

铅试金法测定硅氧烷铂配合物中的铂

李小玲, 肖红新, 王芳

(广东省工业分析检测中心, 广州 510651)

摘要: 硅氧烷铂配合物难于溶解。采用铅试金富集分离 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂配合物, 以银作灰吹保护剂, 得到的合粒经王水溶解后, 采用氯化铵沉淀法和 DDO 光度法测定得到铂的含量。方法回收率为 99.25%~100.2%, 相对标准偏差(RSD)为 0.64%~0.78%, 满足样品中铂含量测定要求。

关键词: 分析化学; 铅试金; 氯化铵沉淀法; 光度法; 铂; 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂
中图分类号: O652.6, O655.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0066-03

Determination of Platinum Content in Platinum-siloxane Complex by Lead Fire Assay

LI Xiaoling, XIAO Hongxin, WANG Fang

(Guangdong Industrial Analysis & Testing Center, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The platinum-siloxane complex is difficult to be dissolved. Platinum in the platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex was firstly enriched by lead fire assay using silver as the protective agent for the cupellation. And then the resulting silver alloy was dissolved in aqua regia and platinum in the solution was precipitated by using ammonium chloride and separated out by filtration. The amount of platinum remaining in the filtrate was determined by DDO spectrophotometry. The recovery rate was 99.25%~100.2%, and the relative standard deviation (RSD) was 0.64%~0.78%, meeting the requirements for the determination of platinum content in the sample.

Key words: analytical chemistry; lead fire assaying; ammonium chloride precipitation; spectrophotometry; platinum; platinum-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane

1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂配合物 $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{OPt}(0)]$ 为淡黄色液体, 在空气中稳定, 不溶于水, 溶于甲苯、二甲苯、异丙醇、双乙烯基硅油。主要用于有机合成、分析化学、医药研究、生命科学等。文献[1]报道了用 X 射线荧光分析法(XRF)测定其中铂的含量。尚未见硅氧烷铂中的铂含量的检测方法标准。

高含量铂的测定主要有氯铂酸铵重量法^[2]和 EDTA 络合滴定法^[3], 这两种方法首先要将试样溶解, 才能测定铂含量。硅氧烷铂配合物中的铂含量高, 但用王水不能直接分解。常规分解要加入硫酸、高氯酸高温发烟, 破坏有机物。由于其硅含量高,

很难将样品分解完全。

铅试金法^[4-7]利用金属铅在高温熔融时能与贵金属形成合金的性质, 捕集贵金属从而与杂质成分分离。而铂、银等贵金属与铅形成合金进入铅扣, 铅扣经灰吹使铅及部分杂质氧化成氧化物而渗于灰皿中, 贵金属不被氧化, 以纯净的合粒留在灰皿上。

本文采用铅试金法捕集硅氧烷铂配合物中的铂, 将得到的合粒中的铂用王水溶解, 采用氯化铵沉淀法与氯化亚锡-DDO 光度法测定铂的含量^[8], 从而获得 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂中铂的准确含量。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备

马弗炉(附有温度控制器, 最高使用温度为1100℃)、灰吹炉、试金坩埚(300 mL)。

镁砂灰皿: 顶部内径约35 mm, 外径约40 mm, 高约20 mm, 深约15 mm。用水泥(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3个月后备用。

1.2 试剂及标准溶液

盐酸、硝酸、氯化铵、氯化亚锡(50%的8 mol/L溶液)、DDO(0.2%的丙酮溶液)、石油醚-氯仿混合溶剂(3+1)均为分析纯。碳酸钠、二氧化硅、硼砂、黄丹(PbO)、面粉、硫酸钠均为工业纯; 金属银(含银质量分数大于99.95%)。

铂标准溶液($\rho_{Pt}=5 \mu\text{g/mL}$): 参照文献[8]的方法配制, 标准溶液介质为8 mol/L HCl。

1.3 实验方法

1.3.1 熔炼

于250 mL的广口瓶中, 加入造渣剂碳酸钠20 g, 硼砂8~10 g, 二氧化硅7~8 g, 氧化铅80 g, 面粉3.0 g, 经充分摇匀后转入到500 mL的粘土坩埚中。向坩埚中加入试样, 加入银保护剂, 加入15 g硫酸钠覆盖剂, 然后放入900℃高温箱型电炉进行高温熔解, 升温至1130℃, 保温10 min。取出, 冷却, 把坩埚砸碎, 取出铅扣。

1.3.2 灰吹

将铅扣锤成四方形, 放入在900℃下已灼烧20 min的镁砂灰皿中, 关闭炉门2 min, 待熔铅脱膜后, 稍开炉门, 将炉温保持在880℃灰吹。当合金出现光辉点时, 灰吹结束后, 取出灰皿, 冷却。

1.3.3 溶解

从灰皿中取出的合粒放入200 mL烧杯中, 加硝酸(1+1)10 mL, 在低温电热板上加热, 待银珠溶解完全后, 再加入20 mL王水, 摇动烧杯以分散氯化银沉淀, 用玻璃棒弄碎生成的氯化银沉淀, 并补加盐酸以确保铂完全溶解。加热煮沸至氯化银凝聚, 冷却后, 用慢速滤纸过滤, 用热的稀盐酸(1+99)洗涤烧杯及沉淀5~6次, 再用热水洗涤, 将滤纸洗至无色为止, 滤液转移至250 mL烧杯中, 加热浓缩。加入盐酸5 mL蒸至近干, 反复3~5次以除尽硝酸。

1.3.4 测定

将除去硝酸的试样加入4 mL盐酸(1+1)和8 mL水, 在不断搅拌下加入85℃饱和氯化铵溶液50 mL,

形成氯铂酸铵沉淀^[2]。静置过夜, 用定量滤纸过滤, 用饱和氯化铵溶液洗涤5~6次。将沉淀放入900~1000℃已恒定质量的瓷坩埚中, 灰化, 放入马弗炉中于900~1000℃下灼烧1~3 h, 冷却, 称量。

滤液采用氯化亚锡-DDO光度法^[7]测定。沉淀法与光度法测定结果之和为铂的总含量。

2 结果与讨论

2.1 试样量

经试验称取2 g以上试样, 测得结果比较稳定, 为减小称重所带来的偏差, 确保铂最后称量在0.2~0.5 g, 称取2~5 g样品(准确至0.0001 g)进行测定, 结果如表1所列。

表1 不同质量样品分析结果

Tab.1 Analysis results of different quality samples

序号	样重/g	铂量/g	测得 Pt/%
1	2.0526	0.2116	10.31
2	2.5725	0.2663	10.35
3	3.0250	0.3155	10.43
4	3.2250	0.3355	10.40
5	4.0512	0.4197	10.36
6	4.3578	0.4475	10.27
平均值/%			10.35

2.2 铅试金实验条件

2.2.1 保护剂的选择和用量

铂族金属在灰吹过程中存在明显的损失, 因此铅试金富集铂时, 通过加入适量银作铂的灰吹保护剂。当银与铂的比例达3:1时, 合粒用硝酸溶解, 铂呈铂黑状, 王水可完全溶解。若合粒银量不足, 合粒中的铂难完全溶解。根据样品处理, 实验中银的加入量为3:1。

2.2.2 试金硅酸度

实验表明, 铅试金富集铂的硅酸度为0.8时较好^[9], 回收率高。

2.2.3 共存元素的影响及消除

试样经试金分离富集后所得合粒主要为贵金属和少量铅, 银和铅在用王水溶解时生成沉淀过滤除去。样品中其他贵金属(如钯和铑)与铂伴生的可能性不大, 不需进一步处理。

2.3 加标回收实验

准确称取样品, 加入不同量的金属铂, 按照实验方法测定铂量, 计算所得回收率为99.25%~

100.2%，如表 2 所列。

表 2 加标回收实验结果

Tab.2 Results of test for recovery

序号	样品量/g	样品含铂量/g	加标量/g	回收铂量/g	回收率/%
1	2.0315	0.2116	0.0535	0.2647	99.25
2	2.5312	0.2541	0.1025	0.3559	99.32
3	3.3251	0.3458	0.0525	0.3984	100.2

2.4 样品分析

按实验方法进行测定，结果表明测定值与客户提供样品的铂含量推荐值一致，如表 3 所列。

表 3 样品分析结果

Tab.3 Analytical results for the samples and comparison of the results /%

编号	测定值	平均值	RSD	推荐值
1 [#]	12.27, 12.44, 12.38, 12.35, 12.30, 12.51	12.37	0.64	12.28
2 [#]	10.30, 10.35, 10.27, 10.40, 10.36, 10.52	10.37	0.78	10.41

3 结论

采用铅试金分离富集 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂，能定量捕集该化合物中的铂。合粒溶解后以氯化铵沉淀法测定主体铂含量，氯化亚锡-DDO 光度法测定滤液中的铂量，从而得到样品中铂的含量。方法回收率为 99.25%~100.2%，相对标准偏差(RSD)为 0.64%~0.78%。方法富集效果好，准确度高，满足此类样品中铂含量测定要求。

参考文献:

- [1] 凌钦才, 龚彦, 谢国庆, 等. 铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷中铂的测定[J]. 有机硅材料, 2014, 28(1): 32-35.
LING Q C, GONG Y, XIE G Q, et al. Determination of platinum in platinum-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane[J]. Silicone materials, 2014, 28(1) : 32-35.
- [2] 全国首饰标准化技术委员会. 铂合金首饰 铂钯含量的测定 氯铂酸铵重量法和丁二酮肟重量法: GB/T19720-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
SAC/TC 256. Platinum jewellery alloys - Determination of platinum and palladium - Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate and dimethylglyoxime: GB/T19720-2005[S]. Beijing:

Standard Press of China, 2005.

- [3] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 184-202.
Analytical Center, General Research Institute of Mining & Metallurgy. Analysis manual of ore and non-ferrous metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 184-202.
- [4] 管有祥, 徐光, 王应进, 等. 用金作保护剂铅试金富集汽车尾气净化催化剂中铂钯铑的研究[J]. 贵金属, 2011, 32(2): 67-71.
GUAN Y X, XU G, WANG Y G, et al. Study on gold as protective reagent for enrichment Pt, Pd and Rh by lead assaying for automobile exhaust-purifying catalysts[J]. Precious metals, 2011, 32(2): 67-71.
- [5] 曾念华, 谢光明. 火试金-火焰原子吸收光谱法测定矿样中铂和钯[J]. 理化检验-化学分册, 2004, 40(7): 388-391.
ZENG N H, XIE G M. Determination of platinum and palladium in mineral samples by flame absorption spectrometry after the preconcentration with lead fire assaying[J]. Physical testing and chemical analysis part B: chemical analysis, 2004, 40(7): 388-391.
- [6] 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 W S, MENG Y L, YAO M X, 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.
- [7] 丛大义. 铅试金富集 DDO 法测定多冰镍中铂与钯[J]. 矿冶, 2005, 14(2): 90-92.
CONG D Y. Determination of Pt and Pd in high-gradenickel matte by Pb-assaying enrichment and DDO analysis[J]. Mining & metallurgy, 2005, 14(2): 90-92.
- [8] 王艳红, 姜炳南, 张颖, 等. 难溶氧化铂中铂的测定[J]. 黄金, 2013, 34(9):81-83.
WANG Y H, JIANG B N, ZHANG Y, et al. Determination of platinum in indissoluble platinum oxide[J]. Gold, 2013, 34(9): 81-83.
- [9] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 75.
CAI S X, HUANG C. Analysis of precious metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 75.