

X 射线荧光光谱法测定黄砂中的金和铂含量

曾建平

(盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏盐城 224002)

摘要: 如何从黄砂中快速而有效地提取金和铂一直是研究人员比较关心的课题。运用 X 射线荧光光谱法分析黄砂中的金和铂含量是当前比较灵敏、快捷的一种分析方法。样品经充分研磨和干燥后, 以硼酸盐为熔剂, 在一定温度下熔融制片, 利用 μ Q 测定程序和晶体 L F200 调节 X 射线荧光光谱仪分析参数, 确定了黄砂中金和铂含量的最佳测定条件, 对黄砂中金和铂的提取具有现实指导意义。实验表明: 样品干燥时间在 4 h 以上, 然后以四硼酸锂为熔剂, 熔样制片温度控制在 1 100 °C 时, 测得金和铂含量最稳定, 其质量分数分别为 0.243% 和 0.174%。

关键词: X 射线荧光分析; 金; 铂

中图分类号: TQ131.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2008)12-0059-03

Percentage determination gold and platinum in sand by X-ray fluorescence spectroscopy

Zeng Jianping

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224002, China)

Abstract All the way, how to make gold and platinum extract from sand quickly and effectively is more concerned for research workers. At present, percentages determination of gold and platinum in sand by X-ray fluorescence analysis was one of the sensitive and quick methods. At a suitable temperature, a piece of crystal was obtained in flux of borate after the sample grinded and dried. The optimum conditions of percentages determination of gold and platinum in sand have been confirmed by adjusting parameters of X-ray fluorescence instrument and using measuring program μ Q and a piece of crystal L F200. Realistically, it has directive sense for extraction of gold and platinum in sand. The test indicates: if the time of drying samples is more than 4 h, taking lithium tetraborate as flux and temperature of melting samples controls at 1 100 °C, the most stable percentages of gold and platinum can be determined, which are 0.243% and 0.174% respectively.

Key words X-ray fluorescence analysis; gold; platinum

目前金的分析方法主要有碘量法、光度法、原子吸收法、ICP-AES法和氢醌滴定法等^[1-7]。这些方法大多需先用王水或强酸溶解, 缺点是如果溶解不完全或分离与富集不彻底, 难以达到无损试样的分析要求。密度法^[8]是测定已知杂质含量的黄金成色。虽然它是无损检测, 但有一定的技术难度, 所以用得较少。X 射线荧光光谱分析法 (XRF) 用于物质成分分析, 检出限可达 $1 \times (10^{-6} \sim 10^{-5})$ g/g 对许多元素可测到 $1 \times (10^{-9} \sim 10^{-7})$ g/g 用质子激发时, 检出可达 1×10^{-12} g/g 该方法强度测量的再现性好, 便于无损分析, 分析速度快, 应用范围广 (分析范围包括原子序数 $Z \geq 3$ 的所有元素)。笔者采用熔融制片法对河北某地黄砂含金量进行 X 射线荧光光谱分析 (XRF), 能满足各项分析要求。

1 XRF 的实验原理

来自 X 射线管具有足够能量的初级 X 射线与试样中的原子发生碰撞, 并从该原子中逐出一个内层电子, 此壳层就形成一个空穴, 随后由较外层的一个电子跃迁来填充此空穴; 同时, 发射出二次 X 射线光电子, 即荧光 X 射线。光子的能量等于完成两个壳层之间跃迁的能量差, 即该原子的特征 X 射线。根据探测该元素特征 X 射线的存在与否, 可以进行定性分析, 根据其强度的大小可作定量分析。

2 实验

2.1 仪器和药品

X 射线荧光光谱仪 (ARL-9800, 瑞士 ARL 公

司), 铂金坩埚, 研钵, 恒温干燥箱, 高温电阻炉等。四硼酸锂、偏硼酸锂、脱膜剂, 均为分析纯。

2 2 试样的制备及其成分测定

2 2 1 研磨

将通过 2 mm 筛的金黄色黄沙粗样品倒入研钵内, 充分研碎 (粒径 < 75 μm), 放入恒温干燥箱中在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1~5 h, 取出, 自然冷却, 称取少量样品熔融制片。

2 2 2 制片

准确称取研磨后试样 1 000 g 熔剂 5 000 g 置于铂金坩埚内; 将铂金坩埚放入高温电阻炉中, 设定熔样温度在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 前静止时间约 2 min, 炉体摆动约 10 min 后静止约 3 min 待样品熔化完全后, 取出坩埚, 于空气中冷却; 待样品冷却后, 将样品逐个放入 X 射线荧光光谱仪中测强度。

2 2 3 X 射线荧光光谱仪参数设置

把上述所有制好的熔片放入 X 射线荧光光谱仪中。该仪器的型号特点、使用的晶体、程序及其测定参数设置如下: 仪器型号特点为 ARL ADVX - 2034 Rh 60 kV; 所选晶体为 LF20Q 测定程序为 UQ; 结算结果形式为氧化物; 模型材料为聚四氟乙烯; X 射线通道为真空; 晶体类型为无固定晶体; 样品熔片直径为 25.0 mm; 熔片有效面积为 490.6 mm^2 ; 熔剂和样品总质量为 18 000.00 mg 稀释剂与样品的质量比为 60 000 样品熔片厚度为 5.00 mm。

3 结果与讨论

3 1 不同熔剂对测定结果的影响

分别以四硼酸锂和偏硼酸锂为熔剂, 在上述条件下测得黄沙中各成分的含量见表 1 和表 2。从表 1 和表 2 数据可以看出, 黄沙中质量分数在 0.01% 以上的成分有 19 种, 两种熔剂对测定的结果影响不大。

3 2 干燥时间对测定结果的影响

由于黄沙含水不均匀, 因而其干燥时间的变化会引起射线荧光分析结果的变化。现以四硼酸锂为熔剂, 在同一温度下熔融制片, 然后采用同样的晶体和分析测试条件, 得到黄沙中的金和铂含量与干燥时间的变化关系见图 1。从图 1 可知, 黄沙中金和铂的含量与干燥时间的关系曲线都呈下降趋势, 但是干燥时间在 1~3 h 下降得比较快 (曲线更陡), 而在 3~5 h 金和铂的含量受干燥时间的影响不大。

表 1 以四硼酸锂为熔剂测得黄沙各成分的含量 %

Z	质量分数	Z	质量分数	Z	质量分数
Sum Be . F	Δ	31+ Ga ₂ O ₃	\blacktriangle	55+ Cs ₂ O	Δ
11+ N a ₂ O	7.67	32+ GeO ₂	Δ	56+ BaO	Δ
12+ MgO	6.12	33+ As ₂ O ₃	\blacktriangle	Sum La . Lu	0.07
13+ Al ₂ O ₃	19.23	34+ SeO ₂	\blacktriangle	72+ H ₂ O	Δ
14+ SiO ₂	45.96	35+ Br	1.21	73+ Ta ₂ O ₅	\blacktriangle
15+ P	0.0449	37+ Rb ₂ O	\blacktriangle	74+ W O ₃	Δ
16+ SO ₃	0.14	38+ SrO	\blacktriangle	75+ Re ₂ O ₇	Δ
17Cl	Δ	39+ Y ₂ O ₃	Δ	76+ OsO ₄	Δ
18Ar	Δ	40+ ZrO ₂	\blacktriangle	77+ IrO ₂	Δ
19+ K ₂ O	3.35	41+ Nb ₂ O ₅	Δ	78+ PtO ₂	0.174
20+ CaO	2.20	42+ MoO ₃	Δ	79+ Au	0.243
21+ S ₂ O ₃	\blacktriangle	44+ RuO ₄	Δ	80+ HgO	Δ
22+ Tl ₂ O	1.18	45+ Rh ₂ O ₃	Δ	81+ Tl ₂ O ₃	Δ
23+ V ₂ O ₅	0.0522	46+ PdO	Δ	82+ PbO	\blacktriangle
24+ C ₂ O ₃	0.0546	47+ Ag ₂ O	Δ	83+ Bi ₂ O ₃	\blacktriangle
25+ MnO	0.135	48+ CdO	Δ	90+ ThO ₂	Δ
26+ Fe ₂ O ₃	11.39	49+ H ₂ O ₃	\blacktriangle	92+ U ₃ O ₈	Δ
27+ Co ₃ O ₄	Δ	50+ SnO ₂	Δ	94+ PuO ₂	Δ
28+ NiO	\blacktriangle	51+ Sb ₂ O ₃	Δ	95+ Am ₂ O ₃	\blacktriangle
29+ CuO	0.0135	52+ TeO ₂	Δ		
30+ ZnO	0.839	53+ I	\blacktriangle		

注: Δ 表示质量分数小于 10 mg/kg \blacktriangle 表示质量分数小于测定标准误差的 2 倍, 下同。

表 2 以偏硼酸锂为熔剂测得黄沙各成分的含量 %

Z	质量分数	Z	质量分数	Z	质量分数
Sum Be . F	Δ	31+ Ga ₂ O ₃	\blacktriangle	55+ Cs ₂ O	Δ
11+ N a ₂ O	7.57	32+ GeO ₂	Δ	56+ BaO	Δ
12+ MgO	6.22	33+ As ₂ O ₃	\blacktriangle	Sum La . Lu	0.07
13+ Al ₂ O ₃	19.23	34+ SeO ₂	\blacktriangle	72+ H ₂ O	Δ
14+ SiO ₂	45.93	35+ Br	1.25	73+ Ta ₂ O ₅	\blacktriangle
15+ P	0.0452	37+ Rb ₂ O	\blacktriangle	74+ W O ₃	Δ
16+ SO ₃	0.14	38+ SrO	\blacktriangle	75+ Re ₂ O ₇	Δ
17Cl	Δ	39+ Y ₂ O ₃	Δ	76+ OsO ₄	Δ
18Ar	Δ	40+ ZrO ₂	\blacktriangle	77+ IrO ₂	Δ
19+ K ₂ O	3.43	41+ Nb ₂ O ₅	Δ	78+ PtO ₂	0.183
20+ CaO	2.22	42+ MoO ₃	Δ	79+ Au	0.252
21+ S ₂ O ₃	\blacktriangle	44+ RuO ₄	Δ	80+ HgO	Δ
22+ Tl ₂ O	1.18	45+ Rh ₂ O ₃	Δ	81+ Tl ₂ O ₃	Δ
23+ V ₂ O ₅	0.0524	46+ PdO	Δ	82+ PbO	\blacktriangle
24+ C ₂ O ₃	0.0540	47+ Ag ₂ O	Δ	83+ Bi ₂ O ₃	\blacktriangle
25+ MnO	0.138	48+ CdO	Δ	90+ ThO ₂	Δ
26+ Fe ₂ O ₃	11.28	49+ H ₂ O ₃	\blacktriangle	92+ U ₃ O ₈	Δ
27+ Co ₃ O ₄	Δ	50+ SnO ₂	Δ	94+ PuO ₂	Δ
28+ NiO	\blacktriangle	51+ Sb ₂ O ₃	Δ	95+ Am ₂ O ₃	\blacktriangle
29+ CuO	0.0137	52+ TeO ₂	Δ		
30+ ZnO	0.839	53+ I	\blacktriangle		

干燥时间短 (湿度较大), 意味着黄沙中水对元素特征射线的吸收明显加强; 当干燥时间超过 3 h

后,样品中的含水量大大减少,水对激发源初级散射的作用微乎其微。

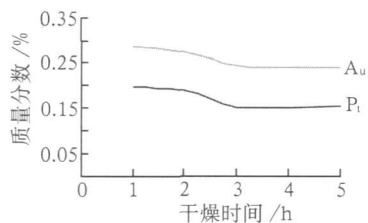


图 1 干燥时间对测定黄砂中金和铂含量的影响

3.3 熔样温度对测定结果的影响

熔片的温度控制直接关系到熔片质量的好坏和样品中元素的稳定性,因此会影响测试结果的准确性。熔样温度对测定黄砂中金和铂含量的影响见图 2。由图 2 可知,温度较低时,熔样不均匀,部分样品没有形成晶片,导致对 X 射线荧光强度的吸收减弱;温度在 1 100 °C 制得的晶片相对较均匀透明,元素对 X 射线荧光强度的吸收也比较稳定;当温度大于 1 200 °C 时,黄砂中的各成分就要发生其他化学反应,不利于样品的无损分析。

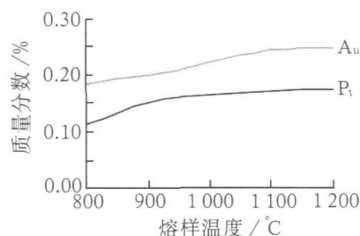


图 2 黄砂中金和铂含量与熔样温度的变化

(上接第 58 页)

102.2% ~ 106.5%, 结果准确可靠,测量时间可保持在 40 min 并且,此方法可应用于光度法测量。光电比浊法测定高纯硼酸与分析纯硼酸中氯的含量,结果在出厂标签所示含量范围内。实验方法可用于大批样品的测量,具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] Masson P, Raemacker F, Bon F. Quality control procedures for chloride and nitrate ions analysis in plant samples by ion chromatography [J]. Accred Qual Assurance, 2005, 10(8): 439-443.
- [2] 邓军桂,唐国顺,蒋治良. 硫酸钡微粒同步散射光谱法测定水泥样品中硫酸根离子 [J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 13-16
- [3] Pereira E A, Stevanato A, Cardoso A A, et al. Indirect determination of chloride and sulfate ions in alcohol fuel by capillary electro-

4 结论

采用 X 射线荧光分析黄砂中金和铂的含量是一种比较快速而又全面的分析方法。对粗样品充分研磨,并且干燥时间在 4 h 以上,然后以四硼酸锂为熔剂,熔样制片温度在 1 100 °C 时,测得金和铂含量值最稳定。

参考文献:

- [1] 吴敏,冯硕. M BK 萃取-碘量法测定金 [J]. 黄金, 2000, 21(7): 43-45
- [2] 沈友. 黄原酯棉分分离富集光度法间接测定痕量金 [J]. 黄金, 1998, 19(8): 52-53
- [3] 高云涛,王华兰,茶军伟. 吐温 80-硫酸铵-固液体系萃取分离金的研究 [J]. 云南冶金, 2000, 29(4): 58-59
- [4] 吴松平,古国榜. DMSO 的合成及其萃金性能的研究 [J]. 化学试剂, 2001, 23(6): 325-327, 365.
- [5] 高云涛,吴立生. 乙醇-氯化钠-水双水相萃取原子吸收法测定金的研究 [J]. 黄金, 2001, 22(1): 47-49
- [6] 伏荣进,曲蔚,华毅超,等. ICP-AES 法测定金箔的含金量 [J]. 中国测试技术, 2007, 33(3): 70-72
- [7] 赵嘉昌. 活性炭吸附-氢醌容量测定法在金矿中的应用 [J]. 应用技术, 2007(5): 69-70.
- [8] 张一兵,王师金,周金娣. 实心黄金饰品中金含量的密度法测定 [J]. 上饶师范学院学报, 2006, 26(3): 39-43

收稿日期: 2008-06-12

作者简介: 曾建平 (1976—), 男, 硕士研究生, 主要从事应用化学研究, 已发表论文 7 篇。

联系方式: abezjp768472@ycit.cn

phoresis [J]. Anal Biochem., 2004, 380(1): 178-182

- [4] Sarica D Y, Erkas N. Flow injection analysis for boron determination by using methyl borate generation and flame atomic emission spectrometry [J]. Turk. J Chem., 2001, 25(3): 305-310
- [5] 宋金如,刘淑娟,朱露萍. 测定水中硫酸根方法的概述 [J]. 华东地质学院学报, 2002, 25(2): 154-158.
- [6] Kaiser A E, Graham A L, Moody L A. Non-Newtonian wall effects in concentrated suspensions [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2004, 16(2): 479-488.

收稿日期: 2008-06-25

作者简介: 龚殿婷 (1979—), 女, 博士研究生, 研究方向为硼资源综合利用及硼化物制备。

联系人: 樊占国

联系方式: dianting.gong@gmail.com