

文章编号: 1000-7571(2005)03-0013-03

分离富集金、铂、钯的碲共沉淀物研究

任曼^{*1,2}, 邓海琳³, 龚国洪¹, 冯家毅¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. Department of Geosciences the University of Chicago)

摘要: 利用不同酸溶解 Au, Pt, Pd 的碲共沉淀产物的方法, 推断其化学成分; 并用 X 射线衍射(XRD)对沉淀物的成分进行进一步分析确认, 从中研究碲共沉淀分离富集 Au, Pt, Pd 的机理。研究结果表明, 在碲共沉淀中, Au 主要以单质的形式, Pt 和 Pd 以碲化物形式与 Te 一起沉淀, 为微量或痕量贵金属的分离富集过程提供了理论依据。

关键词: 金; 铂; 钯; 碲共沉淀; 碲化物; 机理

中图分类号: O652.61 文献标识码: A

碲共沉淀具有回收率高, 分离效果好, 操作简单的优点, 已经广泛运用于分离富集微量或痕量贵金属^[1-4]。对碲共沉淀物研究不但能为微量或痕量贵金属分离富集过程提供理论依据, 而且对金属材料合成、了解金属材料性质具有重要的指导意义, 受到了研究者的广泛关注^[5]。

对于碲共沉淀富集贵金属的机理, 目前仍然存在一些争议。国内有学者认为贵金属被 SnCl₂ 还原为单质, 与同样被还原的单质 Te 一起沉淀^[6]。而 Amosse^[7] 和 Oguri 等^[8] 认为在碲共沉淀中, 铂族元素是以 [PGE⁰Sn₄Cl₄]⁴⁺ 的形式存在于单质 Te 中。在本文中, 作者用碲共沉淀回收 Au, Pt, Pd, 所得沉淀物用不同酸溶解后, 经等离子体质谱仪(ICP-MS)测定, 初步判断他们的化学形式; 并进一步采用 X 射线衍射仪对沉淀物进行成分确认, 探讨碲共沉淀分离富集 Au, Pt, Pd 的机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Finnigan MAT Element 型高分辨等离子体质谱仪; 分辨率为 300, 3 000, 7 500, 可调, 工作参数见表 1; D/Max-2200 型 X 射线衍射仪; CuK α 辐

射, 石墨单色器滤波, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。

HCl, HNO₃, SnCl₂ (分析纯, 重庆化学试剂厂); Au, Pt, Pd, Te 单质 (光谱纯, 上海市化学试剂公司); Au, Pt, Pd, Lu 标准储备溶液 (钢铁研究总院); 1 mg/mL, 实验时配制成 1 μ g/mL 的标准工作溶液; Te 溶液: 1.25 mg/mL, 称 0.31 g 金属碲, 溶于 4 mL 热王水中, 蒸发至近干后, 再用 HCl 蒸发 3 次, 最后用去离子水稀释至 250 mL, 调溶液为酸性。

1.2 实验方法

1.2.1 沉淀产物的 ICP-MS 分析 在用新鲜热王水洗涤后的烧杯中, 加入 1 mL Au, Pt, Pd 的标准工作溶液, 调节酸度为 4 mol/L HCl, 加入 2 mL Te 溶液, 煮沸, 加入 1 mol/L SnCl₂ 至过量 2 mL, 待胶体凝聚后, 再加入 2 mL Te 溶液, 煮沸 45 min, 冷却。过滤, 用 4 mol/L HCl 洗涤残渣, 滤纸放回原烧杯。加入 1 mL Lu 内标溶液, 沉淀分别用 8 mL 王水、2 mL 硝酸稍加热溶解, 去滤纸。溶液蒸至约 1 mL 时, 转移到 10 mL 比色管中, 去离子水定容, 用 ICP-MS 测定溶液中 Au, Pt, Pd 含量。

收稿日期: 2004-03-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 973 项目(G1999043205), 中科院知识创新项目(KZXZ-101)

作者简介: 任曼(1976-), 女(汉族), 湖南岳阳人, 博士研究生。

表1 等离子体质谱仪工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS

参数 Parameter	设定值 Value	参数 Parameter	设定值 Value
入射功率	1.2 kW	分析器真空	(1~9)×10 ⁻⁵ Pa
反射功率	< 2 W	分辨率	300
载气流量	0.70 L/min	质谱扫描方式	跳峰
冷却气流量	13.50 L/min	扫描次数	40
辅助气流量	0.6 L/min	每个峰取样点数目	10
前级真空	2.31×10 ⁻² Pa	t 停留	0.006 s

表2 不同酸对 Au Pt Pd 回收率的影响

Table 2 Influence of different acid on the recoveries of Au, Pt and Pd

元素 Element	王水 Aqua regia			元素 Element	硝酸 Nitric acid		
	平均回收率* (%)	S	RSD (%)		平均回收率* (%)	S	RSD (%)
Pd	100.0	2.7	2.7	Pd	90.5	1.1	1.2
Pt	103.9	0.9	1.0	Pt	100.1	1.1	1.1
Au	94.8	1.8	1.9	Au	95.4	1.2	1.3

* 平均回收率为3次回收率的平均值

2 结果与讨论

2.1 沉淀产物组成形式的初步推断

两种不同酸溶解沉淀产物后,用 ICP-MS 测定,计算回收率平均值,结果如表 2 所示。表 2 结果表明,用硝酸和王水溶解沉淀物的方法都能定量回收 Au, Pt, Pd, 两种方法所得回收率没有明显差别。根据铂族元素在硝酸与王水中的溶解性, Au, Pd 单质可以溶解在硝酸与王水中,而 Pt 不能溶解在硝酸中。而在本实验中,三种金属的碲共沉淀产物都能完全溶解于硝酸和王水中,同时,考虑到贵金属碲化物的化学性质比相应单质活泼一些,因此可以初步推断:沉淀物中 Au 和 Pd 可能为单质或碲化物;而铂不是以单质形式存在,可能是以碲化物存在。

另外,在贵金属(即 Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)分析的实验过程中,结果表明,无论对微量的贵金属,还是常量的贵金属,硝酸和王水都能很快地溶解所有贵金属与碲共沉淀产物;用等离子体质谱仪测定,回收率都能达到 90% 以上。根据贵金属的化学惰性原理,除相对活泼的元素外,它们与碲共沉淀的产物很可能不是单质。

2.2 沉淀产物存在形式的确认

1.2.2 沉淀产物的 XRD 分析 称 0.050 3 g Pt 及相应 0.130 0 g Te, 0.200 0 g Au 及相应 0.312 4 g Te, 0.105 2 g Pd 及相应 0.127 6 g Te, 分别用王水溶解,蒸发至近干,再加盐酸蒸发,重复 3 次。将贵金属溶液和对应 Te 溶液混合,调节酸度为 4 mol/L HCl, 加热至沸,加入 1 mol/L SnCl₂ 至过量 2 mL, 继续加热约 45 min, 关掉电炉,用玻片盖烧杯,利用余温冷却,过夜,使晶体结晶完整。过滤,用 4 mol/L HCl 洗涤沉淀数次。低温烘干,玛瑙研钵研细到约 350 目,进行 XRD 分析。

为了进一步确认沉淀产物的存在形式,利用 XRD 对沉淀产物进行扫描,结果如图 1、图 2 和图 3 所示。

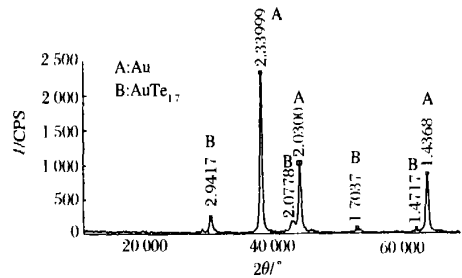


图1 Au 和碲共沉淀产物 X 衍射图
Fig 1 XRD pattern of the results of coprecipitation of Au and Te

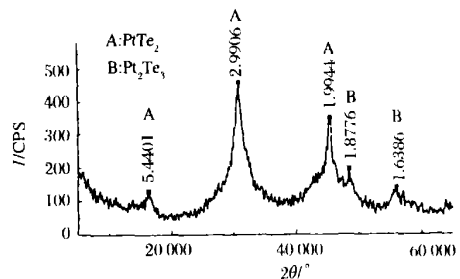


图2 铂和碲共沉淀产物 X 衍射图
Fig 2 XRD pattern of the results of coprecipitation of Pt and Te

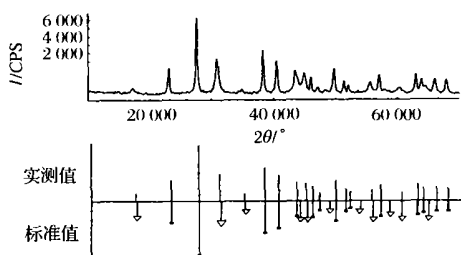
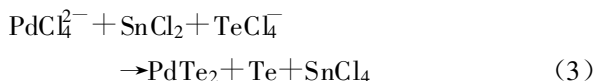
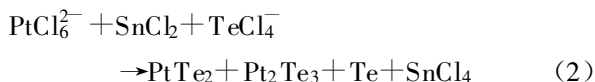
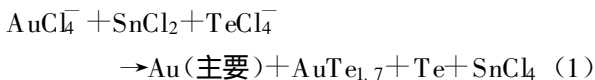


图3 钯和碲共沉淀产物 XRD 谱图
Fig 3 XRD pattern of the results of coprecipitation of Pd and Te
■—36—1452 Te, ▽—29—0970 PdTe₂

从所得 XRD 图谱可以推断: 经王水溶解的 Au 溶液在碲共沉淀后, 主要转变成单质 Au, 另外还有少量碲化物 AuTe_{1.7}(图 1); 而经王水溶解后的 Pt, Pd 溶液在碲共沉淀后, 分别转变成碲化物 PtTe₂, Pt₂Te₃, PdTe₂(图 2 和图 3)。另外, Te 除了形成碲化物外, 还有单质碲(见图 3)。上述过程可以用以下化学方程式描述:



3 结论

沉淀产物用酸溶解后, 用 ICP-MS 和 XRD 两种分析方法所得到的结论一致。由此推断出碲共

沉淀分离富集 Au, Pt, Pd 的机理可以描述为: 在碲共沉淀后, Au 主要以单质形式与 Te 共沉淀, 而 Pt, Pd 以碲化物的形式与 Te 共沉淀。

参考文献:

- [1] 任曼, 邓海琳, 漆亮. 贵金属多元素分析进展[J]. 地质地球化学, 2003, 31(3): 80.
- [2] Gros M, Lorand J P, Luguat A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay Te coprecipitation; the NiS dissolution step revised[J]. Chem. Geol., 2002, 185(3-4): 179.
- [3] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 火试金预浓度集结合中子活化和电感耦合等离子体质谱法测定铂族元素[J]. 分析化学, 2001, 29(5): 534.
- [4] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 等. 琉镍试金—等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金 I. 分析流程的简化[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 191.
- [5] 赵怀志. 一些铂族元素的硫族化合物[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 39.
- [6] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第三版)[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [7] Amosse J. Determination platinum-group elements and gold in geological matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometer(ICP-MS) after separation with selenium and tellurium carriers[J]. Gesotand. Newsl., 1998, 22(1): 93.
- [8] Oguri K, Shimoda G, Tatsumi Y. Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)[J]. Chem. Geol., 1999, 157: 189.

Study on Te-coprecipitates for separation and preconcentration of gold, platinum, palladium

REN M an^{1,2}, DENG Hai-lin³, GONG Guo-hong¹, FENG Jia-yi¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002 China; 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences Beijing 100039, China; 3. Department of Gesociences, the University of Chicago)

Abstract: Te-coprecipitates with Au, Pt, Pd were dissolved in different acid in order to infer its components and the components were further confirmed by X-ray diffraction (XRD). The mechanism for separation and preconcentration of Au, Pt, Pd by Te-coprecipitation was studied. The results show that Au was precipitated mainly as simple substance, while Pt and Pd were precipitated as telluride respectively when Te coprecipitated with Au, Pt, Pd. The study could provide the theoretical foundation for preconcentration of trace Au, Pt and Pd.

Key words: gold; platinum; palladium; tellurium coprecipitation; telluride; mechanism