表 6。

表 6 合粒中铜的测定

加入 Cu m/g	加入 Pt m/mg	加入 Pd m/mg	合粒中铜量 m/μg
1.2	3.10	6.02	10
1.2	3.02	6.10	12
1.7	3.00	6.01	16
1.7	3.04	5.98	20

由表 6 数据可见,测定 3mg 铂、6mg 钯,1.7g 铜产生 +0.3% 的相对误差,因此合粒中残留铜不干扰测定。

3.3.3 Au(Ⅲ)的干扰

Au(Ⅲ)氧化破坏二甲酚橙指示剂,影响滴定终点的观察^[3]。实验中采用 TBP-CHCl₃(1+1)混合溶剂萃取 Au(Ⅲ)与 Pt、Pd 分离。

3.3.4 Ag 的干扰

Ag 与 Na₂EDTA 络合^[4]。实验中 Ag 以 AgCl 形式过滤分离除去。

3.3.5 其他铂族金属

Rh、Ir、Ru、Os 均不溶于王水,在 AgCl 过滤时随 AgCl 一起过滤除去。

3.4 线性范围

Pt 与过量的 Na₂EDTA 在 pH=5 的冷溶液中不发生络合反应;在 pH3~4 时,加热微沸 30~40min,5~30mg Pt 与其消耗的 Na₂EDTA 体积呈线性关系。其线性回归方程为 $y = 0.5604x + 0.0516$ 。其中, x 为铂量(mg), y 为 x mg 铂消耗 Na₂EDTA 的毫升数;相关系数 $r = 0.9969$ 。

在室温、pH4~5 条件下,钯量在 4.0~30.0mg 范围内, Pd 量与其消耗的 Na₂EDTA 体积呈线性关系。其线性回归方程为 $y = 0.9731x - 0.136$ 。其中, x 为钯量(mg), y 为 x mg 钯消耗的 Na₂EDTA 的毫升数;相关系数 $r = 0.9986$ 。

4 样品分析

准确称取铂钯试样 5g 于已配好料的粘土坩埚中,充分搅拌,熔炼,灰吹。以下按实验方法进行,结果见表 7。

表 7 样品分析结果

样 品	标准值 m/mg	铂测定值		钯测定值		相对误差/%		RSD/%	
		m/mg		m/mg		Pt	Pd	Pt	Pd
铂 钯	Pt:12.18	12.81	12.45	10.63	10.90				
矿 样 I	Pd:10.50	12.53	12.36	10.76	10.74	2.94	2.45	1.55	1.03
铂 钯	Pt:20.28	20.90	20.61	20.48	20.87				
矿 样 II	Pd:20.20	20.73	20.86	20.61	20.90	2.44	2.55	0.63	0.98

5 结 语

(1)此方法在铂钯检测范围内测定铂钯可获得较好的准确度与精密度。
(2)干扰元素少,尤其可与大量铜分离。
(3)对于铂钯含量不太高的样品分析,其效果有待于进一步研究。

[参考文献]

[1] 黄树茂,许敬英.原子吸收分光光度法测定贵金属合金中的铂[J].稀有金属,1986,10(5):365~367.
[2] 蔡树型,黄超.贵金属分析[M].北京:冶金工业出版社,1984. 89~90.
[3] 朱利亚.铂族金属滴定分析进展[J].冶金分析,2000,20(4):37~38.
[4] 赵多仲.贵金属分析[M].北京:冶金工业出版社,1997.35~36.

Study on assay method in high grade Pt – Pd ore

Shao Conghe

(Tongling Design and Research Institute of Non-Ferrous Metals , Anhui Province)

Abstract:High grade Pt – Pd ore can be separated from base metals through twice fire assaying, and during the process Pt and Pd can be enriched completely. The enriched Pt – Pd button were dissolved by combined acid, and extracted by TBP – CHCl₃ mixture. Once combined aqueous phase volume determined, separately take samples to detect Pb content, Pd and Pb combination quantity and Pt, Pd and Pb combination quantity by titration, then mathematically work out the individual content of Pt and Pd. The determinable range for Pt and Pd are respectively 5 ~ 30mg and 4 ~ 30mg with RSD 2.44% ~ 2.94% and 2.45% ~ 2.55% .

Keywords:Pt; Pb; enrichment by fire assay with PbO reagent; extraction (编辑:赵玉娥)

(上接第 50 页)

Determination of silver and copper in gold concentrate by atomic absorption spectrometry in the present of ammoniacal medium

Liang Zhiwei, Wang Lixin, Yang Xuemei

(Guoda-Zhaoyuan Gold Smelting Co. , Ltd . Shandong Province)

Abstract:The experiment of determination of silver and copper in gold concentration was made by atomic absorption spectrometry in the present of ammoniacal medium. The results indicate that, after samples being pre-treated with hydrochloric and sulfuric acid, at pH 9 ~ 10 in the present of ammoniacal medium, using potassium dihydrogen phosphate, tartaric acid as masking reagent for removing the interference by co-existence ions, such as Fe, Pb, Zn and etc. ; detection of silver and copper was conducted by atomic absorption spectrometry, and which revealed analysis RSD of Ag 1.33% and Cu 2.30% respectively. The method has characteristics of easy and quick preparing with high accuracy and low cost. Through ore samples verification, the analysis results could satisfy the production requirements at processing plant.

Keywords:ammoniacal medium; atomic absorption spectrometry; silver; copper (编辑:赵玉娥)