DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00889

真空蒸馏预富集-电感耦合等离子体发射光谱法测定铂

朱 茜 邓飞跃* 彭 穗 杨春玉 丘克强
(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要 建立了真空蒸馏预富集-电感耦合等离子体发射光谱法测定铅试样中微量铂的方法。在真空条件下, 利用 Pb和 Pt在较高温度下蒸汽压的差别进行分离, 富集后的铂溶解制成溶液后进行电感耦合等离子体发射光谱检测, 实现了真空密闭回收铅。针对试样的特点, 对真空蒸馏方法理论上的可行性进行研究。结果表明: 在蒸馏温度为 1250 K, 真空度为 30 Pa, 蒸馏时间为 3 h条件下, 铂的富集分离效果最好, 可富集至 99.01%以上。线性范围为 0.023~ 20 mg/L, 检出限 (3σ)为 0.0069 mg/L, 对样品测定的相对标准偏差为 1.7% (n = 6)。用本方法对样品中加入的铂标准溶液进行了测定, 回收率为 99.8% ~ 103.0%。本方法简便快速、无污染, 已应用于废电路板贵金属冶余物料中铂的测定。

关键词 真空蒸馏预富集; 电感耦合等离子体发射光谱; 铂; 铅

1 引 言

铂具有独特的物理性能及化学性质, 广泛应用于现代科技及生产的各个领域。铂在地壳中的含量甚微, 二次资源中的铂含量远比自然界岩石矿物中铂的含量高, 具有很高的回收利用价值[1, 2]。在二次资源中铂族金属回收研究工作中, 需要测定提取铂后剩余物中铂的含量。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 由于具有检出限低、精密度好、干扰水平低、线性范围宽等优点, 已成为元素分析中的常用方法[3~ 7], 样品涉及环境、化工、材料、生物、矿产等广泛领域。由于本实验的样品中主体是铅, 而铂含量极低, 需要通过有效的富集分离手段[8, 9]纯化富集待测物和除去基体干扰才可直接测定样品中铂的含量。真空蒸馏法是在真空条件下, 利用不同金属在同一温度下蒸汽压的差别对其进行分离, 是一种简单高效、低能耗、清洁地分离富集贵金属的方法[10~ 12]。本实验利用 Pb和 Pt在同一温度下蒸汽压的较大差别进行真空分离, 并系统研究了蒸馏温度、蒸馏时间和真空度对分离富集效果的影响, 建立了 ICP-AES测定铅试样中微量铂的方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

实验所用蒸馏装置如图 1所示。主要设备包括自制真空电阻炉、真空泵、麦式真空表和 TCW-32B型智能化数显温控仪。Optima5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Perkin Elmer公司), 工作条件: 功率为 1300 W, 雾化气流量 0.80 L/min, 辅助气流量 0.20 L/min, Pt检测波长 265.945 nm。

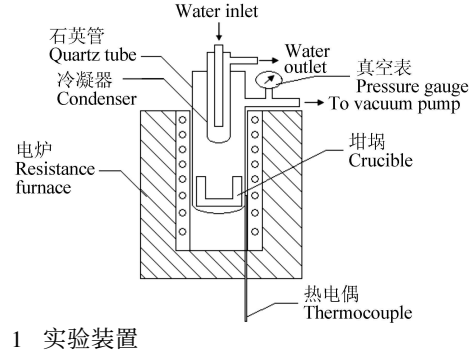

图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus

本实验的 Pb-Pt合金选用分析纯的金属 Pb和纯度为 99.95%金属 Pt配制。

1.0 g/L 铂标准贮备液: 称取光谱纯金属铂 0.1000 g溶于王水中, 加入 0.2 g NaCl, 于水浴上蒸干; 加 3 mL HCl, 反复蒸干两次; 加入 10 mL HCl和 20 mL水, 溶解后定容至 100 mL。使用前逐级稀释

2009-12-28收稿; 2010-03-03接受
本文系国家 863计划(No. 2006AA06Z375)资助项目
* E-mail: dengfeiyue@yahoo.com.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

成 5 mg/L的标准工作溶液。实验用的各种试剂均为优级纯或分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

2 2 实验方法

2 2 1 真空蒸馏分离 **Pb-Pt**合金 将 10 g配制好的 Pb-Pt合金置于耐高温材料制成的坩埚中, 放入真空蒸馏炉, 抽真空, 升至适当温度恒温一段时间, 降温, 收集冷凝器上的冷凝铅及坩锅中的蒸余物, 称重并按以下公式计算 Pb脱除率 (R_{Pb})及蒸余物中 Pt含量 (C_{Pt})。

$$R_{Pb}(\%) = 100 \times (m_2 - m_1)/10\omega_1 \quad (1)$$

$$C_{Pt}(\%) = 100 \times 10\omega_2/[10 - (m_2 - m_1)] \quad (2)$$

式中, m_1为蒸馏前冷凝器的质量 (g); m_2为蒸馏后冷凝器的质量 (g); w_1为样品中 Pb的质量分数; w_2为样品中 Pt的质量分数。

2 2 2 样品的测定 称取 10 g样品于耐高温材料制成的坩埚中, 在最佳实验条件下进行真空蒸馏, 降温冷却后将坩埚取出。直接向石英坩埚中加 3~ 5 mL王水, 在电热板上加热至坩埚中的金属小颗粒溶解, 然后将溶液转移到 50 mL烧杯中, 在电热板上蒸发至小体积; 以蒸馏水定容到 25 mL, 用 ICP-AES测定 Pt的含量, 并计算回收率。

3 结果与讨论

3 1 真空蒸馏预富集原理

真空蒸馏分离 Pb-Pt试样是在真空条件下, 利用 Pb与 Pt在相同温度下蒸汽压的差别进行分离。纯物质的蒸汽压与温度的关系可由式 (3)表示:

$$\lg P = AT^{-1} + B\lg T + CT + D \quad (3)$$

式中: P为纯物质的饱和蒸汽压, A, B, C和 D为蒸发常数。

从相关手册[13]查得 Pb与 Pt的蒸汽压参数, 代入上式, 分别得到 Pb与 Pt的蒸汽压 (毫米汞柱)计算公式, 然后根据这些公式, 将蒸汽压单位转换为 Pa, 分别绘制 Pb和 Pt的 $\lg P$-T曲线, 如图 2所示。

由图 2可见, 随着温度升高, Pb和 Pt蒸汽压都增大; 在相同温度下, Pb的饱和蒸汽压远高于 Pt的饱和蒸汽压。在 1100~ 1250 K之间, P^*_{Pb}/P^*_{Pt}约为 10^{13}, Pb比 Pt更易蒸出。因此, 在真空条件下, 控制适当温度, Pb和 Pt分离是可能的, Pb优先蒸发成气相, Pt残留在蒸余物中, 达到分离提纯的目的。

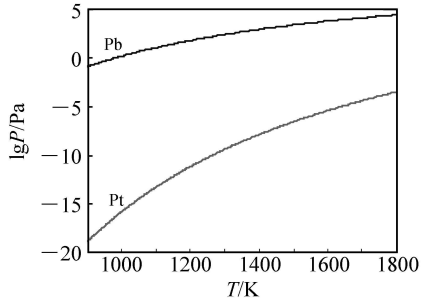

图 2 不同温度下 Pb和 Pt蒸汽压图

Fig 2 Vapor pressure of Pb and Pt at different temperature

3 2 蒸馏温度对分离效果的影响

控制真空度为 30 Pa, 将所配制的含 10% Pt的 Pb-Pt合金, 分别于 1100, 1150, 1200和 1250 K恒温蒸馏 3 h, 考察蒸馏温度对 Pb脱除率及蒸余物中 Pt含量的影响。

由图 3可知, 在 1100~ 1150 K范围内, 随温度升高, Pb脱除率明显增大; 当温度高于 1150 K后, Pb脱除率提高趋势变缓; 蒸余物中 Pt含量随温度升高而增大。综合考虑, 为了得到较纯的金属 Pt, 蒸发温度选取 1250 K较为合适。此时, Pb脱除率为 99. 9%, 直接回收并得到纯金属 Pb; 同时, Pt含量也由原料中的 10% 富集至 99. 2%, 分离提纯 Pb及富集 Pt的效果显著。

3 3 蒸馏时间对分离效果的影响

在 1250 K, 真空度为 30 Pa的条件下, 将所配制的含 10% Pt的 Pb-Pt合金, 分别蒸馏 1. 5, 2. 0, 2. 5, 3. 0和 4. 0 h, 考察蒸馏时间对 Pb脱除率及蒸余物中 Pt含量的影响, 结果如图 4所示。由图 4可知, 随着蒸馏时间的延长, Pb脱除率及蒸余物中 Pt含量都增大; 当蒸馏时间大于 2. 5 h后, 二者上升的趋势都变缓。当时间延长至一定值, Pb已大量蒸发, 熔体中剩余少量 Pb; 再延长蒸馏时间, Pb脱除率变化不大。本实验选定蒸馏时间为 3 h。

3 4 真空度对分离效果的影响

在 1250 K时, Pb的临界压强接近 30~ 100 Pa[14], 本研究考察了此压强范围的蒸发过程。将所配制

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

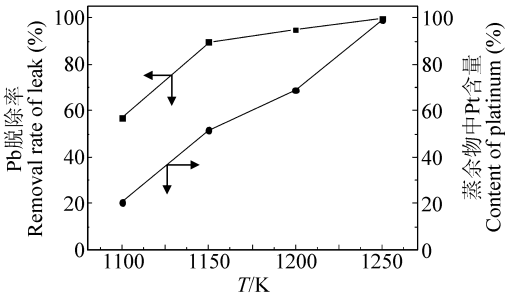

图 3　蒸馏温度对分离效果的影响

Fig. 3　Separation effect at different temperature

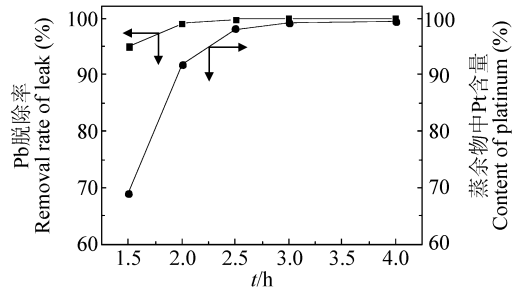

图 4　蒸馏时间对分离效果的影响

Fig. 4　Separation effect at different evaporation time

的含 10% Pt的 Pb-Pt合金在 1250 K下恒温蒸馏 2.5 h, 控制真空度分别为 30、50、80和 100 Pa, 考察此范围内 Pb-Pt合金分离效果, 所得结果如图 5所示。由图 5可见, 随着压强降低, Pb脱除率略有增大, 蒸余物中 Pt含量显著上升。为得到含量较高的金属 Pt, 应选取尽可能高的真空度。本实验选定真空度为 30 Pa。

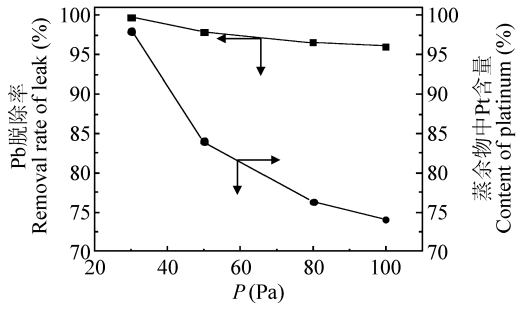

图 5　真空度对分离效果的影响

Fig. 5　Separation effect at different pressure

3.5　原料中不同 **Pt**含量的蒸馏分离效果

将 10 g Pb-Pt合金于 1250 K, 30 Pa下恒温蒸馏 3 h, 合金中 Pt含量分别为 1%、2.5%、5%、7.5%和 10%, 考察不同含量原料的蒸馏分离效果。如表 1所示, 随着原料中 Pt含量的增大, Pb脱除率变化不大, 均大于 99.9%。各种原料的蒸余物中 Pt含量有微小波动, 都可富集得到 99% 以上的金属 Pt。

3.6　共存元素的影响

样品的主要成分是 Pb, 含微量 Pt。可能含有的杂质元素有 Zn、Cu、Al、Ni、Pd。在 10 g样品(含 50 μg Pt)中, 加入 Zn(1000 μg)、Pb(10 mg)、Cu(20 μg)、Al(20 μg)、Ni(20 μg)和 Pd(20 μg), 按 2.2节的步骤进行了富集和检测, 考察共存离子的影响。结果表明, 以上物质对 Pt富集后的光谱检测无干扰, Pt的回收率为 98.5%。

表 1　原料含量对分离效果的影响

Table 1　Separation effect of different materials

原料中 Pt的含量 Pt content in raw material (wt, %)	蒸余物的质量 Residue mass (g)	Pb的脱除率 Removal rate of Pb (%)	蒸余物中 Pt的含量 Pt content in residue (wt, %)
1.0	0.1010	99.99	99.0
2.5	0.2525	99.97	99.0
5.0	0.5023	99.98	99.6
7.5	0.7564	99.93	99.2
10.0	1.0080	99.91	99.2

3.7　方法的线性范围、检出限及精密度

按最佳实验条件进行操作, Pt在 0.023~20 mg/L范围内呈线性关系, 回归方程为 $y = 4435x + 15.3$ (y为谱线强度, x为铂含量), 相关系数为 0.9998。连续进空白溶液 10次, 计算标准偏差 $\sigma = 0.0023$, 以标准偏差的 3倍值为仪器对该元素的检出限, 确定方法检出限为 6.9 μg/L。同一份样品重复进样测定 6次, 测得样品平均值为 0.55 mg/L; RSD值为 1.7%, 说明本方法精确度良好。

3.8　分析应用

称取 10 g样品, 分别加入 Pt标准溶液, 进行不同浓度水平下的标准加入回收实验, 回收率为 99.8%~103.0%, 结果见表 2, 表明本方法准确度高。

表 2　不同浓度水平下的铂回收率 ($n = 6$)

Table 2　Recoveries of platinum at different concentration levels ($n = 6$)

样品中 Pt含量 Measured (μg)	加入值 Added (μg)	测得值 Total found (μg)	回收率 Recovery (%)
10.20	5	15.35	103.0
	10	20.38	101.8
	20	30.16	99.8

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

References

1 Huang K, Guo J, Xu Z M. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164(2-3): 399~408
2 Park Y J, Fray D J. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164(2-3): 1152~1158
3 WANG Xiao-Hui(王晓辉), ZHENG Shi-Li(郑诗礼), XU Hong-Bin(徐红彬), ZHANG Yi(张 懿). *Spectrocopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2009**, 29(3): 805~808
4 Hung D Q, Nekrassova O, Compton R G. *Talanta*, **2004**, 64(2): 269~277
5 WANG Zheng(汪 正), QIU De-Ren(邱德仁), ZOU Hui-Jun(邹慧君), TAO Guang-Yi(陶光仪), YANG Peng-Yuan(杨芃原). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34(12): 1818
6 QU Jiao(曲 蛟), Yuan Xing(袁 星), CONG Qiao(丛 俏), WANG Shuang(王 双). *Spectrocopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2008**, 28(11): 2674~2678
7 SUN De-Zhong(孙德忠), HE Hong-Liao(何红蓼), WEN Hong-Li(温宏利), MA Sheng-Feng(马生凤), GONG Ai-Hua(巩爱华), YIN Shao-Quan(殷绍泉). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2008**, 28(1): 195~199
8 QIU Shi-Dong(邱士东), XU Jiu-Hua(徐九华), XIE Yu-Ling(谢玉玲). *Metallurgical Analysis*(冶金分析), **2006**, 26(3): 34~39
9 Barefoot R R, van Loon J C. *Talanta*, **1999**, 49(1): 1~14
10 QIU Ke-Qiang(丘克强), LI Xiao-Yong(李晓勇), DAI Yong-Nian(戴永年). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), **1993**, 3(4): 30~33
11 LI Man-Ling(李曼玲), DAI Yong-Nian(戴永年). *Nonferrous Metals*(有色金属), **1990**, (5): 23~26
12 DAI Yong-Nian(戴永年), ZHAO Zhong(赵 忠). *Vacuum Metallurgy*(真空冶金). Beijing(北京): Metallurgy Industry Press(冶金工业出版社), **1998**: 145~159, 639
13 DAI Yong-Nian(戴永年), YANG Bin(杨 斌). *Vacuum Metallurgy of Non-ferrous Metals*(有色金属材料的真空冶金). Beijing(北京): Metallurgy Industry Press(冶金工业出版社), **2000**: 178~243
14 YANG Bin(杨 斌), DAI Yong-Nian(戴永年). *Journal of Kunming University of Science and Technology*(昆明理工大学学报), **1998**, 23(5): 116~120

Vacuum Distillation Separation/Enrichment and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry for Determination of Platinum

ZHU Xi, DENG Fei-Yue*, PENG Sui, Yang Chun-Yu, QIU Ke-Qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083*)*

Abstract A method was established for the determination of platinum in lead samples by ICP-AES after separated and enriched by vacuum distillation. Under the condition of vacuum, platinum and lead can be separated at high temperature because of their different vapor pressures. The enriched platinum was determined by ICP-OES after dissovled, and also lead was recovered in vacuum. Theoretical feasibility of the vacuum distillation method and the influence factors such as temperature, time and pressure have been studied. The results indicated that content of platinum in residue is higher than 99.01% under the conditions of temperature of 1250 K, pressure of 30 Pa and time of 3 h. The detection limit (3σ) was 0.0069 mg/L with relative standard deviations of 1.7%. A wide linear range of 0.023~20 mg/L and the recovery of 99.8%~103.0% were obtained.

Keywords Vacuum distillation separation and enrichment; Inductive coupled plasma atomic emission spectrometry; Platinum; Lead

(Received 28 December 2009; accepted 3 March 2010)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net