

小试金-碲保护留铅灰吹富集测定矿石中痕量贵金属

邵坤, 范建雄, 李可及

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 成都 610041)

摘要:采用小铅试金富集,以5 mg 碲为灰吹保护剂,通过留铅灰吹法将矿石样品中痕量贵金属(金、铂、钯、铑、铱和钌)定量富集在50 mg左右的铅合粒中。铅合粒先以(1+1)硝酸溶解,再加入盐酸进一步增强溶解能力,基体通过以氯化铅形式沉淀得以分离,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。相对标准偏差(RSD, $n=6$)为: Au 4.6%、Pt 8.7%、Pd 4.5%、Rh 9.2%、Ir 6.1%、Ru 5.8%。方法用于国家一级标准物质和黑色页岩样品中痕量贵金属的测定,测定值与认定值基本吻合。

关键词:分析化学;小铅试金;碲保护剂;留铅灰吹;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);贵金属
中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0066-04

Determination of Trace Precious Metals in Ores by Te Protection and Cupellation Retain Lead-Minified Fire Assay

SHAO Kun, FAN Jianxiong, LI Keji

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Chengdu 610041, China)

Abstract: The trace precious metals in ores were collected by minified lead fire assay using 5mg Te as protective agent and cupellation retain lead of about 50 mg. The lead alloy was first dissolved in (1+1)HNO₃, and then added HCl to form aqua regia to enhance dissolution capability. The lead matrix was separated as PbCl₂ precipitate to eliminate interference in the following ICP-MS measurements. The relative standard deviations($n=6$) of national standard materials were 4.6%, 8.7%, 4.5%, 9.2%, 6.1% and 5.8% for Au, Pt, Pd, Rh, Ir and Ru, respectively. The determination results of national standard materials and black shale samples were consistent with the recommended value.

Key words: analytical chemistry; minified lead fire assay; Te protective agent; cupellation retain lead; ICP-MS; precious metals

贵金属在地壳中的分布极为稀少,在进行贵金属含量分析时,火试金富集是重要的手段之一。经典的铅试金法能够定量捕集8个贵金属元素,铅扣经过灰吹后,对于金、银、铂和钯的富集能够获得比较满意的结果,但是对于铑、铱、钌和钨的富集却不能令人满意^[1]。为了减少灰吹阶段形成贵金属合粒时元素的损失,通常采取在熔炼阶段加入一定量的其他贵金属作为灰吹保护剂,这样可使分析结果得到明显改善^[2]。如以银作灰吹保护剂来减少金、

铂、钯的灰吹损失^[3-4];以金作铂、钯、铑、铱的灰吹保护剂^[5];以铂作灰吹保护剂时,铅试金法可以定量富集钯、铑和铱^[2]。当采用某种贵金属作为灰吹保护剂时,作为保护剂的贵金属就失去了测定机会,这无疑增加了分析成本,也不能一次达到多种贵金属同时富集的目的。为此,可采用留铅灰吹的方式^[1],这样铅合粒既能有效地富集贵金属元素,也不影响后续的仪器测定^[6],但是灰吹和试液制备阶段钌、钨也会损失^[1,7]。

收稿日期: 2019-03-28

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20189507)

第一作者: 邵坤,男,工程师,研究方向: 贵金属分析。E-mail: shaokun101@163.com

碲是一个抗氧化能力较强的元素,在灰吹时碲是能够聚集的非贵金属元素,同时已知碲能与贵金属形成化合物(如 PtTe_2 、 PdTe_2 、 RuTe_2 等^[8-9]),碲自身也有保护贵金属的作用^[1]。本文通过添加碲为灰吹保护剂,用小铅试金留铅灰吹法富集贵金属,并采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定矿石样品中的痕量金、铂、钯、铑、铱和钌。

1 实验

1.1 仪器设备及工作条件

1) 试金和溶样设备: SX2-5-12 马弗炉(上海天页实验电炉厂),最高工作温度 1200℃; DZKW-S-6 电热恒温水浴锅(北京永光明医疗仪器有限公司)。

2) ICP-MS: PE NexIon 350s 型。测定工作参数为:射频功率 1400 W;冷却气流速 15.0 L/min;辅助气流速 1.2 L/min;雾化气流速 0.82 L/min;测量方式为跳峰;扫描次数 10;延迟时间 20 s。

3) 测定同位素选择为 ^{102}Ru 、 ^{103}Rh 、 ^{106}Pd 、 ^{192}Os 、 ^{193}Ir 、 ^{195}Pt ;内标同位素选择为 ^{115}In 和 ^{185}Re 。

1.2 试剂和材料

1) 样品:辉石橄榄岩样品(GBW07291)、贫铂钯矿石样品(GBW07293)、富铜镍铂矿石样品(GBW07196)、贫铜镍铂矿石样品(GBW07198),均为国家一级标准物质;HSYY-G1 和 HSYY-H2 为黑色页岩样品,由河南省岩石矿物测试中心提供。

2) 试金材料:红丹粉、硼砂、碳酸钠为工业级;碱式碳酸铅制备方法见文献[2];面粉,市售;100 mL 瓷坩埚;骨灰水泥灰皿(内径 37 mm、外径 40 mm、高 35 mm、深度 18 mm)。

3) 溶液和试剂:金、铂、钯、铑、铱和钌单元元素标准储备液($\rho=1000\ \mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心),混合标准工作溶液由上述储备液逐级稀释混合配制而成,介质为王水($\rho=5\%$);铟、镱单元元素标准储备液($\rho=100\ \mu\text{g/mL}$,国家标准物质研究中心),使用前用(1+99)硝酸逐级稀释成混合溶液($\rho=50\ \mu\text{g/L}$)。

碲溶液($\rho=5\ \text{mg/mL}$):称取 0.5 g 高纯碲粉于 50 mL 小烧杯中,加 5 mL (1+1)王水,加热溶解蒸至近干,加 10 mL 盐酸蒸至近干赶硝,重复 2 次,加入少量水和 25 mL 盐酸溶解,定溶于 100 mL 容量瓶。

硝酸、盐酸为优级纯。实验用水为蒸馏水。所有空白溶液、标准溶液和样品溶液均通过三通管在线加入内标溶液。

1.3 实验方法

1) 试金熔炼:样品与混合配料混匀后转入瓷坩埚中,加 1 mL 碲溶液,覆盖一层混合配料,于 1050℃熔炼 30 min 出炉,冷却,砸坩取出铅扣。

2) 灰吹:将铅扣放入已在 900℃预热 30 min 的灰皿中,关闭炉门 1~2 min,待铅熔融后,微开炉门,于 900℃灰吹 20 min,取出灰皿查看合粒大小(此时 10 g 铅扣剩约 150 mg),放入炉中继续灰吹至粒径 1~1.5 mm,取出灰皿快速浸入冷水使合粒冻结,此合粒重约 50 mg。

3) 溶解和测定:用镊子取出合粒,擦净,放入 25 mL 比色管中,加入 1.2 mL (1+1)硝酸,于水浴中消解至合粒溶解完全,加入 1.8 mL 盐酸,继续水浴溶解 30~40 min,取出,冷却后定容至 25 mL。

试液摇匀,静置,待氯化铅沉淀下沉至比色管底部后,取上清液稀释 5~10 倍,以铟和镱作内标在 ICP-MS 上测定。随同做流程空白实验。

2 结果与讨论

2.1 试金配料比

铅试金常用的配料方法有预熔法、观察法和理论计算法。预熔法的铅扣合格率较高,但需提前做预熔分析,观察法和理论计算法的铅扣合格率低,返工较多,因此传统的配料方法效率低下。小铅试金法^[3-5]的取样量较小(10 g 或更低),熔剂用量少,对熔渣硅酸度的要求比传统大试金法低。通过调节碳酸钠、硼砂和面粉比例就能获得理想的铅扣和渣型,因此配料的实用性更广。

1) 地球化学样品:以铂族元素地球化学标准物质 GBW07291 和 GBW07293 为例,以 10 g 样计,采用碱式碳酸铅 12 g、碳酸钠 10 g、硼砂 10 g、面粉 3.5 g 就可获得满意的铅扣和渣渣。

2) 铜镍硫化矿:以铂族元素矿石成份分析标准物质 GBW07196 为例,10 g 样品含硫 1341 mg、铜 325 mg、镍 176 mg。按上述配料比进行熔炼时,出现了熔渣粘稠、铅粒不易聚集、渣扣难以分离等现象。为了避免硫和粒状铅的生成导致贵金属损失(粒状铅主要发生在成硫后,熔渣中形成碱性氧化物的金属减少,硅酸度升高,流动性变差,导致铅粒嵌布于熔渣而难以聚集),应阻止硫化反应的进行^[1],即将配料配成碱性,加大氧化铅和碳酸钠用量,减少硼砂用量,促使铜、镍的硫化物排入渣中。按照红丹粉用量为铜、镍量的 100 倍^[2],再加上生成 10

g 铅扣所需氧化铅量,以 10 g 样计,配料比调整为:红丹粉 62 g、碳酸钠 11 g、硼砂 9 g、面粉 0.9 g。

3) 黑色页岩:该类型样品中碳、硫、镍等成份含量较高^[10],具有很强的还原性。以黑色页岩样品 HSYG-1 为例,碳、硫、镍的组分含量分别为 21.2%、12.1%、3.1%。采用硫化物配料比进行熔炼时,铅扣的灰吹时间延长,灰吹后在灰皿表面形成了一层墨绿色的氧化镍,无法形成合粒。为了获得满意的铅扣,宜在配料中加入适量的硝酸钾,其作用有三:① 将硫化物氧化后排入渣中,避免硫的生成;② 调节碳、硫的还原能力,便于获取大小适宜的铅扣^[1];③ 省去焙烧步骤,避免焙烧损失^[10]。本文以 5 g 样计,采用红丹粉 27.5 g、碳酸钠 11 g、硼砂 9 g、面粉 3.5 g,考察了硝酸钾用量对铅扣和熔渣生成效果的影响,铅扣的质量变化见图 1。

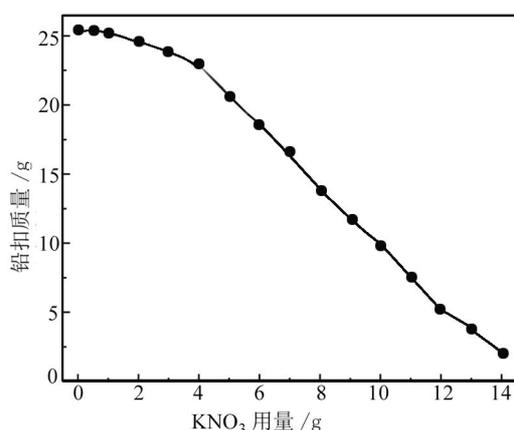


图 1 硝酸钾用量对铅扣质量的影响

Fig.1 Effect on weight of lead button with dosage of KNO₃

由图 1 并结合实验观察可知,随着硝酸钾用量的增加,铅扣逐渐减小,熔渣的颜色由黑色逐渐变为土黄色。当硝酸钾用量为 10 g 时,铅扣重量与理论值接近,此时熔渣为土黄色。需要注意的是,硝酸钾与物料的氧化反应较为剧烈,短时会产生大量的气体,为避免引起物料的外溢,应先于 600~700℃ 预熔 20 min,效果较好。

2.2 留铅灰吹

铅试金熔炼时,贵金属只是被铅捕集,与大部分共存元素分离,贵金属的浓度并没有提高。以本文的实验为例,5~10 g 样品中的贵金属只是被转移到 10 g 左右的铅扣中。经过灰吹后,贵金属被富集在一颗几毫克至几十毫克的合粒中,浓度提高了 $10^3 \sim 10^4$ 倍。本文以 5 mg 碲为灰吹保护剂,灰吹时

留铅约 50 mg,考察了碲对贵金属的保护效果,结果列于表 1。

表 1 留铅灰吹法对贵金属的保护效果

Tab.1 The protection effect for precious metals with cupellation

样品	retain lead /ng						
	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
加标量	50.0	50.0	50.0	10.0	10.0	10.0	10.0
留铅灰吹	49.5	50.2	48.6	9.8	10.0	3.1	0.069
Te 保护- 留铅灰吹	50.8	49.1	49.6	10.2	9.7	9.8	0.072

由表 1 可见,碲保护留铅灰吹法对贵金属的保护效果较好,更可贵的是能够有效保护钌不被氧化损失。从两者的形成热^[1]:

$$\Delta_f H^\ominus_{\text{PbO}} = -218.8 \text{ kJ/mol}, \Delta_f H^\ominus_{\text{TeO}_2} = -163.0 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

和自由能^[1]:

$$\Delta_f G^\ominus_{\text{PbO}} = -189.4 \text{ kJ/mol}, \Delta_f G^\ominus_{\text{TeO}_2} = -135.7 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

以及标准氧化电势^[1]:

$$E^\ominus_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}, E^\ominus_{\text{Te}^{4+}/\text{Te}} = +0.568 \text{ V} \quad (3)$$

来看,铅比碲更容易被氧化,因此只要铅未氧化完,碲就不会被氧化。在灰吹临近结束时,通过留一部分铅形成合粒,起到了双重保护贵金属的作用。

2.3 合粒溶解

合粒主要为铅、碲和贵金属形成的合金,铅量约为碲的 8~10 倍。直接采用浓硝酸溶解合粒时,发现反应无法持续进行,原因是生成的硝酸铅在合粒表面产生了钝化现象,阻止了进一步反应。分别采用浓盐酸和王水溶解,同样出现了氯化铅的钝化现象。

本文最终采用(1+1)硝酸来溶解合粒,然后加入盐酸形成王水进一步增强溶解能力,获得了较好的溶解效果。整个过程中铅以氯化铅沉淀的形式分离,金、铂、钯、铑、铱和钌全部进入溶液,钨则损失殆尽。

2.4 留铅量对测定结果的影响

应用留铅灰吹法富集贵金属时,留铅量的控制对于 ICP-MS 准确测定具有重要影响。理论上留铅量越少越好,但是过少的留铅量增加了灰吹难度,对试金操作者的经验要求较高。在本实验中铅以氯化铅沉淀的形式基本除去,但依然可能存在以下影响:① 沉淀过程吸附部分贵金属离子;② 氯化铅微溶于水,溶液中的部分铅离子引起基体效应。本文以(5+95)王水介质为例,考察了不同留铅量对

ICP-MS 测定结果的影响,经过多次实验表明,即使留铅量高达 120 mg 左右,对测定结果的影响也非常小。本实验控制合粒中铅量为 50 mg 左右,因此铅对测定的影响可忽略不计。

2.5 精密度和准确度

利用建立的方法对 GBW07291 样品重复测定 6 次,考察方法的重现性,测定结果的相对标准偏差(RSD)为: Au 4.6%、Pt 8.7%、Pd 4.5%、Rh 9.2%、Ir 6.1%、Ru 5.8%。应用本方法对铂族元素国家一级标准物质和黑色页岩样品进行测定,考察方法的准确度,结果列于表 2。由表 2 可见,测定值和认定值基本吻合,说明本方法能够满足一般矿石样品中痕量金、铂、钯、铑、铱和钌的测定要求。

表 2 方法的准确度 (n=3)

Tab.2 Accuracy of the method for precious metals (n=3)/(ng/g)

样品	来源	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
GBW07291 (辉石橄榄岩)	测定	5.7	56.5	63.2	5.1	4.9	3.2
	认定	4.3	58	60	4.3	4.7	2.5
GBW07293 (贫铂钯矿石)	测定	38.7	447	574	23.1	31.6	11.8
	认定	45	440	568	22	28	13
GBW07196 (富铜镍铂矿)	测定	1.62*	0.83*	0.75*	3.6	2.9	3.6
	认定	1.45*	0.90*	0.70*	3.2	3.2	3.5
GBW07198 (贫铜镍铂矿)	测定	0.20*	0.41*	0.42*	21.5	22.1	8.6
	认定	0.17*	0.38*	0.40*	18	23.6	7.8
HSYY-G1 (黑色页岩)**	测定	263	246	290	12.1	2.7	4.8
	参考	260	264	277	12.8	2.1	5.0
HSYY-H2 (黑色页岩)**	测定	320	501	517	16.8	2.9	8.5
	参考	333	513	553	19.4	2.4	8.0

注: *单位为 $\mu\text{g/g}$; **黑色页岩的平行测定次数 $n>5$, 参考值由河南省岩石矿物测试中心提供。

3 结论

1) 以碲为灰吹保护剂,采用小铅试金留铅灰吹法实现了地球化学样品、铜镍硫化矿及黑色页岩中痕量金、铂、钯、铑、铱和钌的定量富集。

2) 合粒以(1+1)硝酸和盐酸溶解,实现了贵金属与基体铅的有效分离,不干扰 ICP-MS 的测定。

3) 小铅试金法取样量较小,熔剂用量少,对熔渣硅酸度的要求低,配料的实用性广。本方法经济、简便,可在小型马弗炉中操作,环境影响小。

参考文献:

- [1] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984: 38-102.
CAI S X, HUANG C. Analysis of precious metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 38-102.
- [2] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007: 41-52.
DONG S A. Modern analysis of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 41-52.
- [3] 林玉南,沈振兴,胡金星. 小试金光谱法同时测定地质样品中超痕量铂钯金[J]. 岩矿测试,1991,10(4): 247.
LIN Y N, SHEN Z X, HU J X. Simultaneous spectrographic determination of ultra-trace Pt, Pd and Au in geological samples after enrichment by minified fire assay[J]. Rock and mineral analysis, 1991, 10(4): 247.
- [4] 诸堃,毛英. 小铅试金富集-ICP-MS法测定地球化学样品中的铂和钯[J]. 贵金属,2017,38(3): 61-65.
ZHU K, MAO Y. Determination of platinum and palladium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with minified lead fire assay[J]. Precious metals, 2017, 38(3): 61-65.
- [5] 孙中华,章志仁,毛英. 小试金-光谱法同时测定地质试样中的痕量铂、钯、铑、铱[J]. 贵金属,2002,23(4): 39-42.
SUN Z H, ZHANG Z R, MAO Y. Small-scale fire assay and ICP-AES determination of Pt, Pd, Rh, Ir in geological samples[J]. Precious metals, 2002, 23(4): 39-42.
- [6] 孙中华,章志仁,毛英,等. 铅试金-光谱法同时测定地质样品中痕量铂族元素的探索[J]. 贵金属,2004,25(3): 45-48.
SUN Z H, ZHANG Z R, MAO Y, et al. An exploration of lead fire assay-AES determination of PGM in geological samples[J]. Precious metals, 2004, 25(3): 45-48.
- [7] 倪文山,孟亚兰,姚明星,等. 铅试金富集-塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定矿石样品中铂钯铑铱[J]. 冶金分析,2010,30(3): 23-26.
NI W S, MENG Y L, YAO M X, et al. Determination of platinum, palladium, rhodium and iridium in mineral samples by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry after the preconcentration with lead fire assaying[J]. Metallurgical analysis, 2010, 30(3): 23-26.

【下转第 83 页】