

铂的检测技术研究进展

肖红新, 庄艾春

(广东省工业分析检测中心, 广州 510651)

摘 要: 铂矿中铂的含量处于超痕量水平, 受检测限、空白值、杂质干扰及基体效应等因素影响, 铂的常规检测困难。近年来, 随着检测技术进步及检测设备的更新, 铂的检测方法也随着发展变化。归纳了近年来铂的检测技术研究进展, 分别对样品分布、分离与富集、样品分解及检测技术进行阐述, 并对铂的检测技术的发展进行展望。

关键词: 分析化学; 铂; 检测技术; 研究进展

中图分类号: O655 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0174-05

The Research Progress of Detection Technology of Platinum

XIAO Hongxin, ZHUANG Aichun

(Guangdong Industrial Analysis Testing Center, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Platinum in the ores belong to ultra trace level. Affected by the detection limit, the blank value, impurity interference and matrix effect factors, conventional detection of platinum is very difficult. In recent years, along with detection technology advancement and detection equipment updating, detection methods of platinum developed. The research progress of detection technology of platinum, respectively expounds distribution, separation and enrichment, decomposition and detection technology of sample were summarized. The development of detecting technology of platinum was prospected.

Key words: analytical chemistry; platinum; detection technology; research progress

铂具有独特的物理性能及化学性质, 广泛用于科研及生产领域。纯铂具有良好的高温抗氧化性和化学稳定性, 易加工成形, 铂合金常用于首饰与催化网, 铂化合物应用于化工、制药、炼油、汽车尾气净化等领域。

铂族金属在地壳中含量处于超痕量水平, 常规检测较为困难。我国铂矿资源比较贫乏, 二次资源回收成为铂的主要来源。铂的测定对铂的回收、贸易及利用具有重要意义。本文对最近几年铂的检测技术研究进行综评, 并对铂的检测技术的发展进行展望。

1 样品分布

铂的样品最初集中铂原矿^[1]、精矿^[2]。随着铂的广泛应用, 含铂的样品扩展至各种的铂合金^[3]、

铂化合物^[4]、含铂催化剂^[5]、含铂医药^[6]、血清及组织^[7]、含铂溶液^[8]及各种二次资源^[9]等。这些样品对铂提出了新的要求。

2 样品分离与富集

地质样品中铂含量很低, 属于超痕量水平, 赋存状态存在含量不均匀、元素偏析现象, 为了测定结果更具有代表性, 需要称取大量样品富集其中微量铂, 这样可以提高检测信号, 降低检测限, 同时通过分离消除背景干扰、元素干扰、基体效应, 分离富集方法主要分为火法与湿法: 火法有铅试金、铋试金、铈试金、锡试金; 湿法有沉淀、吸附、离子交换、共沉淀、萃取、浮选及流动注射等分离富集技术。铂的分离富集研究代表文献如表 1 所列。

收稿日期: 2017-07-02

基金项目: 广东省科学院项目(2016GDASPT-0201, 2016GDASPT-0316)。

第一作者: 肖红新, 男, 正高级工程师, 研究方向: 冶金分析。e-mail: xiaohx168@163.com

表 1 铂的分离富集方法

Tab.1 Separation enrichment method of platinum

类别	分离富集方法	应用对象	检测方法	文献
干法	铅试金	阳极泥	ICP-AES	10
	锡试金	地质样品	ICP-MS	11
	铋试金	贫铂矿石	ICP-MS	12
	硫镍试金法	汽车催化剂	ICP-MS	13
	铋锑试金	铜镍矿	ICP-AES	14
湿法	阳离子交换树脂	岩矿	石墨炉原子吸收法	15
	阴离子交换树脂	地质样品	ICP-MS	16
	真空蒸馏	废电路板贵金属冶金余物料	ICP-AES	17
	碱熔-碲共沉淀	石油化工废催化剂不溶渣	ICP-AES	18
	改性木质素	铜精矿	ICP-AES	19
	流动注射在线	地球化学样品	电热原子吸收法	20
	聚氨酯泡塑富集硫脲解脱	地质样品	石墨炉原子吸收法	21
	KI-溴化十六烷基吡啶-水体系浮选	Ni-Pt/Al ₂ O ₃ 催化剂	分光光度法	22
	2-(4-羧基苯偶氮)苯并噻唑固相萃取	催化剂	分光光度法	23
	活性炭	矿石	极谱法	24

3 样品分解

分解样品就是将铂全部转为离子状态存在于被测溶液中。分解样品一般有酸溶与碱熔：酸溶分为单酸、混合酸、酸+氧化剂、酸+络合剂等，对于难溶样品，酸溶过程中采取微波溶样、高压溶样，或者酸溶碱熔相结合分解样品。酸溶具有经济性、便

捷性以及空白值低等优点，被广泛应用于各类样品的分解试验中，对于酸不能分解完全的试样，可采用碱熔分解，碱熔就是通过将熔剂和试样相混，在高温条件下，试样中的铂转变为易溶于水或酸的化合物，但碱熔引进大量溶剂的阳离子和坩埚物质，检测过程中需消除干扰或采取预先分离避免干扰。含铂样品的分解技术研究代表文献表 2 所列。

表 2 样品分解方法

Tab.2 Decomposition method sample

类别	分解技术	检测方法	应用	文献	
酸溶	0.1 g 样品+15 mL 硝酸(1+)	ICP-AES	银合金	25	
	0.3 g 样品+2.5 mL 盐酸+水合肼还原	氯铂酸按重量法	氧化铂	26	
	10 g 样品+30 mL 盐酸+0.25 g 氯酸钾+ 5.0 g 氯化钠+0.5 g 氟化氢铵	分光光度法	地球化学样品	27	
	10 g 样品+80 mL 6 mol/L HCl+5.g KClO ₃	ICP-MS	地球化学勘探样品	28	
	混合酸	0.1 g 样品+10mL 王水	ICP 光谱仪差减法	铂合金	29
	5~30 g 样品+80~100 mL (1+1)王水+ 5~10 mL 氢氟酸	极谱法	矿石	24	
	常压	10 g 样品+10 mL 盐酸，50 mL 王水+ 10 mL 氢氟酸	ICP-MS	铜精矿	30
	0.2 g 样品+4 mL 高氯酸+15 mL 氢氟酸	ICP-AES	基板玻璃	31	
	10~20 g 样品+50 mL 盐酸+10 mL 双氧水	ICP—AES	地质样品	32	

续表 2 (Tab.2 Continued)

类别	分解技术		检测方法	应用	文献
酸溶	高压	10 g 样品+30 mL 盐酸+5.0 mL 双氧水+ 2.0 g 高氯酸钾	ICP-MS	地质样品	33
	微波	0.2 g 样品+5 mL HNO ₃ + 2 mL HF 或 5 mL HCl +2 mL HF 或 5 mL 王水+ 2 mL HF	AAS	硅橡胶催化剂	34
	卡洛斯 管高压	12 g 样品+25 mL HNO ₃ +15 mL HCl	ICP-MS	地质样品	35
碱熔	单碱	0.5 g 样品+4 g 过氧化钠	ICP-AES	废催化剂不溶渣	36
		0.2 g 样品+5 g 锌粉+20 g 锌粒+4 g 过氧化钠	ICP-AES	砂铂矿	37
	混合碱	0.2 g 样品+0.5 g 氢氧化钠+1.5 g 过氧化钠	ICP-MS	硫铁矿单矿物	38
酸溶碱 熔结合	先酸溶， 再碱熔不 溶渣	在微波条件下用酸溶并结合碱熔方法分解 样品，使用 H ₃ BO ₃ 进行络合，减少了酸解 的氟化物残余物,阳离子交换树脂分离富集	ICP-MS	地质样品	39
卤化法	氯化法	样品与 NaCl 充分混合,在氯气气氛下加热 到 550~600℃，铂族元素变为易溶的氯化物	ICP-MS	岩石	40
	氟化法	样品与氟化物(BrF ₃ 和 KBrF ₄)反应，氧化氟 化过程，随后将氟化合物转化为氯化物	ICP-MS	地球化学样品	41

4 检测方法

高含量铂的测定一般采用氯铂酸按重量法，也可以使用滴定法测定，低含量的铂检测方法众多，

主要检测技术有：光度法、电化学法、原子吸收法、中子活化法、发射光谱、电感耦合等离子体与原子发射光谱、质谱联用技术、X 荧光、液相色谱等。铂的检测研究代表文献表 3 所列。

表 3 铂的检测方法

Tab.3 Detection method of platinum

检测方法		测定条件	应用	文献
重量法	氯铂酸铵重量法	水合肼还原	氧化铂	26
容量法	EDTA 返滴定法	加入过量的 EDTA，酸度 pH 值在 5~6， 以二甲酚橙为指示剂，用醋酸锌滴定	酸性镀铂溶液	42
	电位滴定法	Pd、Pt 经 NaHCO ₃ 分离	Pd-Pt 二元合金	43
	D ₆ D ₀ 光度法	真空蒸馏预富集	废电路板贵金属冶金余物料	17
分光光度法	催化动力学光度法	以酸性铬蓝 K 为指示剂，对铂在 稀硫酸介质中催化溴酸钾氧化	合成样品 及含铂催化剂	44
		空气-乙炔	微波消解样品，采用 CuSO ₄ 作干扰抑制剂	34
原子吸收光谱法	电热	流动注射在线同时分离富集	地球化学样品	20
	石墨炉	采用 50%王水封闭溶样，氯化亚锡还原，聚氨 酯泡塑富集，20 g/L 硫脲-20%盐酸溶液解脱	地质样品	21
发射光谱法	等离子体发射光谱法	分析波长：214.424 nm	锡阳极泥	10
	电弧发射光谱法	铅试金富集	岩石及地球化学试样	45
	等离子体质谱法	锡试金富集，以 Lu 为内标元素	地质样品	11
电化学法	催化极谱法	硫酸-氯化铵-六次甲基四胺-硫酸肼体系	矿石	24
	中子活化法	镍梳试金富集	地质样品	46
	X 射线荧光	激发电压为 60 kV、电流为 50 mA，黄铜滤光片	铂钨合金	47

续表 3 (Tab.3 Continued)

检测方法	测定条件	应用	文献
液相色谱法	流动相为 75%甲醇，检测波长 254 nm， 流速 1.0 mL/min，柱温 35℃	人血清	7
化学发光法	在碱性介质中，鲁米诺-5-磺基水杨酸体系流动注射	地球化学样品	48

5 展望

近年来，铂的检测方法很多，灵敏度、选择性不断提高，检测限逐渐降低。在铂的检测研究过程中，应加强对铂的分离富集研究，提高回收率，加强现代先进仪器测定铂的技术开发，发挥仪器的灵敏度高，选择性强，线性好，速度快等优势，朝着快、准、低、自动化的方向不断发展

参考文献：

[1] 刘伟, 刘文, 吴喜龙, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)快速测定砂铂矿中的铂、铑、钌、铈、钡和金含量[J]. 中国无机分析化学, 2013(S1): 7-9.

[2] 孔庆良, 陈力刚, 殷磊. 铂精矿和催化剂生产工艺中贵金属铂的测定研究[J]. 科技与企业, 2011(14): 199-200.

[3] 国家首饰质量监督检验中心. 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第1部分: 铂合金首饰铂含量的测定 采用钌为内标: GB/T 21198.1-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[4] 贵研铂业股份有限公司. 铂化合物分析方法 铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法: YS/T 646-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[5] 贵研铂业股份有限公司, 贵研催化剂有限公司, 中国有色金属工业标准计量质量研究所. 贵金属催化剂化学分析方法 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑量的测定 分光光度法: GB/T 23277-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[6] 放茂良, 李乔丽, 刘琼, 等. 顺铂在玻碳电极上的电化学行为及其测定的研究[J]. 药物分析杂志, 2011(6): 1165-1167.

[7] 韩静, 柳惠斌. UPLC 法测定人血清中的顺铂[J]. 华西药学杂志, 2015(3): 373-375.

[8] 广东省工业技术研究院. 电镀溶液化学分析方法 金量、钯量、铂量、银量的测定: DB44/T 1817-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[9] 陈潮炎, 张侠. 火试金法测定废催化剂中铂、钯含量研究[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(11): 27-29.

[10] 冯振华. 火试金富集-ICP-AES 法测定锡阳极泥中的铂、钯[J]. 中国无机分析化学, 2013(S1): 97-99.

[11] 唐志中, 王君玉. 锡试金分离富集-ICP-MS 法同时测定地质样品中的金铂钯[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 51-54.

[12] 李可及, 赵朝辉. 铋试金-电感耦合等离子体质谱法测定贫铂矿石中痕量金铂钯[J]. 冶金分析, 2013, 33(8): 19-33.

[13] 游刚, 方卫. 失效汽车催化剂中铂钯铑富集方法探讨[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 7-11.

[14] 李可及, 刘淑君, 邵坤. 铋锑试金测定硫化铜镍矿中钌铑钯铂[J]. 分析化学, 2014(6): 909-912.

[15] 于凤莲, 安桂冰. 岩矿中痕量铂的测定-阳离子交换树脂分离富集-石墨炉原子吸收法[J]. 黄金, 1994, 15(7): 45-47.

[16] 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.

[17] 朱茜, 邓飞跃, 彭穗, 等. 真空蒸馏预富集-电感耦合等离子体发射光谱法测定铂[J]. 分析化学, 2010, 38(6): 889-892.

[18] 谭文进, 郑允, 贺小塘, 等. 碱熔-碲共沉淀富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石油化工废催化剂不溶渣中铂钯[J]. 冶金分析, 2016, 36(2): 43-48.

[19] 杨丽飞. 改性木质素富集-ICP-AES 测定铜精矿中的金钯铂[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 41(3): 339-341.

[20] 李中玺, 周丽萍. 流动注射在线分离富集-电热原子吸收法测定地球化学样品中的痕量金、铂、钯[J]. 分析试验室, 2003, 22(3): 8-12.

[21] 刘向磊, 文田耀, 孙文军, 等. 聚氨酯泡塑富集硫脲解脱-石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中金铂[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 576-580.

[22] 马万山. KI-溴化十六烷基吡啶-水体系浮选分离铂(IV)的研究[J]. 分析试验室, 2010, 29(7): 26-28.

[23] 黄章杰, 黄锋. 2-(4-羧基苯偶氮)苯并噻唑固相萃取分光光度法测定铂的研究[J]. 分析试验室, 2008, 27(1): 42-44.

[24] 李文忠, 李超. 原子吸收光谱法和极谱法联用测定矿石中金和铂[J]. 云南冶金, 2016, 45(5): 67-70.

- [25] 仙云, 褚晓君. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定银合金中的铂钯[J]. 有色矿冶, 2016, 32(4): 54-56.
- [26] 王艳红, 姜炳南, 张颖, 等. 难溶氧化铂中铂的测定[J]. 黄金, 2013(9): 81-83.
- [27] 王烨, 孙爱琴, 李志伟. 巯基棉富集-分光光度法测定地球化学样品中铂钯的野外快速分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 459-463.
- [28] 施意华, 熊传信. 共沉淀富集分离-ICP-MS 法测定地球化学勘探样品中的超痕量金、铂、钯[J]. 黄金, 2009, 2(30): 43-45.
- [29] 麦远帮, 王高娟. ICP 光谱仪差减法分析铂合金中铂含量的不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2016(1): 26-29.
- [30] 胡德新, 谷松海, 任海, 等. 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[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 572-575.
- [31] 李青, 王世岚. ICP-AES 法测定基板玻璃中铂、铑微量元素的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2017, 45(2): 11-14.
- [32] 孙红林, 王琳, 陈浩凤, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地质样品中铂钯金[J]. 冶金分析, 2015, 35(11): 8-15.
- [33] 刘军, 闫红岭, 连文莉, 等. 封闭溶矿-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中金银铂钯[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 25-33.
- [34] 吕素芳, 倪勇, 傅水玉. 微波消解-火焰原子吸收法测定硅橡胶催化剂中铂的含量[J]. 有机硅材料, 2010, 24(1): 45-49.
- [35] 漆亮, 周美夫. 改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铼的含量[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 667-674.
- [36] 谭文进, 贺小塘, 肖雄, 等. ICP-AES 法测定废催化剂不溶渣中的铂、钯和铑[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 72-77.
- [37] 刘伟, 刘文. 电感耦合等离子体原子发射光谱法快速测定砂铂矿中的铂、铼、钨、铑、钯和金含量[J]. 中国无机分析化学, 2013(S1): 7-9.
- [38] 李志伟, 高志军. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定硫铁矿单矿物中的金、银及铂族元素[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(1): 102-104.
- [39] QI L, ZHOU M F, WANG Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID ICP-MS[J]. Journal of analytical atomic spectrometry, 2004, 19(10): 1335-1339.
- [40] PERRY B J, SPELLER D V, BAREFOOT R R, et al. A large-sample, dry chlorination, ICP-MS analytical method for the determination of platinum-group elements and gold in rocks[J]. Canadian journal of applied spectroscopy, 1993, 38: 131-136.
- [41] MITKIN V N. Gold and platinum-group elements analysis of geochemical and platinum reference materials using fluoroxidation decomposition[J]. Geostandards and geoanalytical research, 2000, 12: 157-170.
- [42] 张永堪. 酸性镀铂溶液中铂含量的测定[J]. Plating and finishing, 1988, 10(6): 46-47.
- [43] 马雪, 丰达明. 电位滴定法测定 Pd-Pt 二元合金中的 Pd 和 Pt[J]. 化学传感器, 1997, 17(2): 141-143.
- [44] 周之荣, 张丽珍. 催化动力学光度法测定痕量铂的研究[J]. 光谱实验室, 1997, 14(2): 55-58.
- [45] 孙继成. 铅试金富集-发射光谱法测定铂、钯和金[J]. 科技创新导报, 2013, 4(13): 96.
- [46] 李刚, 周长祥, 袁家义, 等. 镍铈试金富集-中子活化分析测定地质样品中的铂族元素[J]. 河南化工, 2003(9): 33-36.
- [47] 王广西, 葛良全. 波长色散 X 射线荧光光谱法快速测定铂铑合金中铂和铑的含量[J]. 核工业, 2016, 39(1): 1-6.
- [48] 吴雄志, 李菲萍, 王啸. 鲁米诺-5-磺基水杨酸体系流动注射化学发光法测定铂[J]. 冶金分析, 2013, 33(6): 27-31.