

锑试金富集-ICP-AES 法测定冶金富集渣中的铱

李小玲, 林海山, 王 津, 王 芳

(广州有色金属研究院 分析测试研究中心, 广州 510650)

摘要: 研究了用锑作捕集剂富集铱的火试金法, 此法分为捕集和灰吹两部分。当样品同含有氧化锑、碳酸钠、碳酸钾、硼砂和面粉的熔剂混合, 在 950℃ 熔融时, 铱被捕集在熔融的锑中。然后灰吹此锑合金可得到含铱的试金合粒。结果表明, 锑试金与 ICP-AES 法结合, 能准确测定冶金富集渣中的铱。铱的回收率 96.35%~98.93%, 相对标准偏差小于 3%。方法简便、快速, 准确。

关键词: 分析化学; 锑试金法; 铱; ICP-AES

中图分类号: O652.6, O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0063-03

Determination of Iridium in Metallurgical Enriched Slag by ICP-AES with Antimony Fire Assaying Concentration

LI Xiaoling, LIN Haishan, WANG Jin, WANG Fang

(Analytical Testing Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The fire assay is studied with antimony as a collector for enrichment of iridium. The method is divided into trapping and ash blowing. When the sample is melted at 950℃ with a mixture containing flour antimony oxide, sodium carbonate, potassium carbonate, borax and flour, the iridium is trapped in a molten antimony. Then ash blowing the antimony alloy can be obtained an assay bead with iridium. The results showed, antimony assaying method combined with ICP-AES, can determine iridium in metallurgical enriched slag accurately. The standard recovery is 96.35%~98.93%, the relative standard deviation is less than 3%. The operation of the method is simple, rapid and accurate.

Key words: analytical chemistry; antimony fire assaying; ICP-AES; iridium

铱是铂族金属中化学稳定性最好的金属, 也是唯一可以在氧化条件下应用温度达到 2000℃ 以上也不发生严重损伤的金属。由于铱的优良性能, 广泛应用于航天、航空、电子等行业。铂族金属资源稀少, 价格昂贵, 其废料必须回收利用。由于普通的化学分析方法灵敏度较低, 所以一般采用火试金方法进行预富集, 然后采用相应的仪器分析方法测定^[1-5]。铅试金可以定量地富集铂族元素^[6], 广泛地应用在铂族元素的分析上。在铅试金中一般采用加银保护灰吹生成银合粒, 但铱由于不与银形成合金而造成很大的机械损失, 需加铂保护铱的灰吹。

已报道的富集铱的方法几乎都是湿式化学法, 但是它在浸出以及分离方面的问题都是不容忽视的。如用硫脲和含硫的有机试剂沉淀法富集铱, 该方法操作手续冗长、繁锁。用阴离子交换树脂富集铱, 此方法富集的铱难以淋洗下来, 且树脂不容易被完全破坏。

锑扣捕集贵金属的能力强, 且能灰吹, 更可贵的是包括铱在内的所有贵金属元素的灰吹损失小, 这是其它捕集剂所不及的。本文以锑试金法捕集, 采用 ICP-AES 法测定铱, 灵敏度高, 测定的准确度和精密度都很理想。方法简便、快速。

1 实验部分

1.1 主要仪器和工作参数

法国 ULTIMA2 型电感耦合等离子体发射光谱仪。高频发生器功率 40.68 MHz, 焦距 1 m, 全息光栅 4320 条/mm、三轴套同心可拆卸炬管; Meinhard 同心雾化室; 射频功率 1.0 mL/min; 冷却气 14 L/min; 护套气 0.2 L/min; 载气 0.8 L/min; 试液提升量 1.0 mL/min; 入射狭缝宽 20 μm , 出射狭缝宽 15 μm , 积分时间为 3 s, 取 3 次测定的平均值。选择 215.268 nm 为铈的分析谱线。

马弗炉(附有温度控制器, 最高使用温度为 1100 $^{\circ}\text{C}$)、试金坩埚(300 mL)、镁砂灰皿(85份水泥15份镁砂混合压制而成); 聚四氟乙烯压力罐。

1.2 试剂和标准溶液

硝酸、盐酸(均为分析纯)、纯铜(99.95%)。

火试金熔剂: 碳酸钠、硼砂、碳酸钾、三氧化二铈、硫酸钠(均为工业纯)、面粉。

100 $\mu\text{g/mL}$ 铈标准溶液: 称取光谱纯的氯铈酸铵 0.1147 g, 加 125 mL 浓盐酸溶解后, 加水稀释至 500 mL。

1.3 试验方法

称取 5~10 g 试样放入 200 mL 广口瓶中, 加入火试金熔剂 35~40 g、纯铜 20 mg, 将试样和火试金熔剂摇匀后, 倒入坩埚中, 加入硫酸钠覆盖, 防止试样飞溅。

将坩埚置于已升温至 950 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中, 关闭炉门继续升温, 如反应剧烈, 应微启炉门, 防气泡沿坩埚溢出。升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 后保持 10 min, 取出坩埚。冷却后, 取出铈扣砸去熔渣。将铈扣放入已在 850 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉内预热 20 min 的镁砂灰皿中, 待灰吹至直径 1.5 mm 大小时取出灰皿。

溶解铈合粒时, 铈含量低时直接加入王水, 铈粒可完全溶解; 含量高时将铈合粒放入聚四氟乙烯压力罐中, 加入 20 mL 王水, 盖好后放入钢套中, 将钢套放入 180 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内溶解 5~8 h。取出冷却, 将溶液移入烧杯, 蒸至小体积, 冷却, 加 10 mL 盐酸, 以水定容至 100 mL, 摇匀。按仪器工作条件直接测定铈含量。

2 结果与讨论

2.1 铈试金的富集

铈试金熔炼的条件和铅试金相似, 只是配料中

的三氧化二铈代替了氧化铅, 与还原剂作用后生成的金属铈粒可捕集贵金属。但是铈的比重不很大, 高温时易被氧化是其不利因素。应在熔剂中加一定量的碳酸钾以提高熔渣的流动性, 并且快速升温熔炼(950 $^{\circ}\text{C}$)以促使铈珠下沉。熔渣的硅酸度从 0.8 至 2.0 皆不影响铈的捕集。

2.2 铈扣的灰吹及保护

铈扣的灰吹与铅扣不同, 氧化铈的去除以挥发为主。铈经氧化后生成的三氧化二铈绝大部分挥发, 贵金属不易氧化, 成为合粒留下。只要温度在三氧化二铈的熔点(656 $^{\circ}\text{C}$)以上, 就可以进行灰吹, 试验了 700、800、850、880、900 和 920 $^{\circ}\text{C}$ 灰吹时铈的回收率, 850 $^{\circ}\text{C}$ 铈的回收率最高。在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 三氧化二铈的蒸汽压低, 灰吹速度慢; 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 时铈珠发亮, 灰吹较快。实验选择灰吹温度 850 $^{\circ}\text{C}$ 。

铈扣中如有毫克量的铜或金, 灰吹时起保护贵金属的作用, 它们熔点高, 不易被氧化, 灰吹结束后, 铜、金合金凝固。因此在高温炉中灰吹至尽后, 合粒中仍包有铈, 贵金属并不损失。由于金的价格贵, 采用加入铜保护, 使贵金属损失减小。试验结果见表 1, 实验选择铜加入量 20 mg。

表 1 Cu 加入量的影响

Tab.1 Influence of copper addition

序号	Cu 加入量 /mg	加入铈量 /($\mu\text{g/mL}$)	测得铈量 /($\mu\text{g/mL}$)
1	10.0	2.00	1.81
2	20.0	2.00	1.95
3	25.0	2.00	1.96
4	30.0	2.00	1.93
5	40.0	2.00	1.91

2.3 酸度及干扰试验

实验结果表明, ICP-AES 法测定铈, 适应的酸度范围宽, 盐酸酸度在 1%~15% 对发射强度无影响, 本实验选择 10% 的盐酸。

冶金富集渣中的铜、镍、铁、钴等元素, 在试金过程中也被铈捕集, 且不能灰吹除去(如果铈扣中含有铈, 则灰吹后期它们在铈化物分解时从铈珠中排出)。考察了这些元素对测定的影响, 结果列于表 2。由表 2 可见, 50 mg 铜、100 mg 镍、20 mg 铁、20 mg 钴、300 mg 铈对铈的测定均不产生干扰。

表2 杂质加入量对测定铱的影响

Tab.2 Influence of impurities addition on the determination of iridium

Ir 加入量 ($\mu\text{g/mL}$)	加入杂质/mg					测得 Ir 量 ($\mu\text{g/mL}$)
	Cu	Ni	Fe	Co	Sb	
2.0	30	50	10	10	100	2.03
2.0	40	100	20	20	200	2.10
2.0	50	100	20	20	300	2.05

2.4 方法回收试验

按试验方法对样品进行测定, 同时进行加标回收试验, 结果列于表3。结果表明, 铋试金富集铱的效果较好, 铱的回收率在96.35%~98.93%之间。

表3 加标回收试验结果

Ta.3 Recovery of standard addition

试样	样品含 铱量/ μg	加入 铱量/ μg	测得 铱量/ μg	回收率 /%
2 [#]	12.18	15.0	27.02	98.93
2 [#]	12.18	20.0	31.61	97.15
2 [#]	12.18	30.0	41.25	96.90
3 [#]	20.31	20.0	39.58	96.35
3 [#]	20.31	50.0	68.73	96.84

2.5 样品分析和结果对比

取1[#]、2[#]两个样品进行平行测定, 并将测定结果与采用加入铂作灰吹保护剂的铅试金法富集, 结果见表4。从表4可知, 2种分析方法测定结果基本一致, 相对标准偏差小于3%。

表4 样品分析和结果对比

Tab.4 Analytical results for samples and comparison of results

样品	铱的测定值 (g/t)	平均值 /%	RSD /%	铅试金 (g/t)
1 [#]	5.21, 4.95, 5.15, 5.35, 5.08	5.15	2.89	5.35
2 [#]	12.35, 11.82, 11.95, 12.28, 12.52	12.18	2.38	12.35

3 结语

本文用铋作捕集剂, 火试金富集铱(铋试金), 该试金法不污染环境, 快速且富集完全, 合粒中的

铱能被王水溶解。样品中的铱, 经过铋试金富集之后测定, 不仅降低了检测下限, 而且由于分离了共存成分, 测量部分基体一致, 提高了测定的准确度和精密度。

参考文献:

- [1] 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, 31(3): 23-26.
Ni Wenshan, Meng Yalan, Yao Mingxing, 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, 31(3): 23-26.
- [2] 施意华, 靳晓珠, 熊传信, 等. 铋试金富集-等离子质谱法测定地质样品中的金铂钯铑铱[J]. 矿产与地质, 2009, 23(1): 93-95.
Shi Yihua, Jin Xiaozhu, Xiong Chuanxin, et al. Determination of Au, Pt, Pd, Rh, Ir and Ru in geological samples by sulfonium nickel assaying enrichment with ICP-MS method[J]. Mineral Resources and geology, 2009, 23(1): 93-95.
- [3] 张彦斌, 程忠洲, 李华. 铋试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂钯铑铱[J]. 冶金分析, 2006, 26(4): 13-16.
Zhang Yanbin, Cheng Zhongzhou, Li Hua. Determination of platinum, palladium, rhodium and iridium in geological samples by sulfonium assaying enrichment with ICP-MS method[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(4): 13-16.
- [4] 王君玉, 吴葆存, 陈静, 等. 地球化学勘探样品中超痕量铑、铱的分析测定[J]. 黄金, 2005, 26(11): 43-45.
Wang Junyu, Wu Baocun, Chen Jing, et al. Determination of ultra-trace Rh, Ir in geochemical prospecting samples[J]. Gold, 2005, 26(11): 43-45.
- [5] 孙中华, 章志仁, 毛英. 小试金-光谱法同时测定地质样品中铂钯铑铱[J]. 贵金属, 2002, 23(4): 39-42.
Sun Zhonghua, Zhang Zhiren, Mao Ying. 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] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 108-113.
Cai Shuxing, Huang Chao. Precious Metals Analytical[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 108-113.