

## 共沉淀分离富集-ICP-AES法测定铜灰渣中金、铂、钯

何一芳, 张学彬\*

(宁波市产品质量监督检验研究院, 浙江 宁波 315148)

**摘要:** 建立了碲共沉淀分离富集、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铜灰渣样品中微量元素金、铂、钯的方法。研究了影响测量的各种因素, 确定了最佳测定条件。方法的检出限为: Au 5.6  $\mu\text{g/L}$ 、Pd 8.2  $\mu\text{g/L}$ 、Pt 3.6  $\mu\text{g/L}$ , 回收率 93.2%~102%, 相对标准偏差(RSD)为: 1.21% (Au)~3.45% (Pd), 方法测定结果与火试金法一致。方法准确、简便快速, 易于掌握。

**关键词:** 分析化学; 共沉淀分离; ICP-AES; 铜灰渣; 金; 铂; 钯

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0059-05

### Determination of Gold, Platinum and Palladium in Copper Slag by ICP-AES with Coprecipitation Separation and Enrichment

HE Yifang, ZHANG Xuebin\*

(Ningbo Academy of Product Quality Supervision & Inspection, Ningbo 315148, Zhejiang, China)

**Abstract:** An analysis method for determination of gold, platinum and palladium in copper slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with tellurium co-precipitation separation and enrichment was developed. The factors affecting determination were investigated, and the optimal detection conditions were determined. The detection limits were 5.6 (Au)  $\mu\text{g/L}$ , 8.2 (Pt)  $\mu\text{g/L}$  and 3.6 (Pd)  $\mu\text{g/L}$ , the recovery ratio was 93.2%~102%, the relative standard derivation (RSD) was 1.21% (Au)~3.45% (Pt). The determination results were in good agreement with fire assaying. The method was accurate, simple and fast, and easy to master.

**Key words:** analytical chemistry; co-precipitation separation; ICP-AES; copper slag; gold; platinum; palladium

铜灰渣是在铜熔炼和加工生产过程中产生的重要二次资源, 成分复杂且含量变化大, 其中含有大量可以回收利用的有价金属, 主要有价金属包括Cu(低于35%)、Zn(低于40%)、Fe(低于10%)、Pb(低于10%)、Sn(低于5%)、Ni(低于5%)和微量的金、铂、钯等贵金属元素, 其准确定量分析对于资源节约和循环利用具有十分重要的意义。

目前贵金属元素一般采用火试金法富集测定。而火试金法必须使用专用设备, 且对环境有一定污染<sup>[1-2]</sup>。碲共沉淀法具有回收率高, 分离效果好, 操

作简单的优点, 已经广泛运用于微量或痕量贵金属的分离富集<sup>[3-6]</sup>。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、检出限低、稳定性好、干扰少、工作曲线线性范围宽、分析速度快、可实现多元素同时或顺序测定等优点<sup>[7-10]</sup>, 为此, 本试验采用碲共沉淀分离富集铜灰渣样品中金、铂、钯, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定其含量。此法准确, 简便快速, 易于掌握, 测定结果与火试金法一致。

收稿日期: 2013-07-11

第一作者: 何一芳, 女, 工程师, 研究方向: 金属材料化学分析测试和研究。E-mail: heyf717@163.com

\*通讯作者: 张学彬, 男, 工程师, 研究方向: 金属材料检验及失效分析。E-mail: xuebinzhang2004@126.com

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与设备

使用美国 Thermo Fisher 公司的 IRIS Intrepid IIS 型 ICP-AES 仪。

主要参数：中阶梯光栅+石英棱镜的二维交叉色散系统，焦距 381 mm，狭缝 50×100 μm，Ar 驱气光室，波长范围 165~1050 nm，光谱级次 189~34，分辨率 0.005 nm (200 nm 处)，R.F 发生器频率 27.12 MHz，频率稳定性优于 0.01%。

### 1.2 试剂和溶液

#### 1.2.1 试剂

浓 HNO<sub>3</sub>、HCl、SnCl<sub>2</sub> 均为优级纯；Au、Pt、Pd、Te 单质为光谱纯，上海市化学试剂公司；Au、Pd、Pt 标准储备液，北京纳克仪器有限公司，其浓度均为 1 mg/mL；试验用水为蒸馏水。

#### 1.2.2 碲溶液(1 mg/mL)

准确称取 0.5000 g 纯碲(99.99%)溶于 20 mL 热王水中，蒸发至近干后，再加入 10 mL 浓盐酸溶解残渣，蒸发至近干，重复 3 次，最后用 3 mol/L 盐酸溶解并定容至 500 mL。

#### 1.2.3 氯化亚锡溶液(200 g/L)

准确称取 8.000 g 氯化亚锡(优级纯)于 120 mL 烧杯中，用 6 mL 浓盐酸加热溶解，并用蒸馏水稀释至 40 mL，用时现配。

#### 1.2.4 标准工作曲线溶液

将 Au、Pt、Pd 标准储备液用 20%(V/V) 的王水介质逐级稀释并加入碲基体溶液，配制浓度见表 1。

表 1 混合标准溶液的组成 (μg/mL)  
Tab.1 Composition of the standard solution (μg/mL)

编号	Au	Pt	Pd	Te
1	0	0	0	
2	0.5	0.5	0.5	
3	1	1	1	200
4	5	5	5	
5	10	10	10	

### 1.3 试验方法

样品经粉碎机磨碎，经 200 目筛孔过筛。准确称取 10.000 g 样品于 500 mL 烧杯中，加入 100 mL 王水，加热至样品溶解完全，取下冷却至室温，过滤，用去离子水清洗残渣 3~5 次，弃去滤渣，保留滤液。将滤液置于电炉上低温蒸至小体积，再放入水浴锅中蒸干，用滴管加入 5 mL HCl 再蒸干，重复 3 次后，

用 150 mL HCl 溶液(4 mol/L)溶解盐类并加热至溶液沸腾，加入 3 mL 碲溶液(1 mg/mL)，再次加热至沸腾，逐滴加入 SnCl<sub>2</sub> 溶液至出现黑色沉淀并过量 5 mL，待黑色沉淀凝聚后，补加 2 mL 碲溶液(1 mg/mL)并微沸保温 25 min。冷却后用致密滤纸过滤，用 HCl 溶液(4 mol/L)清洗沉淀 5~6 次，将沉淀用 5 mL 热王水溶解至原烧杯，冷却后移入 25 mL 容量瓶中，用去离子水定容并混匀。在选定的最佳工作条件下用 ICP-AES 法测定金、铂、钯的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ICP-AES 测试工作条件

#### 2.1.1 仪器最佳工作条件

通过实验分析得到 ICP-AES 测定金、铂和钯的最佳工作条件，见表 2。

表 2 ICP-AES 仪最佳测试工作条件

Tab.2 Determination parameters of ICP-AES

R.F 功率/W	雾化气/psi	辅助气/(L/min)	冷却气/(L/min)
1150	26	1.0	15
泵速/(rpm/mL/min)	观察方式	观察高度/mm	
100/1.8/1	垂直观察	10	

#### 2.1.2 分析谱线的选择

根据仪器数据库的分析谱线信息，优先选择灵敏度较高无干扰的分析谱线，经过试验本文选择分析谱线为 Au 2082 nm、Pd 3068 nm、Pt 2144 nm。

### 2.2 酸度选择

酸度是影响沉淀分离的重要因素。分别取金、铂、钯各 10 μg，在不同的 HCl 介质浓度下，控制溶液体积约 150 mL，加入 1 mg/mL 的碲溶液 5 mL，按实验方法进行共沉淀分离后的回收率试验，结果见图 1。

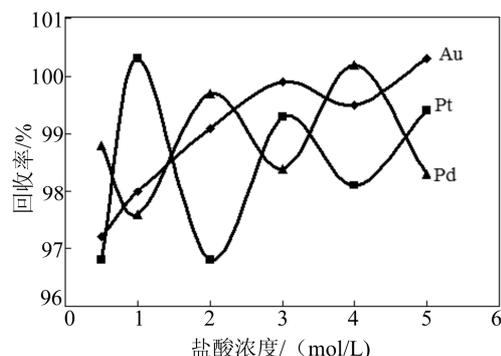


图 1 酸度对共沉淀的影响

Fig.1 Effect of the acidity on co-precipitation

图1结果表明: 在0.5~5 mol/L的HCl介质中, 金、铂、钯回收率在96.8%~100.3%之间, 本文选择4 mol/L HCl介质作为共沉淀酸度。

### 2.3 碲用量选择

为了保证加入的碲与溶液中 Au、Pt、Pd 定量共沉淀而与杂质元素分离, 分别取 Au、Pt、Pd 各 2.5  $\mu\text{g}$  和 200  $\mu\text{g}$ , 在体积约为 150 mL 的 4 mol/L HCl 介质中加入不同量的碲, 按实验方法进行共沉淀分离后的回收率试验, 结果见表 3、4。

表3 碲用量对共沉淀的影响(金、铂、钯各 2.5  $\mu\text{g}$ )

Tab.3 Effect of the amount of Te on co-precipitation (Au, Pd and Pt were 2.5  $\mu\text{g}$ , respectively)

碲用量 /mg	回收率/%		
	Au	Pt	Pd
1	104.1	96.3	92.7
2	102.4	93.5	93.6
3	93.8	94.3	103.2
4	97.5	104.3	94.9
5	95.9	96.4	101.4

表4 碲用量对共沉淀的影响(金、铂、钯各 200  $\mu\text{g}$ )

Tab.4 Effect of the amount of Te on co-precipitation (Au, Pd and Pt were 200  $\mu\text{g}$ , respectively)

碲用量 /mg	回收率/%		
	Au	Pt	Pd
1	95.1	97.2	97.6
2	98.7	100.3	99.6
3	100.1	96.2	95.5
4	99.6	97.2	98.1
5	98.4	96.9	96.7

从表3、4可以看出: 对2.5和200  $\mu\text{g}$ 的Au、Pt、Pd, 加入1~5 mg碲均能沉淀完全, 回收率为92.7%~104.3%。考虑到铜灰渣中金、铂、钯成分复杂且含量变化较大, 实验时选用5 mg碲作为共沉淀剂。

### 2.4 杂质元素对共沉淀的影响

铜灰渣样品组成成分比较复杂且含量变化大, 故应考虑共存元素对金、铂、钯共沉淀的影响。在体积约为 150 mL 的 HCl 介质(4 mol/L)中加入 10  $\mu\text{g}$  的 Au、Pt、Pd 和不同量的共存元素, 按实验方法进行共沉淀分离后的回收率试验, 结果见表 5。表 5 结果表明, 共存元素  $\text{Cu} \leq 40 \text{ mg/mL}$ 、 $\text{Zn} \leq 40 \text{ mg/mL}$ 、 $\text{Fe} \leq 10 \text{ mg/mL}$ 、 $\text{Pb} \leq 10 \text{ mg/mL}$ 、 $\text{Ni} \leq 10 \text{ mg/mL}$  时, 对 Au、Pt、Pd 的定量沉淀无影响。

表5 共存元素对共沉淀的影响(金、铂、钯各加入量各 10  $\mu\text{g}$ )

Tab.5 Effect of impurities on co-precipitation (addition amount of Au, Pt, Pd was 10  $\mu\text{g}$ )

加入元素 浓度/(mg/mL)	测定元素	测得量 /( $\mu\text{g}$ )	回收率 /%
无	Au	9.85	98.5
	Pt	9.78	97.8
	Pd	10.02	100.2
Cu 20, Zn 20, Fe 10, Pb 10, Ni 10	Au	9.66	96.6
	Pt	9.58	95.8
	Pd	9.92	99.2
Cu40, Zn15, Fe10, Pb10, Ni 10	Au	10.16	101.6
	Pt	9.80	98.0
	Pd	9.68	96.8
Cu15, Zn40, Fe10, Pb10, Ni 10	Au	10.28	102.8
	Pt	9.72	97.2
	Pd	9.60	96.0

### 2.5 硝酸对共沉淀的影响

为了使样品分解完全, 本文采取用王水分解试样, 硝酸的存在会影响碲对金、铂、钯的定量共沉淀。在 150 mL 的 HCl 介质(4 mol/L)中, 加入金、铂、钯各 10  $\mu\text{g}$ , 再加入不同量的硝酸, 按实验方法进行共沉淀分离回收率试验, 结果见表 6。

表6 硝酸用量对共沉淀的影响

Tab.6 Effect of nitric acid amount on coprecipitation

硝酸加入量 /mL	回收率/%		
	Au	Pt	Pd
0	101.7	99.4	98.2
0.5	98.1	97.2	94.5
1	24.6	23.4	22.0
5	0.48	0.28	0.14

表6结果表明: 当硝酸量 $>0.5 \text{ mL}$ 时, 金、铂、钯的回收率迅速下降。为了消除硝酸的影响, 采取多次加入浓盐酸反复蒸至近干, 除尽硝酸。

### 2.6 方法检出限

在仪器最佳条件下, 采用低含量的标准系列对空白样品进行 11 次按实验方法共沉淀并计算金、铂、钯的量, 计算其标准偏差, 按 3 倍标准偏差计算, 方法的检出限分别为 Au 0.0050  $\mu\text{g/mL}$ 、Pt 0.0036  $\mu\text{g/mL}$ 、Pd 0.0082  $\mu\text{g/mL}$ 。

## 2.7 方法的精密度

对铜灰渣样品平行测定 8 次, 计算各元素的相对标准偏差, 见表 7。由表 7 可知, 本法测定金、钯和铂的相对标准偏差分布为 1.21%、3.45% 和 3.38%, 均满足测试要求。

表 7 方法的精密度试验

元素	测定值	平均值	RSD/%
Au	4.81, 4.86, 4.83, 4.82,	4.83	1.21
	4.74, 4.83, 4.95, 4.82		
Pt	0.25, 0.27, 0.27, 0.26,	0.26	3.38
	0.27, 0.27, 0.26, 0.25		
Pd	1.54, 1.41, 1.51, 1.47,	1.47	3.45
	1.42, 1.52, 1.45, 1.42		

## 2.8 加标回收实验

取 2 份不同铜灰渣样品各 10 g, 每份样品中加入不同量的金、铂、钯, 按实验方法进行测定其回收率, 结果列于表 8。表 8 结果表明, 5~100  $\mu\text{g}$  金、铂、钯回收率均在 93.2%~102% 之间。

表 8 加标回收率

样品编号	元素	加标前 含量/ $\mu\text{g}$	加标量 / $\mu\text{g}$	加标后 测定值/ $\mu\text{g}$	回收率 /%
1#	Au	48.8	50	97.5	97.4
	Pt	2.6	2.5	4.93	93.2
	Pd	14.9	15	30.2	102.0
2#	Au	23.5	20	43.10	98.0
	Pt	6.7	5	11.50	96.0
	Pd	12.4	10	21.90	95.0

## 2.9 方法比对实验

把火试金法测定 2 份铜灰渣中金、铂、钯的含量结果与本法测定结果作比对, 结果见表 9。

表 9 方法对比试验

元素	Au/(g/t)	Pt/(g/t)	Pd/(g/t)	
1#	本法	4.88	0.20	1.49
	火试金法	4.95	0.25	1.42
2#	本法	2.35	0.67	1.24
	火试金法	2.21	0.71	1.30

由表 9 数据可见, 本法测定结果与火试金法吻合, 说明方法准确、可靠。

## 3 结论

通过实验, 建立了采用碲共沉淀分离富集铜灰渣样品中 Au、Pt、Pd, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铜灰渣中 Au、Pt、Pd 的分析方法, 该方法检出限低, 准确度和精密度好, 操作简便, 能够满足铜灰渣中微量(0.25~20 g/t)Au、Pt、Pd 的测定。

## 参考文献:

- [1] 赵正, 漆亮, 黄智龙, 等. 地质样品中铂族元素的分析测定方法[J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 181-193.
  - [2] 陈兰, 周志平. 活性炭和硫脲分离富集粗铜中金钯[J]. 冶金分析, 2009, 29(6): 54-56.
  - [3] 李斯江, 彭桃青. 碲金共沉淀分离富集—火焰原子吸收法测定铜精矿和铁矿石中金[J]. 地质实验室, 1996, 12(5): 257-258.
  - [4] 化学分离富集方法及应用编委会. 化学分离富集方法及应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997.
  - [5] 任曼, 邓海琳, 漆亮. 贵金属多元素分析进展[J]. 地质地球化学, 2003, 31(3): 80-87.
  - [6] Michel Gros, Jean-Pierre Lorand, Ambre Luguët. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation: the NiS dissolution step revisited[J]. Chemical Geology, 2002, 185(3/4): 179-190.
  - [7] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
  - [8] 吴显欣, 陈天裕, 王安宝. 端视等离子体原子发射光谱仪的性能评价[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(5): 305-307.
- Wu X, Chen T, Wang A. Appraisal of performances of the

axial-view ICP-atomic emission spectrometer as compared with the side-view ICP-atomic emission spectrometer[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2004, 40(5): 305-307.

光谱法测定铜-镍-砷高合金渣中铜镍砷[J]. 冶金分析, 2007, 27(9): 67-69.

[9] 徐秋心. 实用发射光谱分析[M]. 成都: 四川科技出版社, 1993.

Liang R, Yang G, Yang J. Determination of copper, nickel, arsenic in copper-nickel- arsenic high alloy slay by inductively coupled plasma- atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(9): 67-69.

[10] 梁荣选, 杨桂珍, 杨建男. 电感耦合等离子体原子发射

\*\*\*\*\*

### 欢迎订阅《贵金属》

致读者：

《贵金属》季刊为贵金属编辑部自办发行，现有部分过刊存留，欢迎广大读者订阅。  
现刊订阅和过刊价格如下：

年份	单价/(元/本)	全年(4期)价/(元/卷)	购买卷(期)详情	数量/卷	小 计
现刊订阅	15.00	60.00			
2010-	15.00	60.00	~		
1980~2009	25.00	100.00	~		
增刊	200.00				
总计					

说明：

(1) 上述价格已经包括普通邮政印刷品邮寄费用。如读者接受普通邮寄，不需另付邮资；如读者需采用快递等其他邮寄方式，需另外支付邮寄费。

(2) 1980~1985 年期刊少数过刊已无存货，以单本 25 元计价。

(3) 增刊约每 2 年出版期，为历年学术会议论文集，存货较少。

(4) 开具“昆明贵金属研究所”发票。

(5) 汇款账户信息：

① 电汇和银行转账

户 名：昆明贵金属研究所

开户行：工行云南省分行营业部

帐 号：2502 0103 0902 0106 938

② 邮政汇款

650106

昆明市高新技术开发区科技路 988 号

昆明贵金属研究所 《贵金属》编辑部

详细联系方式见《贵金属》网站：<http://www.j-preciousmetals.com> ——“联系我们”栏目。

欢迎来电(0871-68328632)、来函(bjba@ipm.com.cn)垂询。

贵金属编辑部