

矿石中铂、钯的光谱化学测定法

陈 寿 根 骆 剑 武

铂、钯在矿石中一般多呈金属状态存在，且品位极低，均处于光谱灵敏度下限以下。因此要想从矿石中直接用光谱方法测定这两元素是不可能的。为了达到进行光谱分析所必需的灵敏度和均一性，矿石事先进行化学浓缩处理是一个切实可行的途径。应用汞、硫化铜等共沉淀剂可以完全而且较为方便地将铂、钯从溶液中分离出来，而达到浓缩的目的。这样，用经过化学处理后所得浓缩物来进行光谱测定，不但可以获得足够的分析灵敏度，而且使分析试料的组成单一化，从而减少了第三元素的影响，提高了分析准确度。

我们应用汞作为分离矿石中铂、钯、的共沉淀剂，而后用光谱法同时测定这两元素在浓缩物中的含量，取得了满意的结果。

一、内标元素、缓冲剂及分析线对

选择一个良好的内标元素对光谱定量分析来说是很重要的。我们根据铂、钯两元素挥发性的差异选用铈和钒作为同时测定铂、钯的内标元素。从蒸发情况和分析再现性来看，所选内标元素是很满意的。图1为铂、铈；钯、钒的蒸发曲线。

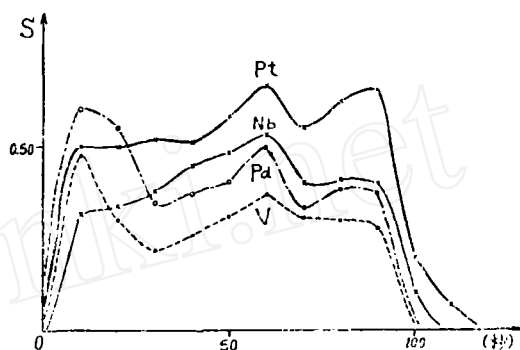


图 1: $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{PdCl}_4$ 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 在石英基体和碳粉(1:2)中的蒸发曲线。

应该指出，铂是分析钯的一个很好的内标元素，但由于浓缩物中常含有此元素，故只能放弃采用。

缓冲剂应用纯碳粉，与试料之重量比为2:1。内标元素在碳粉中的含量为： Nb_2O_5 0.15%； V_2O_5 0.6%。

所用分析线对，干扰元素情况及其测定含量范围列于表1。

表 1

分析元素	分析线对波长 (Å)	激发电位 e.v.	浓缩物中的测定范围 (%)	换算到矿石中的测定范围 (以浓缩200倍计) 克/吨	干扰元素谱线波长 (Å)	干 扰 量 (%)
铂	PtI 2659.454	4.6	0.1—0.001	5—0.05	Ta 2659.41	~1
	Nb 2590.944	—			V 2658.795	~2 (扩散影响)
钯	PdI 3242.703	4.64	0.03—0.00032	1.5—0.02	Ni 3243.058	~0.05 (扩散影响)
	VI 3376.057	4.87			Ti 3241.986	>0.1 (" " " ")
					Ta 3242.834	~0.1
					Ti 3375.706	>0.7 (扩散影响)
					Cr { 3376.397	>0.8
					3376.15	

二、标准试料的制备

标准试料是以较纯的天然石英粉作基体，加入定量的氯钨化钨和氯亚钨化钨混合配制而成。每个标准中钨、钼的含量列于表 2。

表 2

标样№	钨含量(%)	钼含量(%)
1	0.10	0.0316
2	0.0316	0.010
3	0.010	0.00316
4	0.0063	0.0020
5	0.00316	0.0010
6	0.0020	0.0005
7	0.0010	0.000316

三、仪器、激发光源及 摄取光谱的方法

在赫尔格或 KC-55 大型仪器上进行摄谱，水晶光学系统，狭缝宽 10 微米，中间遮光板高 5 毫米。光谱的激发光源采用直流电弧，由硒整流器供给，电压 220 伏，电流强度 15 安培。必需指出，电流强度对测定是有影响的，现将 10 安培和 15 安培两种电流强度的试验数据及 30 次摄谱的再现性统计列于表 3。

表 3

电流强度 (安培)	钨线强度 $\log I_{Wt}$	钼线强度 $\log I_{Mo}$	钨线强度 $\log I_{Nb}$	钼线强度 $\log I_{V}$	$\log \frac{I_{Wt}}{I_{Nb}}$	$\log \frac{I_{Mo}}{I_{V}}$	百分均方误差 %	
							钨	钼
10	0.65	0.93	0.81	0.29	1.81	0.64	5.7	4.4
15	0.71	1.13	0.93	0.54	1.78	0.59	5.8	6.5

注：表 3 中所列数据均为 30 次摄谱的统计结果。

从表 3 中所列数据可以看出，增大电流能提高测定钨、钼的相对灵敏度，对钼更为显著，但分析再现性也随之降低。而摄谱过程中电流强度的变动对分析线对的强度比影响很小，线对有良好的均称性。

装填试料用国产碳电极，下电极（阳极）形状及规格见图 2。上电极（阴极）磨成截头圆锥形。电极距离 3 毫米。曝光时间以试料完全烧完为限，约 1.5~2 分钟。

测定钨时光谱摄于矮克发紫外感光板上，测定钼时用苏联涅克露 I 型感光板，FOCT 0.8 单位。两种感光板同时装入暗盒，以便在同一次曝光时间内摄取这两元素的光谱。两种感光板用同一种显影液——柯达 D₁₁ 显影，在 20°C 时显影 4 分钟。

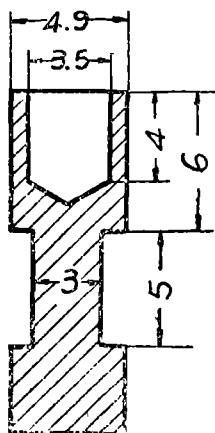


图 2 下电极规格
单位：毫米

四、分析手续及工作曲线

称取矿样 10 克于瓷皿中，在 800°C 灼烧 1~2 小时，冷却后如矿样结块则捣碎之，移入 400 毫升烧杯中，加王水 150 毫升，在电炉上加热 1~2 小时（在溶矿过程中如遇到样品发生粘附时用玻棒捣碎之），这时溶液约蒸发至 50~100 毫升左右，吹洗表皿，加 1% 的动物胶 5 毫升，搅拌，再加热 20~30 分钟，加水 30~40 毫升稀释，用中等密滤纸过滤入 500 毫升烧杯中，以盐酸酸化过的热水洗滤残渣及滤纸，洗至滤纸上不现氯化铁的黄色，再洗 3~4 次。弃去残渣，滤液在电炉上蒸发至近干时加热温度不能过高，否则要发生飞溅，蒸干后，升高温度加热至黄色的氧化钨不发生为止，取下冷却，用带橡皮头的毛细吸液管吸浓盐酸 5~6 毫升，洗烧杯壁及润湿残渣，再在低温蒸发至近干，而后加热至不冒黄色氧化钨，冷却后，再加盐酸重复一次，加浓盐酸 50~60 毫升，加热至残渣全部溶解为止，用水稀释到 300 毫升左右，如溶液混浊不清，则过滤入另一 500 毫升烧杯中，用 2 N 盐酸洗滤，向溶液中加入 4% HgCl₂ 5 毫升，加热至沸，

滴加 50% SnCl₂，剧烈搅拌到沉淀快生成时一滴一滴慢慢滴入，这样使汞的颗粒增大，便于以后过滤洗涤，沉淀完全后再过量 5 毫升，加热煮沸至少 10 分钟，一直煮到溶液清亮，保温放置 4 小时后用密滤纸过滤，将所有的沉淀移到滤纸上，擦净烧杯，以 2 N 温热盐酸洗涤沉淀及滤纸，约洗 15 次左右，将沉淀及滤纸放在恒重过的小瓷坩埚内，于通风良好的通风橱中灰化，然后移到马沸炉中灼烧，烧去滤纸后取出冷却，称入制备标准用天然石英粉至总量为 50 毫克，再称入缓冲剂 100 毫克，移入玛瑙乳钵，研磨混匀后分装三根电极，并用直径为 3.5 毫米的平端电极棒将电极孔内所装试料压陷 ~0.5 毫米，以防止点弧初期试料外溅。

在同一块感光板上拍摄一套标准试料的光谱，每个标准（或试料）平行摄取三条光谱。为了绘制乳剂特性曲线，用扇板阶梯以相同的摄谱条件摄入铁谱黑度标。

工作曲线以 $\log \frac{I_{Pt}}{I_{Na}}$ ， $\log \frac{I_{Pd}}{I_V}$ 和 $\log C$ 为坐标绘制，见图 3。扣除背景和分析线对强度比值的计算，借乳剂特性曲线在计算板上完成。矿样中铂、钨含量由下式计算：

$$C = \frac{0.05 \times \frac{C_1}{100}}{A} \times 10^6$$

式中：A——称取矿样重量（克）。

C₁——浓缩物（稀释到 0.05 克）中铂、钨的百分含量。

C——矿样中铂钨含量（克/吨）。

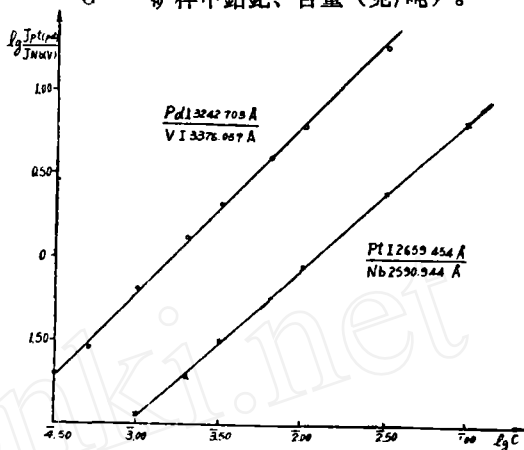


图 3 铂和钨的工作曲线

五、误差统计及矿样对照分析

为了确定光谱化学重复测定的再现性，我们在不同的时间内由不同的工作人员对两个矿样进行多次重复测定，算出或然误差一般不超过 ±9%。单次测定的分析结果列于表 4。

将铂、钨的标准溶液加入不同产地的空白矿样中，所作回收率试验数据见表 5。

表 4

矿样号	铂			钨		
	单次测定结果 克/吨	与平均值的相 对误差 %	或然误差 %	单次测定结果 克/吨	与平均值的， 相对误差 %	或然误差 %
№ 1	1.78	+10.6	±3.4	0.32	-3.0	±4.7
	1.66	+3.1		0.31	-6.1	
	1.51	-6.2		0.35	+6.1	
	1.66	+3.1		0.35	+6.1	
	1.55	-3.7		0.36	+9.1	
	1.59	-1.2		0.35	+6.1	
	1.59	-1.2		0.30	-9.1	
	1.60	-0.6		0.35	+6.1	
	1.55	-3.7		0.31	-6.1	
№ 2	0.06	±0	±8.7	0.06	-14.3	±6.8
	0.07	±16.6		0.07	±0	
	0.06	±0		0.06	-14.3	
	0.07	±16.6		0.07	±0	
	0.07	±16.6		0.07	±0	
	0.06	±0		0.07	±0	

表 5

鉍			鈮					
加入量	測得量	回收率	加入量	測得量	回收率	加入量	測得量	回收率
克/吨	克/吨	%	克/吨	克/吨	%	克/吨	克/吨	%
0.10	0.10	100	0.05	0.06	120	0.30	0.30	100
0.10	0.11	110	0.05	0.05	100	0.30	0.28	93
0.10	0.08	80	0.05	0.06	120	0.30	0.38	127
0.10	0.09	90	0.05	0.07	140	0.30	0.32	107
0.10	0.08	80	0.05	0.08	160	0.30	0.32	107
0.50	0.48	96	0.05	0.04	80	0.30	0.33	110
0.50	0.44	88	0.05	0.06	120	0.30	0.32	107
0.50	0.53	106	0.05	0.05	100	0.30	0.30	100
0.50	0.46	92	0.05	0.05	100	0.50	0.59*	114
0.50	0.56	112	0.10	0.10	100	0.50	0.55*	106
1.00	0.97	97	0.10	0.10	100	0.60	0.60*	97
1.00	0.97	97	0.10	0.11	110	0.60	0.60*	97
1.00	0.84	84	0.10	0.11	110	0.60	0.60	100
1.00	0.86	86	0.10	0.12	120	0.60	0.55	92
1.00	0.96	96	0.10	0.12	120	0.60	0.56	93
1.50	1.36	91	0.10	0.11	110	0.60	0.66	110
1.50	1.48	99	0.10	0.11	110	0.60	0.67	112
1.50	1.44	96	0.10	0.13*	110	0.60	0.66	110
1.50	1.44	96	0.10	0.13*	110	1.00	1.17*	115
1.50	1.45	97	0.10	0.12*	100	1.50	1.48*	97
			0.10	0.11*	90	1.50	1.65*	109
			0.10	0.11*	90			

有“*”者表示空矿中含有0.02克/吨鈮。

矿样对照分析結果

表 6

矿 样 編 号	測定結果 (克/吨)				
	鉍			鈮	
	化学光譜法	化学光譜法	試金化学法	化学光譜法	試金化学法
硫化矿 4 A	0.47	0.46	0.48	0.65	0.65
硫化矿 4 C	0.05	0.06	0.05	0.07	0.07
硫化矿 420	0.64	0.69	0.57	0.34	0.40
硫化矿 D2083	0.21	0.24	0.20	0.07	0.10
砂 矿 P ₁	1.54	1.62	1.48	<0.02	<0.05
硫化矿 A—1	—	0.36	0.30	0.26	0.22
硫化矿 B—1	—	0.26	0.23	0.10	0.10
硫化矿 Ⅲ—1	—	0.25	0.24	0.08	0.06

六、结 论

(一) 本方法提出了用鉍、鈮作为同时測定鉍、鈮的内标元素,得到了滿意的結果。

(二) 本方法适用于硫化矿,砂矿中鉍、鈮的測定,測定范围鉍为0.05~5克/吨;鈮为0.02~1.5克/吨。其他矿种的适用情况有待今后在生产中进一步确定。

(三) 分析誤差以单次測定的或然誤差計一般不超过±9%。

参 考 文 献

1. А.К.魯沙諾夫著.矿石与矿物的光譜分析.中譯本 59—69 頁。
2. В.К.普罗蘭菲也夫著,金属与合金的光譜定量分析.中譯本下册 71—74 頁, 172—174 頁。
3. К.С.Лохуэтов и Ф.Г.Спивак: зав. лаб. 11.5. 398~407 (1945)
4. Д.М.Лившиц и С.Э.Кашлинская: Жур. анал. т.химии 12.6. 714~716 (1957)