

铅试金富集—电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定含硒碲物料中的钨铈铍铋

邓育宁¹, 朱赞芳², 叶文文², 谭秀珍^{1*}, 韦圣林¹

(1. 广东先导稀材股份有限公司国家稀散金属工程技术研究中心; 2. 广东先导稀贵金属材料有限公司)

摘要:钨、铈、铍、铋物理化学性质优异, 成为高科技领域和工业生产中不可缺少的关键材料。实验采用铅试金富集—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含硒碲物料中的钨、铈、铍、铋元素, 即浓硫酸溶解物料去除硒、碲, 加入一定量的银, 经铅试金富集得到银合金粒, 银合金粒采用硝酸溶解分银, 滤渣经过氧化钠和氯化钠高温熔融后用浓盐酸消解, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。实验对银加入量、熔样温度、灰吹温度、过氧化钠和氯化钠加入量、仪器参数进行了优化, 确定了最优实验条件。本方法测定含硒碲物料中钨、铈、铍、铋的相对标准偏差为 0.29 % ~ 1.01 %, 加标回收率为 96.36 % ~ 105.77 %, 精密度和准确度满足分析测试需求。

关键词:铅试金法; 电感耦合等离子体原子发射光谱; 含硒碲物料; 钨; 铈; 铍; 铋

中图分类号: TD926.3

文章编号: 1001-1277(2024)04-0099-04

文献标志码: A

doi: 10.11792/hj20240420

引言

硒、碲均属于非金属稀散元素, 主要与铜矿、铜铁矿、铜铅锌矿等矿物共生。作为重要的工业元素, 硒、碲已被广泛应用于原子能、电子工业、化工、医疗卫生等领域。由于硒、碲的伴生属性, 其原料主要来源于矿物冶炼过程的中间产物或副产物^[1-2]。钨、铈、铍、铋等贵金属元素在稀散金属冶金过程中一般都会有伴随, 特别是在硒物料中会伴随铂、钯物料而富集。由于钨、铈、铍、铋具有熔点高、强度大、耐腐蚀、抗氧化、催化活性良好等特点, 因而在汽车工业、催化剂、珠宝首饰、化学工业和石油工业中得到了广泛应用, 因此准确测定钨、铈、铍、铋的含量具有重要意义^[3-4]。目前, 火试金法是贵金属检测的传统方法, 具有富集性好、准确度高、适用性广的特点^[5-6]。根据使用捕集剂的不同, 火试金法可分为铅试金法^[7-13]、铋试金法^[5]、镍硫试金法^[14-15]和铋试金法^[16-17]。其中, 铅试金法应用最广泛, 可用于钨、铈、铍、铋等贵金属元素的测定。

对于含硒碲物料, 由于硒、碲的干扰导致火试金时不能形成铅扣, 无法对贵金属元素进行富集; 而如果在去除硒、碲之后直接进行铅试金, 灰吹后的钨、铈、铍、铋颗粒较大, 很难进行消解。因此, 实验采用向硒碲物料中加入一定量的银, 浓硫酸溶解, 分离干扰铅试金的硒、碲等元素。加入明胶、单宁酸、纤维素还原钨、铈、铍、铋、银元素, 明胶、单宁酸、纤维素同时

又被浓硫酸碳化并与呈单质状态的钨、铈、铍、铋、银元素共沉淀, 过滤, 使铅试金法富集钨、铈、铍、铋、银得以实现。铅扣灰吹后得到的银合金粒, 经稀硝酸溶解银后, 钨、铈、铍、铋元素呈黑色粉体分散于溶液中。过滤、灰化后, 滤渣采用过氧化钠和氯化钠高温熔融, 熔融物利用盐酸消解, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)进行测定。实验对富集条件和仪器参数进行了优化, 建立了准确、稳定的含硒碲物料中钨、铈、铍、铋的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

PE8300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国珀金埃尔默公司), 电热板, 黏土坩埚, 试金炉, 蒸发皿, 镍坩埚, 镁砂灰皿, 灰吹炉, 锥形烧杯, 精密电子天平(灵敏度 0.001 mg, 量程 5 100 mg)。

1.2 试剂

硫酸, 盐酸, 硝酸, 醋酸, 碳酸钠, 氧化铅, 无水硼砂, 石英粉, 淀粉, 氯化钠, 过氧化钠, 明胶, 单宁酸, 纤维素, 可溶性淀粉, 均为分析纯; 纯银(99.999 %); 钨、铈、铍、铋、钨标准储备溶液(100 mg/L, 钢研纳克检测技术有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶解

准确称取 10 g 样品(精确至 0.001 mg)置于 500 mL 锥形烧杯中, 并加入约 0.05 g 银。缓慢加入

100 mL 浓硫酸, 盖上表面皿并在电热板上加热 2 h。冷却至室温后, 缓慢加入纯水使总体积为 300 mL 左右。加入纤维素助滤剂(4~5 g), 盖上表面皿继续加热到微沸, 保持约 30 min, 取出, 在通风柜中冷却到室温。向烧杯中分别加入 10 mL 1 % 氯化钠溶液、20 mL 0.5 % 明胶溶液、20 mL 0.5 % 单宁酸溶液, 并在电热板上加热至微沸, 保持约 15 min, 取下后用纯水冲洗烧杯壁, 放在通风柜中冷却。

1.3.2 过 滤

将上述溶液过滤, 待全部过滤后, 用少量纯水洗涤滤纸内壁一次, 烧杯内壁和底部有红色物质黏附, 为了确保没有贵金属元素残留, 需用滤纸彻底擦净。

1.3.3 灰 化

将黏土坩埚在 120 ℃ 下烘干 3 h 以去除水分, 将过滤后滤纸及擦拭烧杯内壁用滤纸全部置于烘干后的黏土坩埚中, 在 600 ℃ 试金炉中灰化 10 h。

1.3.4 熔 融

灰化完成后, 向黏土坩埚中加入 60 g 氧化铅、27 g 碳酸钠、8 g 无水硼砂、5 g 石英粉的预混合物, 再加入 2 g 碳酸钠、2.7 g 淀粉, 充分混匀, 加入 3 g 覆盖剂(57 % 碳酸钠、29 % 石英粉、14 % 无水硼砂), 之后将黏土坩埚置于 814 ℃ 试金炉中保温 30 min, 再升温至 1 100 ℃, 并在此温度下保温 90 min 使物料熔融, 然后将黏土坩埚中的熔体倒入铁制的圆锥模具中, 冷却后脱模得到铅扣和熔渣。

1.3.5 灰 吹

将镁砂灰皿置于 900 ℃ 灰吹炉中 20 min 去除可能存在的水汽, 然后将铅扣放入镁砂灰皿中, 保持炉门关闭直到铅扣表面黑色膜脱去, 打开通风阀门及炉门上的气孔, 当观察到合粒发出耀眼的白光时, 停止灰吹。

1.3.6 消解过滤

将镁砂灰皿转移到通风柜中冷却, 之后用镊子将银合金粒放到蒸发皿中, 用 10 % 醋酸浸洗表面杂质。20 mL 硝酸(1+1)溶解合粒, 待银合金粒中银完全溶解后, 过滤, 并用滤纸擦拭蒸发皿。

1.3.7 熔融消解

将过滤用滤纸和擦拭蒸发皿用滤纸置于 30 mL 镍坩埚中, 盖上坩埚盖, 在明火电炉上将滤纸灼烧灰化, 然后加入 1.5 g Na₂O₂、1.5 g NaCl, 混匀后, 再覆盖 0.5 g Na₂O₂、0.5 g NaCl, 在 850 ℃ 下熔融 2 h。取出镍坩埚, 冷却后将镍坩埚和坩埚盖一并置于装有 30 mL 热水的烧杯中, 盖上表面皿, 加热煮沸浸取熔融物。待熔融物转移到水溶液中后, 取出镍坩埚及坩埚盖并用纯水洗净。蒸发溶剂水至溶液剩余 20 mL 左右, 加入 40 mL 浓盐酸并盖上表面皿, 低温加热使溶液微沸以溶解钌、铑、钇、铈元素, 待完全溶解后, 停

止加热。溶液冷却至室温后, 转移至 100 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 钇溶液(100 mg/mL), 摇匀定容, 随同样品做空白实验。

1.4 工作曲线绘制

在 5 个 100 mL 容量瓶中各加入 2.0 g Na₂O₂、2.0 g NaCl, 加入 30 mL 纯水溶解, 再加入 40 mL 浓盐酸溶液。移取 0, 0.5, 1, 2, 5 mL 钌、铑、钇、铈标准储备溶液于容量瓶中, 之后分别加入 1 mL 钇溶液, 定容, 摇匀, 配制的系列标准溶液中钌、铑、钇、铈质量浓度分别为 0, 0.5, 1, 2, 5 mg/L。在选定的元素波长下, 采用内标法, 以钌、铑、钇、铈元素的发射强度为纵坐标, 钌、铑、钇、铈元素的质量浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

1.5 分析结果计算

钌、铑、钇、铈的质量分数计算公式为:

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) V}{m} \times 100 \% \tag{1}$$

式中: w 为物料中钌、铑、钇、铈的质量分数(%); ρ 为分金液中钌、铑、钇、铈的质量浓度(mg/L); ρ_0 为空白实验中钌、铑、钇、铈的质量浓度(mg/L); V 为分金液定容体积(mL); m 为物料样品的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 银加入量

若直接采用铅试金富集含硒碲物料中钌、铑、钇、铈, 灰吹后的钌、铑、钇、铈颗粒很难消解。因此, 实验选择加入一定量的银, 使钌、铑、钇、铈和银在灰吹后形成银合金粒, 银合金粒经硝酸(1+1)溶解银, 钌、铑、钇、铈呈非常细的粉末悬浮在溶液中, 有助于后续的熔融消解。为了形成很好的银合金粒, 银加入量需远大于钌、铑、钇、铈量, 银加入量对钌、铑、钇、铈测定结果的影响见表 1。由表 1 可知, 在 10 g 含硒碲物料中加入约 0.05 g 银, 可极大减少钌、铑、钇、铈的损失, 实现钌、铑、钇、铈的准确测定。

表 1 银加入量实验结果

Table 1 Test results of silver addition

银加入量/g	测定结果/(mg · kg ⁻¹)			
	Ir	Ru	Rh	Os
0.01	30.21	240.21	125.65	72.14
0.02	35.12	245.12	130.24	75.46
0.05	35.74	246.85	133.71	78.96
1.00	35.80	246.62	133.82	78.81

2.2 熔样温度

实验考察了不同熔样温度对钌、铑、钇、铈测定结果的影响, 结果见表 2。由表 2 可知: 熔样温度过低, 会使形成的铅扣变小, 测定结果偏低; 熔样温度过高,

3 结 语

研究建立了一种含硒碲物料中钌、铑、锇、铱元素的测定方法,向含硒碲物料中加入一定量的银,经浓硫酸溶解,明胶、单宁酸、纤维素还原后过滤渣料。经火试金法将渣料中的钌、铑、锇、铱、银富集得银合金粒,银合金粒经硝酸溶解分银,滤渣经灰化后用过氧化钠和氯化钠高温熔融,熔融物经浓盐酸处理后,利用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定。该方法准确可靠,适合于含硒碲物料中钌、铑、锇、铱元素的分析。

[参 考 文 献]

- [1] 肖鹏,王红军,叶逢春,等. 稀散金属硒、碲回收工艺现状与展望[J]. 金属矿山,2020(4):52-60.
- [2] 刘鹏,张兴勇,蔡加武. 稀散金属硒、碲的火法回收工艺研究进展[J]. 有色冶金设计与研究,2020,41(4):19-21,24.
- [3] 王敏芳. 铂族元素分析的研究现状与展望[J]. 稀有金属与材料工程,2010,39(12):2 255-2 261.
- [4] 韩冰,龚诚,李杉杉. 铂族金属元素的分析研究进展[J]. 科技传播,2011(2):125-126.
- [5] 李邦民. 火试金技术的发展与应用[J]. 青海师范大学学报(自然科学版),2012,28(3):82-85.
- [6] 林海山,唐维学. 二次资源中贵金属分析方法最新应用[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):40-45.
- [7] 郭兵,张福元,张广安,等. 火试金法测定多金属复杂铜阳极泥中金[J]. 中国无机分析化学,2020,10(3):43-47.
- [8] 程飞,谢大伟,秦龙. 火试金法测定锌精矿的金银含量[J]. 中国资源综合利用,2021,39(8):59-61,68.
- [9] 史博洋,王皓莹,谢大伟. 火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定分银渣中的铂、钯[J]. 中国无机分析化学,2018,8(1):53-56.
- [10] 秦龙,孙寒,程飞. 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜铂钯合金中铂量和钯量[J]. 中国资源综合利用,2021,39(9):59-68.
- [11] 陈春军,钟宇. 铅火试金富集-发射光谱法测定化探样品痕量金、铂和钯[J]. 当代化工,2014,43(8):1 656-1 657,1 661.
- [12] 陈小燕,吴勇,吕茜茜. 火试金富集-原子吸收光谱法测定含硒物料中的金[J]. 黄金,2016,37(4):74-76.
- [13] 史博洋,王皓莹,刘宇. 火试金减杂-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高冰镍中的金、银、铂、钯[J]. 中国无机分析化学,2021,11(4):63-66.
- [14] 赵素利,张欣,温宏利,等. 铈镍试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素[J]. 岩矿测试,2011,30(6):723-726.
- [15] 吴建政,黄权乾,严洁,等. 铈试金-电感耦合等离子体质谱法测定勘查地球化学样品中超痕量的铂族元素[J]. 黄金,2012,33(6):58-60.
- [16] 邵坤,范建雄,杨常艳. 铈试金-电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿原矿中铂族元素[J]. 冶金分析,2018,38(5):18-24.
- [17] 李可及,赵朝辉. 铈试金-电感耦合等离子体质谱法测定铬铁矿中铂族元素[J]. 分析试验室,2018,37(4):428-431.

Determination of ruthenium, rhodium, osmium, and iridium in selenium and tellurium-containing materials by lead fire assay enrichment-ICP-OES

Deng Yuning¹, Zhu Zhanfang², Ye Wenwen², Tan Xiuzhen¹, Wei Shenglin¹

(1. Vital Materials Co., Limited, National Engineering and Technology Research Center of Scattered Metal;

2. Guangdong Vital Rare and Precious Metal Materials Co., Ltd.)

Abstract: Ruthenium, rhodium, osmium, and iridium have excellent physical and chemical properties, and thus become indispensable key materials in the high-tech and industrial sectors. In this experiment, the determination of ruthenium, rhodium, osmium, and iridium elements in selenium and tellurium-containing materials was carried out using lead fire assay enrichment-ICP-OES, that is, dissolving the material in concentrated sulfuric acid to remove selenium and tellurium, adding a certain amount of silver, obtaining silver alloy grains through lead fire assay enrichment, dissolving the silver alloy grains with nitric acid for silver separation, melting the residue after filtration with sodium hydroxide and sodium chloride at high temperature, then dissolving it with concentrated hydrochloric acid, and determining it with ICP-OES. The experiment optimized the amount of silver added, melting temperature, cupellation temperature, the amount of sodium hydroxide and sodium chloride added, and instrument parameters to determine the optimal experimental conditions. The relative standard deviations for the determination of ruthenium, rhodium, osmium, and iridium in selenium and tellurium-containing materials using this method were 0.29% - 1.01%, the spike recovery rates were 96.36% - 105.77%, and the precision and accuracy met the requirements of analysis and testing.

Keywords: lead fire assay; ICP-OES; selenium and tellurium-containing materials; ruthenium; rhodium; osmium; iridium