**吸钯树脂化学分析方法**

**钯量的测定**

**火试金富集—电感耦合等离子体 原子发射光谱法**

**编制说明**

**广东省工业分析检测中心**

**2017.11**

**吸钯树脂化学分析方法 钯量的测定**

**火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编制说明**

1. **一、任务来源及计划要求**

根据《工业和信息化部办公厅关于印发2016年第三批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科函[2016]58号）项目安排计划以及2016年9月安徽蚌埠有色标准落实会安排，批准广东省工业分析检测中心负责起草《吸钯树脂化学分析方法 钯量的测 火焰原子吸收光谱法》（2016-0269T-YS）行业标准化学分析方法，贵研资源（易门）有限公司、北矿检测技术有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司参加验证，项目完成年限为2017年。

**二、测定方法更改说明**

更改火焰原子吸收光谱法为电感耦合等离子体原子发射光谱法。更改理由： 吸钯树脂的钯含量范围在5.0 00 g/kg~45.000 g/kg，其钯含量较高，若用火焰原子吸收光谱法测定，钯的工作曲线在0 ug/g~4.0 ug/g之间呈线性，线性范围窄，测定样品时溶液稀释倍数大，影响结果的准确性；用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定，钯的工作曲线在0 ug/g~50.0 ug/g之间都呈线性，线性范围宽，分辨率高，测定样品时溶液稀释倍数小，结果的准确性高，所以改用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

**三、主要工作过程和内容**

2016年9月21日～9月23日，在安徽蚌埠市全国有色标准会议，落实任务。

2017年3月30日前，收集、制备实验样品发给起草单位。

2017年7月，实验样品及试验报告寄至各验证单位。

2017年8月22日～24日，全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安召开《吸钯树脂化学分析方法》行业标准讨论会，参会专家对标准中的文字表述、部分操作细节等提出宝贵建议。进一步完善了标准的严密性、实用性、可靠性。

8月~9月，和各验证单位交流试验报告的分析细节，并及时更正报告中的不当之处，统计了反馈的实验数据。

**四、标准编写的目的和意义**

离子交换技术在富集分离提纯铂族金属过程中具有分离效率高、操作简单、交换树脂可以再生利用等优点，是铂族金属湿法冶金中一项很有应用前景的绿色环保技术。一些贵金属回收公司利用树脂吸附含钯溶液以达到分离富集钯，准确测定已吸附钯的树脂中的钯含量，对判定树脂的优劣、金属回收率指标的高低都非常重要。但对树脂中的钯测定并无统一行业标准和国家标准。因此急需制定吸钯树脂的钯量的测定行业标准。

**五、国内外工作情况**

铜阳极泥、黑铜中钯的行业标准分析方法均采用火试金法。火试金法具有取样大、适应性广、结果准确、精密度高等优点，广泛应用于生产和贸易中钯的分析检测。

**六、标准编制原则**

本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的规定编写。标准中简述了测定方法原理，确定了测定范围、所用试剂、制样要求、仪器测定条件及分析谱线的选择、分析操作步骤、重复性限和再现性限等技术内容。

**七、标准适用范围**

本标准适用于吸钯树脂中钯量的测定。测定范围：5.0 00 g/kg~45.000 g/kg。

**八 、实验部分**

实验部分见附件1。

**九、协同实验**

1 重复性

由贵研资源（易门）有限公司提供4个样品，由贵研资源（易门）有限公司、北矿检测技术有限公司作为一验、紫金矿业集团股份有限公司作为二验进行协同实验。

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按以下表1数据采用线性内插法或外延法求得。

表1 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ωPd/（g/kg） | 7.229 | 17.716 | 26.299 | 39.947 |
| r/（g/kg） | 0.305 | 0.554 | 0.622 | 0.822 |

2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按以下表1数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ωPd/（g/kg） |  |  |  |  |
| R/（g/kg） |  |  |  |  |

**十、预期效果**

本标准发布和实施能有效规范我国吸钯树脂钯元素的检测，对生产和贸易有重要的意义。

附件1

1 实验部分 ：

**1.1 试剂和材料**

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和二级水。

1.1.1 无水碳酸钠：工业纯，粉状。

1.1.2 氧化铅：工业纯，粉状（*w*Pd≤0.02 g/t）。

1.1.3 硼砂：工业纯，粉状。

1.1.4 二氧化硅：工业纯，粉状。

1.1.5 无水硫酸钠：工业纯，粉状。

1.1.6 淀粉：粉状。

1.1.7 银 (*w*Pd ≥99. 99%)。

1.1.8 盐酸（*ρ*1.19 g/mL）。

1.1.9 硝酸（*ρ*1.42 g/mL）。

1.1.10 硝酸（1+1）。

1.1.11 盐酸(1+9)。

1.1.12 混合酸：3份盐酸加1份硝酸混匀，现用现配。

1.1.13氯化钠溶液（200 g/L）。 1.1 .14 钯标准贮存溶液：称取0.1000 g钯片（*w*Pd≥99.99%）于250 mL烧杯中，加入10 mL混合酸(1.1.12)，低温加热溶解后，加入5滴氯化钠溶液(1.1.13)，于水浴上蒸至近干，加10 mL盐酸(1.1.8)溶解，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg钯。

**1.2 仪器与设备**

1.2.1 分析天平：感量0.1 mg。

1.2.2 试金电炉：最高加热温度1350 ℃。

1.2.3 葙式电炉：最高加热温度1000 ℃。

1.2.4 试金坩埚：材质为耐火粘土，容积约为300 mL。

1.2.5 镁砂灰皿：顶部内径约35 mm，底部外径约40 mm，高约30 mm，深约17 mm。

制法：水泥（425#）、镁砂（85%通过200目筛）与水按质量比（15：85：10）搅和均匀，在灰皿模上压制成型，阴干两个月后备用。

1.2.6 铸铁模。

1.2.7　电感耦合等离子体发射光谱仪

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

光源：氩等离子体光源，发生器最大输出功率不小于1.3 kW。

分辩率：200 nm左右时的光学分辨率不大于0.010 nm；400 nm左右时的光学分辨率不大于0.020 nm；或倒线色散率不大于0.40 nm。

仪器稳定性：仪器1 h内稳定性(RSD)小于2.0%。

**1.3 试样**

试样应在100 ℃~105 ℃烘干至恒重后，置于干燥器中冷却到室温备用。

**1.4 分析步骤**

**1.4.1 试料**

按表1称取试样，精确至0.0001 g。

**表1 试料量及定容体积**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 钯的质量分数  *w* /g/Kg | 试料质量  M/g | 试液总体积  *V*/mL | 分取试液体积  *V*/mL | 测定溶液体积*V*/mL |
| 5.000～10.000 | 1.00 | 200 | — | — |
| ＞10.000～20.000 | 0.50 | 200 | — | — |
| ＞20.000～45.000 | 0.50 | 200 | 5 | 25 |

**1.4.2 测定次数**

独立地进行两次测定，取其平均值。

**1.4.3 空白试验**

随同试料做空白试验。

**1.4.4 配料**

硅酸度：控制在0.5~1.0。将试料(2.6.1)、表2配料及约200 mg银(1.1.7)置于250mL广口瓶中混匀，移入试金坩埚内，覆盖约10 mm厚的无水硫酸钠(1.1.5)。

**表2 配料表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 熔剂组分 | 碳酸钠 | 二氧化硅 | 硼砂 | 氧化铅 | 淀粉 |
| 质量/g | 20 | 12 | 10 | 110 | 2.5 |

**1.4.5 测定**

1.4.5.1  **熔融**

将坩埚置于炉温为950 ℃的试金电炉（1.2.2）内，关闭炉门，在45 min~60 min升温至1100 ℃，保温10 min后出炉，将坩埚平稳地旋动数次，并在铁板上轻轻敲击2～3下，使附着在坩埚壁上的铅珠下沉，小心将熔融物倒入已预热且涂有深层机油的铸铁模中。冷却后使铅扣与熔渣分离，将铅扣锤成立方体，称重，使铅扣保持在30 g～40 g。

1.4.5.2  **灰吹**

将铅扣放入已在900 ℃箱式电炉中预热20 min的镁砂灰皿中，关闭炉门1 min~2 min，待熔铅脱膜后,稍开炉门，控制炉温在880 ℃进行灰吹，当合粒出现光辉点，灰吹即告结束。将灰皿移至炉门口，稍冷后放入灰皿盘中。

1.4.5.3 **溶解**

用医用止血钳取出合金颗粒，用小锤子将合粒砸成0.2 mm～0.3 mm的小薄片。

将合粒薄片置于100 mL烧杯中，加人10 mL硝酸(3.10)，盖上表面皿，低温加热至银溶解完全，加人10 mL盐酸(3.8)，蒸至湿盐状。取下冷却，用盐酸（3.11）吹洗表面皿和烧杯，加热溶解至微沸，取下冷却。将溶液与沉淀转移至200 mL容量瓶中，以盐酸（3.11）稀释至刻度，混匀。静置后按表1分取上清液，用盐酸（3.11）稀释至刻度进行测定。

1.4.5.4  **测定**

在电感耦合等离子体原子发射光谱仪最佳工作条件下，选定钯的推荐分析谱线340.458 nm，以水调零，测定试液（1.4.5.3）及随同试料空白溶液中钯的发射强度，由工作曲线计算出钯的质量浓度。

1.4.5.5 **工作曲线的绘制**

移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL钯标准溶液（1.1.14），分别置于一组100 mL容量瓶中，用盐酸（1.1.11）稀释至刻度，混匀。在最佳仪器工作条件下，选定钯的推荐分析谱线340.458 nm，以水调零，测定系列标准溶液的发射强度，减去“零”浓度溶液的强度。以钯的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

**1.5 分析结果的计果**

钯含量以钯的质量分数*w*Pd计，数值以g/kg表示，按公式（1）计算：

 ………………………… (1)

式中：

 —试液中钯的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

—空白试验中钯的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

 — 测定试液体积，单位为毫升（mL）；

 — 稀释倍数；

 — 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后三位。

**2 结果与讨论：**

2.1试样量

称取试样太少，取样的代表性不好，结果会有偏差；称取试样太多，样品中钯含量高，稀释倍数大，影响结果的准确性，一般称取0.5 g -1.0 g。

2.2 样品的还原力与面粉的加入量

树脂的种类复杂，其分子式中通常含有硫和碳两种元素，具有一定的还原力。通过测试，1g的树脂还原力约为9.5。火试金的铅扣一般控制在30 g左右，所以在配料中加入2.5 g的面粉就能满足要求。

2.3 熔剂配料的选择

在采用不同的硅酸度对2号样品进行试验，结果见表3。

表3 硅酸度试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硅酸度 | 配料成分(g) | | | | | | 结果(g/kg) |
| 称样量 | 碳酸钠 | 氧化铅 | 二氧化硅 | 硼砂 | 淀粉 |
| 0.5 | 0.5001 | 20 | 110 | 8 | 10 | 2.5 | 17.418 |
| 1.0 | 0.5006 | 20 | 110 | 12 | 10 | 2.5 | 17.614 |

由表3可知，硅酸度从0.5到1.0之间结果没有明显变化，因此我们选择硅酸度为1左右。

2.4 测定介质及酸度

移取1 mL钯标准溶液（1 mg/mL）于100 mL容量瓶中，改变其介质及酸度，测定其浓度的变化，考察溶液介质及酸度对其测定的影响，结果见表4。

表4测定介质及酸度影响（mg/L）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 5%HCL | 10%HCL | 15%HCL | 10%王水 |
| 钯 | 9.97 | 9.97 | 9.96 | 9.94 |

由表4的数据可以看出，溶液5%～15%的盐酸介质及10%的王水介质中对测定均无明显影响。

基于溶液中钯的氯络合物能够长时间稳定，选择10%的盐酸介质为好。

2.5 测定基体和杂质的影响

吸钯树脂具有分子识别功能，只吸附钯离子，其他阳离子几乎不被吸附。经过火试金分离富集后贵金属合粒以银含量为主以及残留少量的铅。合粒经硝酸溶解，加入盐酸后，银以氯化银形式沉淀，此沉淀是否对钯有吸附作用以及溶液残留的银离子、铅离子对钯的测定干扰，可采用加标回收来验证。分别称取质量为0 mg，50 mg，100 mg,200 mg的纯银金属及25 mg的纯铅金属。按照合粒方法溶解后，加入一定量的钯标准溶液，按照实验方法对其进行氯化银沉淀，定容于50 mL容量瓶中，静置沉淀后，测定其浓度，结果见表5。

表5测定基体和杂质的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 银量mg | | | | 铅量mg |
| 0 | 50 | 100 | 200 | 25 |
| 钯浓度mg/L | 10.00 | 9.96 | 9.97 | 9.98 | 9.95 |
| 回收率% | — | 99.6 | 99.7 | 99.8 | 99.5 |
| 钯浓度mg/L | 20.00 | 20.05 | 20.02 | 20.03 | 19.97 |
| 回收率% | — | 100.3 | 100.1 | 100.2 | 99.8 |
| 钯浓度mg/L | 40.00 | 39.90 | 40.01 | 39.88 | 40.05 |
| 回收率% | — | 99.7 | 100.0 | 99.7 | 100.1 |

由表5的数据可以看出，加入上述量银基体和残留少量的铅对钯的测定影响不大。

2.6 加标回收试验

称取0.5000 g的新树脂，分别准确加入10.000 mg、20.000 mg钯粉（*w*Pd≥99.99%），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表6。

表6 加标回收试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 0.5000克的新树脂Pd（ug） | 加入钯量（mg） | 测得钯量（mg） | 回收率% |
| 0.0 | 10.000 | 9.935 | 99.35 |
| 20.000 | 20.180 | 100.90 |

2.7 精密度试验

我们对4个试验样品按本方法的分析步骤进行精密度试验，其中4号样由0.5000g的新树脂和20.000 mg钯（*w*Pd≥99.99%）配成，结果见表7。

表7 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 测定结果  （g/kg） | 7.068 | 17.843 | 26.079 | 40.180 |
| 7.120 | 17.614 | 26.771 | 39.760 |
| 7.183 | 17.418 | 26.407 | 39.820 |
| 7.164 | 17.544 | 26.458 | 39.940 |
| 7.457 | 17.743 | 26.110 | 39.760 |
| 7.339 | 17.767 | 26.442 | 39.740 |
| 7.222 | 18.143 | 26.278 | 40.060 |
| 7.320 | 17.604 | 26.261 | 39.760 |
| 7.180 | 17.866 | 25.980 | 40.360 |
| 7.212 | 17.779 | 26.350 | 39.940 |
| 7.254 | 17.560 | 26.155 | 40.100 |
| 平均值（g/kg） | 7.229 | 17.716 | 26.299 | 39.947 |
| SD | 0.109 | 0.198 | 0.222 | 0.206 |
| RSD% | 1.508 | 1.118 | 0.844 | 0.516 |

2.8结论

以上试验结果表明，试样采用火法试金分离富集，硝酸盐酸溶解样品，ICP-AES测定吸钯树脂中钯量，干扰少，加标回收率在99.35％～100.90％之间，精密度良好，适用于吸钯树脂中钯量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

附件2：

吸钯树脂化学分析方法

钯量的测定 **电感耦合等离子体原子发射光谱法**

精密度试验数据处理

1 参与实验的单位

本方法由广东省工业分析检测中心负责起草，贵研资源（易门）有限公司、北矿检测技术有限公司作为一验、紫金矿业集团股份有限公司作为二验进行协同实验。

2 各实验室实验数据

表1 各实验室提供的实验数据（g/Kg）

| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 4水平 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 广东省工业分析检测中心 | 7.068 | 17.843 | 26.079 | 40.180 |
| 7.120 | 17.614 | 26.771 | 39.760 |
| 7.183 | 17.418 | 26.407 | 39.820 |
| 7.164 | 17.544 | 26.458 | 39.940 |
| 7.457 | 17.743 | 26.110 | 39.760 |
| 7.339 | 17.767 | 26.442 | 39.740 |
| 7.222 | 18.143 | 26.278 | 40.060 |
| 7.320 | 17.604 | 26.261 | 39.760 |
| 7.180 | 17.866 | 25.980 | 40.360 |
| 7.212 | 17.779 | 26.350 | 39.940 |
| 7.254 | 17.560 | 26.155 | 40.100 |
| 平均值（g/kg） | 7.229 | 17.716 | 26.299 | 39.947 |
| SD | 0.109 | 0.198 | 0.222 | 0.206 |
| RSD% | 1.508 | 1.118 | 0.844 | 0.516 |
| 贵研资源（易门）有限公司 | 7.440 | 17.661 | 26.220 | 40.400 |
| 7.421 | 17.562 | 26.775 | 39.660 |
| 7.352 | 17.848 | 26.360 | 39.750 |
| 7.473 | 17.750 | 27.220 | 40.200 |
| 7.260 | 17.371 | 26.442 | 40.034 |
| 7.562 | 17.464 | 27.147 | 39.910 |
| 7.222 | 17.960 | 27.050 | 39.840 |
| 平均值（g/kg） | 7..390 | 17.659 | 26.745 | 39.970 |
| SD | 0.120 | 0.210 | 0.407 | 0.260 |
| RSD% | 1.624 | 1.189 | 1.521 | 0.650 |
| 北矿检测技术有限公司 | 7.530 | 17.651 | 27.535 | 39.320 |
| 7.578 | 17.692 | 28.081 | 40.266 |
| 7.542 | 17.872 | 26.548 | 40.034 |
| 7.287 | 17.894 | 26.458 | 39.324 |
| 7.449 | 17.412 | 26.716 | 40.080 |
| 7.461 | 17.574 | 27.207 | 39.663 |
| 7.291 | 17.684 | 26.573 | 40.121 |
| 平均值（g/kg） | 7.448 | 17.683 | 27.017 | 39.830 |
| SD | 0.118 | 0.167 | 0.613 | 0.392 |
| RSD% | 1.581 | 0.942 | 2.27 | 0.985 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 7.549 | 17.898 | 26.819 | 39.696 |
| 7.546 | 17.583 | 26.269 | 39.850 |
| 7.721 | 17.765 | 27.232 | 40.062 |
| 7.448 | 17.722 | 27.714 | 39.485 |
| 7.467 | 17.726 | 26.983 | 39.869 |
| 7.432 | 17.927 | 27.425 | 39.100 |
| 7.535 | 17.846 | 27.590 | 40.196 |
| 7.645 | 17.975 | 27.019 | 39.946 |
| 7.704 | 17.903 | 27.264 | 39.769 |
| 平均值（g/kg） | 7.561 | 17.816 | 27.146 | 39.775 |
| SD | 0.107 | 0.12 | 0.44 | 0.326 |
| RSD(%) | 1.42 | 0.67 | 1.62 | 0.82 |

附件 3

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：吸钯树脂化学分析方法 钯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 2 | “使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪在选定的条件下，测定试液中钯的质量浓度，”建议删除“在选定的条件下，”。 | 贵研资源（易门）有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 3.14 | “加入20 mL混合酸”建议改为：加入10 mL混合酸 | 贵研资源（易门）有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 4.3 | “使用温度在950 ℃”建议改为：最高加热温度1000 ℃ | 贵研资源（易门）有限公司 | 采纳 |  |
| 4 | 7 | “ —从工作曲线上查出的钯的浓度，  —从工作曲线上查出的空白的浓度，”建议改为： —试液中钯的质量浓度，—空白试验中钯的质量浓度。 | 贵研资源（易门）有限公司 | 采纳 |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：3

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：3

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：3

（4）没有回函的单位数：0