

检测分析

引文格式:鲁瑞智,申培伦,谢海云,等. 碱熔-丁二酮肟分离-电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)法测定钯灰中钯含量[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(2): 107-113.

LU Ruizhi, SHEN Peilun, XIE Haiyun, et al. Determination of palladium content in palladium ash by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) with alkali fusion- butyl diketoxime separation[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 107-113.

碱熔-丁二酮肟分离-电感耦合等离子发射光谱 (ICP-OES)法测定钯灰中钯含量

鲁瑞智^{1,2,4}, 申培伦^{1,2}, 谢海云^{1,2,3}, 刘殿文^{1,2,3}, 贵琪皓^{1,2}, 汪浩翔^{1,2}

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南 昆明 650093;

3. 西南联合研究生院, 云南 昆明 650093; 4. 贵研检测科技(云南)有限公司, 云南 昆明 650106)

[摘 要] 我国对钯资源市场需求量很大,但储量匮乏,回收含钯二次资源对我国的工业发展意义重大。钯灰是回收含钯二次资源过程的一种产物,建立一种快速、准确、易掌握的检测方法为提高钯回收率和贸易提供了有力保障。本文采用过氧化钠在 750 ± 10 °C对试样进行熔融后用盐酸浸出分解试样,加入丁二酮肟络合钯形成沉淀后分离杂质,再通过盐酸-过氧化氢返溶丁二酮肟钯沉淀;使用电感耦合等离子发射光谱在最佳工作条件下对试样进行测定,选择分析谱线Pd340.458nm计算结果。该方法分别与碱熔-碲共沉淀法、密闭消解法和容量法比对,测定结果高度吻合,方法加标回收率为97.8%~100.7%,相对标准偏差(RSD)为0.36%~0.80%,测定范围为1%~15%,是一种简单、高效、准确的检测方法。

[关键词] 钯测定; 钯灰; 碱熔; 丁二酮肟沉钯; 电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)

[中图分类号] O657.31 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0107-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.011

钯是一种重要的稀贵金属,具有良好且独特的化学物理性能,可作为合金材料或催化剂广泛应用于航空、航天、汽车、石油化工、医疗等领域。我国钯资源储量匮乏,每年市场需求量很大,主要依赖进口^[1]。由于钯的稀缺性和重要性,对含钯二次资源

的回收循环利用就显得尤为重要。钯灰是含钯物料回收过程中的一种产物,对钯灰中钯含量进行快速、准确的分析,可为提高二次资源中钯回收率和公平贸易提供有力保障。

目前,相关标准^[2-4]及文献^[5-10]中涉及钯含量的测定方法主要有碱熔-碲共沉淀法、密闭消解法、容量法等。实际上,现有方法虽能对钯含量进行准确测定,但存在试样前处理条件苛刻,不易掌握等问题。如碱熔-碲共沉淀法对钯的共沉淀能力有限,在钯含量高方法捕集能力的情况下不能将钯完全沉淀而导致检测结果偏低;密闭消解法对铝、铁元素含量较高的钯灰试样溶解后存在残渣,难以判断钯元素是否完全溶出,影响检测结果的准确性;容量法

[收稿日期] 2024-10-11 [修订日期] 2024-11-15

[录用日期] 2024-11-19 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 鲁瑞智(1987—),云南昆明人,硕士研究生,工程师,研究方向为矿产资源分析与综合利用。

[通信作者] 刘殿文,工学博士,教授,研究方向为矿产资源综合利用。

[基金项目] 云南省西南联合研究生院科技专项“复杂锰银多金属共生矿梯度磁选-化学分离-胶体聚沉新方法”(202302A0370002); 云南省磷资源技术创新中心“智能开采与绿色分选技术研究”(202305AK340002)。

只适用于钯含量较高的钯灰试样测定,且前处理流程长而繁琐,检测效率不高,滴定终点不明显不易掌握。

针对现有方法对钯捕集能力有限、溶解能力弱、方法不易掌握的问题,本文提出测定新方法:采用过氧化钠在 $750 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下将钯灰熔融,再用盐酸浸出;加入丁二酮肟与钯络合形成沉淀与溶液分离,有效除去杂质元素和大量的 Na^+ ;将丁二酮肟钯沉淀通过盐酸-过氧化氢返溶,使用电感耦合等离子体发射光谱对钯含量进行测定。与现有方法相比,本文提出的方法对试样分解能力强,且因丁二酮肟对钯选择性强、络合完全,能提高对钯的捕集能力。该方法对于钯含量在 $1\% \sim 15\%$ 范围内且成分复杂不易酸溶解的钯灰试样适用性更好,具有快速、准确、稳定、易掌握的优点,弥补了现有方法的不足。

1 试验部分

1.1 主要分析仪器及最佳工作条件

主要分析仪器为电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)PerkinElmer Optima 8300;最佳工作条件为雾化气流量 0.9 L/min 、辅助气流量 0.7 L/min 、等离子气流量 15 L/min 、溶液提升量 1.0 L/min 、高频功率 $1\ 300\text{ W}$ 、测定重复次数 3 次,测定时间 30 s ,采用轴向观测,峰面积积分计算结果。

1.2 试剂和标准

1.2.1 主要试剂

盐酸($36\% \sim 38\%$),硝酸($65\% \sim 68\%$)过氧化氢($\geq 30\%$),氨水($25\% \sim 28\%$)过氧化钠均为市售分析纯;丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L);试验用水为超纯水,电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.2.2 标准工作溶液

钯标准贮备液,浓度为 $1\ 000\text{ }\mu\text{g/mL}$,购自钢研纳克检测技术股份有限公司。

准确移取钯标准贮备液逐级稀释液于一组 100 mL 容量瓶中,用盐酸($1+9$)稀释至刻度并混匀,制备成浓度为 0.00 、 0.50 、 1.00 、 10.00 、 20.00 、 $30.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的钯标准工作溶液。

1.3 试验样品

本文中钯灰试验样品由贵研资源有限公司提供,其主要成分含量如表 1 所示。

1.4 分析原理

本文中熔剂过氧化钠在高温时与试样产生复分解反应产生可溶于水和盐酸的钠盐,试样熔融物通

表 1 钯灰试样的成分含量(质量百分比)

Table 1 Composition content of palladium ash sample (mass percent)

试样编号	Pd/%	Al/%	Fe/%	Zn/%	Pb/%	Ni/%
1 [#]	1.36	2.57	2.44	0.76	0.54	0.62
2 [#]	8.72	10.32	4.79	2.33	1.74	1.61
3 [#]	14.84	16.59	7.82	1.78	2.23	0.79

过酸化浸出为溶液,加入硝酸将溶液中钯离子氧化为二价。在微酸性条件下加入丁二酮肟对钯进行络合形成黄色沉淀,反应如图 1 所示。将沉淀过滤分离杂质后加入盐酸-过氧化氢($3+1$)溶解丁二酮肟钯沉淀,重新释放钯离子,通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定钯含量。

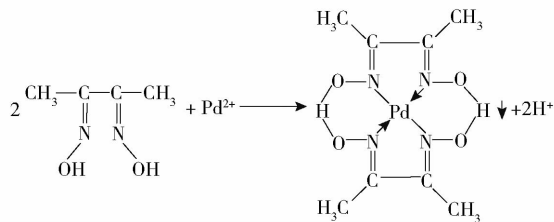


图 1 钯与丁二酮肟反应式

Fig. 1 Palladium-butadione oxime reaction

1.5 试验方法

1.5.1 碱熔分解试样

称取 $0.3 \sim 1\text{ g}$ (精确至 0.0001 g) 试样于 30 mL 高铝坩埚中,加入 3 g 过氧化钠并混匀,置于温度 $750 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中熔融 10 min ,冷却;在 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸($1+1$)将高铝坩埚中熔融物低温溶解,用水洗出高铝坩埚,加入 5 mL 硝酸加热至微沸,冷却;将烧杯中溶液转至 200 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。

1.5.2 丁二酮肟沉淀分离杂质

适量移取容量瓶中试样溶液于 250 mL 烧杯中,低温蒸至湿盐状。加入 100 mL 水和 3 mL 丁二酮肟乙醇溶液,搅拌至黄色沉淀析出后静置 15 min ;过滤溶液分离杂质,用水和氨水($1+1$)将滤纸上的钯沉淀冲洗至烧杯中,低温蒸干;加入 9 mL 盐酸和 3 mL 过氧化氢溶解钯沉淀,冷却,转至 100 mL 容量瓶并稀释至刻度,待测。

1.5.3 试样中钯含量测定

使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)在最佳工作条件下建立 0.00 、 0.50 、 1.00 、 10.00 、 20.00 、

30.00 μg/mL 钡标准工作曲线(线性系数 $r \geq 0.9999$)后,对空白液和待测液进行依次测定,并计算结果。

2 试验结果与讨论

2.1 试样的碱熔条件

2.1.1 熔剂用量和温度的选择

碱熔法具有很强的试样分解能力,常用熔剂有碳酸钠、氢氧化钠、过氧化钠。碳酸钠由于熔点较高不易采用,所以着重考察氢氧化钠和过氧化钠在不同用量和温度条件下对试样的熔融效果。向盛有 1 g 试样的高铝坩埚中分别加入 0.5 g、1 g、2 g、3 g、4 g 氢氧化钠和过氧化钠,在 650 ℃、750 ℃、850 ℃ 温度条件熔融 10 min,进行在不同熔剂用量及温度下碱熔分解能力的正交试验,试验设计如表 2 所示。

由表 2 可知,氢氧化钠的氧化性较弱,在增大试剂用量和提高温度的条件下无法将试样完全分解;过氧化钠在 750 ℃ 时可被熔融,具有较强的氧化性,随着增大试剂用量,其对试样的分解能力也不断增强,3 g 以上过氧化钠可将试样完全分解;在 850 ℃ 时由于温度过高,导致过氧化钠熔融液蒸发,降低了对试样的分解能力。因此,本方法采用过氧化钠作为熔剂,本着节约试剂降低环境污染的原则,将过氧化钠的用量控制在 3 g,温度控制在 750 ± 10 ℃ 对试样进行熔融分解,此方法分解效果好,简单易掌握。

2.1.2 熔融时间的影响

平行称取 5 份试样,加入 3 g 过氧化钠,在 750 ± 10 ℃ 的马弗炉中分别熔融 3 min、5 min、10 min、15 min、20 min,按 1.5 部分方法处理并测定试样,通过计算钡溶解率考察熔融时间对测定结果的影响,如图 2 所示。

由图 2 可知,过氧化钠对试样的溶解率随着熔融时长的增加而不断增高,熔融时长在 10 min 以上溶解率达到 99.5% 以上,说明试样已被完全溶解,为提高检测效率,可将熔融时长选择为 10 min。

2.2 杂质元素对钡测定的干扰及消除

在钡灰试样的碱熔浸出液中存在如铝、铁、镍、铅、锌等杂质元素和大量的 Na^+ ,其中 Na^+ 对钡元素的测定干扰较大,不仅导致测定结果偏低而且容易堵塞仪器的进样系统。通过加入丁二酮肟与钡形成沉淀后固液分离,再通过多次清洗丁二酮肟钡沉淀的方式可将杂质元素和 Na^+ 除尽,以消除干扰。

表 2 不同熔剂、用量和温度的正交试验

Table 2 Orthogonal tests for different fluxes, dosages and temperatures

熔剂	温度/℃	用量/g	分解效果
氢氧化钠	650	0.5	熔融液流动性差,盐酸溶解后存在大量残渣,分解不完全
		1	
		2	
		3	
	750	0.5	同 650℃ 分解效果
		1	
		2	
		3	
	850	0.5	熔融液无流动,盐酸溶解后存在大量残渣,分解不完全
		1	
		2	
		3	
	650	0.5	未熔融,盐酸溶解后存在大量残渣,分解不完全
		1	
		2	
		3	
过氧化钠	750	0.5	熔融液流动性差,盐酸溶解后存在大量残渣,分解不完全
		1	熔融液流动性差,盐酸溶解后存在少量残渣,分解不完全
		2	熔融液流动性好,盐酸溶解后清亮无渣,分解完全
		3	熔融液无流动,盐酸溶解后存在大量残渣,分解不完全
	850	0.5	熔融液无流动,盐酸溶解后存在少量残渣,分解不完全
		1	熔融液无流动,盐酸溶解后少量试样吸附于坩埚,浸出不完全
		2	熔融液无流动,盐酸溶解后少量试样吸附于坩埚,浸出不完全
		3	熔融液无流动,盐酸溶解后少量试样吸附于坩埚,浸出不完全
		4	试样吸附于坩埚,浸出不完全

2.3 丁二酮肟沉淀钡的条件

2.3.1 丁二酮肟的使用量

分别在含钡量为 1 mg、2 mg、3 mg、4 mg、5 mg、6 mg 的配制溶液中加入 1 mL 丁二酮肟乙醇溶液,搅拌至黄色沉淀析出后静置 15 min,用滤纸过滤沉淀并将滤液收集至 100 mL 容量瓶中定容后测定钡含量,通过计算钡沉淀率考察丁二酮肟的使用量,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,10 mg 丁二酮肟对钡含量在 3 mg 以内的沉淀率基本保持在 99.9%,随着钡含量继续

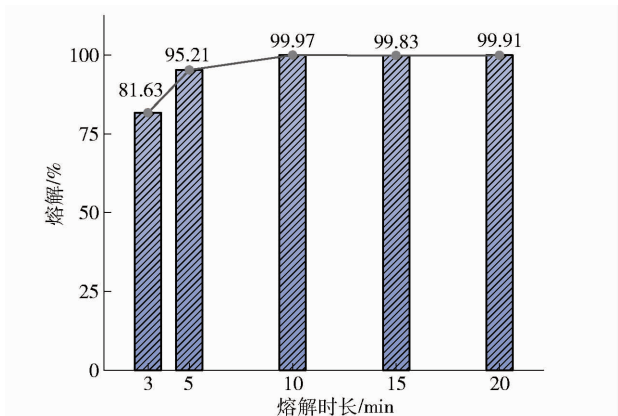


图2 熔融时间对试样熔解率的影响

Fig.2 Effect of melting time on the melting rate of the sample

增加沉淀率开始下降。由此可将丁二酮肟的加入量与钯含量的理论比例定为 10:3, 为保证实际沉淀完全, 可将丁二酮肟过量 1~3 倍^[11] 加入为宜。

表3 丁二酮肟相对加入量对钯沉淀率影响

Table 3 Effect of relative amount of butanedione oxime on palladium precipitation rate

含钯量/mg	丁二酮肟加入量/mg	滤液中含钯量/mg	钯沉淀率/%
1	10	0.001	99.90
2	10	0.002	99.90
3	10	0.002	99.93
4	10	0.188	95.30
5	10	0.766	84.68
6	10	2.052	65.80

2.3.2 沉淀静置时间

将一组 100 mL 含钯量为 3 mg 的配制溶液中加入 3 mL 丁二酮肟乙醇溶液, 搅拌至黄色沉淀析出后分别静置 0 min、5 min、10 min、15 min、20 min, 用滤纸干过滤沉淀并测定滤液中钯浓度, 计算钯沉淀率以考察沉淀静置时间对钯沉淀效果的影响, 如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着静置时长增加, 滤液中钯浓度降低, 钯沉淀率上升, 静置 15 min 后沉淀率达 99.5% 以上并基本无变化。为提高检测效率, 可将沉淀静置时长控制在 15 min。

2.4 酸度对测定的影响

在仪器测定时, 试液中的无机酸因自身黏度、密

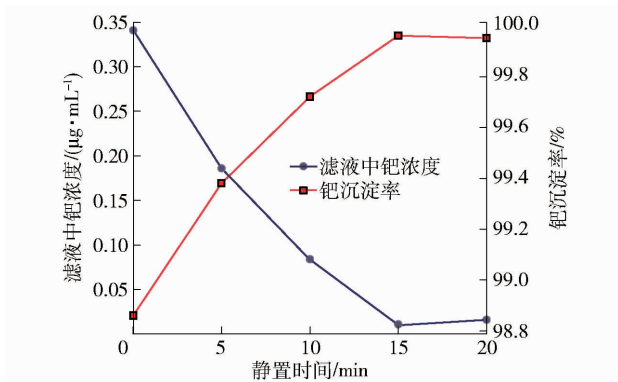


图3 静置时间对钯沉淀效果的影响

Fig.3 Effect of settling time on palladium precipitation

度等物理性质, 在酸度过高时不但对仪器雾化效果造成一定影响, 导致信号强度的波动, 也会增大试液的黏稠度而导致进液管提升速度下降, 最终影响测定结果。本文中待测液以盐酸介质为主, 通过对含量为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钯溶液分别在 5%、10%、20%、30%、40% 盐酸介质下进行 7 次测定, 考察不同酸度条件对钯浓度的测定影响, 结果如图 4 所示。

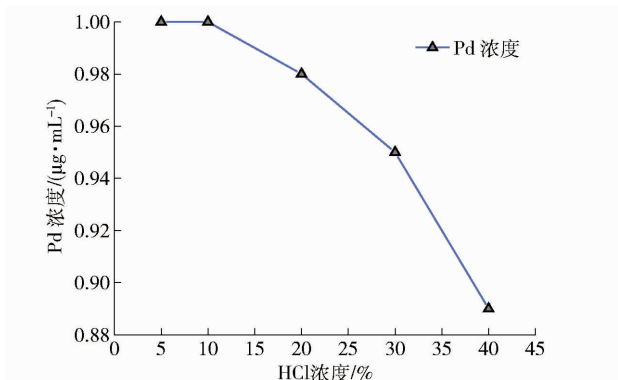


图4 HCl 浓度对钯测定的影响

Fig.4 Effect of HCl concentration on determination of palladium

由图 4 可知, 钯的测定浓度在 10% 盐酸介质以内不受影响, 10% 以上的盐酸介质随着酸度增加测定浓度下降。为保证测定结果的准确, 试样溶液的盐酸酸度应控制在 10% 以内。

2.5 分析谱线选择

选择分析谱线时, 可考虑谱线的扫描图、信噪比、发射强度等因素。综合比较仪器推荐的谱线 Pd340.458nm、Pd363.470nm、Pd324.270nm、Pd248.892nm, 最终选择 Pd340.458nm 为分析谱线,

此谱线强度较高、信噪比高、峰形好。

2.6 校准曲线与检出限

在仪器最佳工作条件下,对浓度为 0.00、0.50、1.00、10.00、20.00、30.00 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液进行测定,以 Pd 的测定含量为 Y 轴,标准工作溶液浓度为 X 轴,建立标准工作曲线,相关系数达到 $r \geq 0.9999$ 后对空白溶液连续测定 11 次,将测定值的 3 倍标准偏差作为检出限。此方法检出限为 0.9 $\mu\text{g/g}$,满足测定要求。

2.7 加标回收试验

平行称取 1[#]试样 1 g、2[#]试样 0.5 g、3[#]试样 0.3 g (精确至 0.000 1 g)各 3 份,分别加入不同浓度的钡标准溶液,按 1.5 部分方法处理和测定,根据测定结果计算加标回收率,如表 4 所示。

表 4 试样加标回收率

Table 4 The result of sample spiking recovery rate				
试样编号	钡本底值/mg	钡加标量/mg	钡测定值/mg	钡回收率/%
1 [#]	14.10	7.00	21.15	100.7
	13.57	14.00	27.53	99.7
	12.95	25.00	37.51	98.2
2 [#]	44.63	20.00	64.66	100.2
	43.76	40.00	83.18	98.6
	39.03	80.00	118.42	99.2
3 [#]	52.01	25.00	76.93	99.7
	50.72	50.00	100.37	99.3
	43.12	80.00	121.32	97.8

由表 4 可知,方法的加标回收率为 97.8% ~ 100.7%,满足此类样品测定准确度的要求。

2.8 精密度试验

平行称取 1[#]试样 1 g、2[#]试样 0.5 g、3[#]试样 0.3 g (精确至 0.000 1 g)各 7 份,按照 1.5 部分方法进行处理和测定,计算测定结果精密度,如表 5 所示。

表 5 精密度测定结果

Table 5 The result of precision			
试样编号	测定值/%	平均值/%	RSD/%
1 [#]	1.37, 1.35, 1.36, 1.37, 1.36, 1.36, 1.34	1.35	0.80
2 [#]	8.76, 8.71, 8.69, 8.74, 8.70, 8.68, 8.75	8.72	0.36
3 [#]	14.84, 14.86, 14.92, 14.89, 14.77, 14.81, 14.75	14.83	0.42

由表 5 可知,方法相对标准偏差(RSD)为 0.36% ~ 0.80%,精密度较好。

2.9 不同方法结果比对

将本文方法对 1[#]、2[#]、3[#]试样的测定结果分别与碱熔-碲共沉淀法、密闭消解法和容量法的测定结果进行比对,每种方法平行测定 5 次,结果如表 6 所示。

表 6 不同方法结果比对

Table 6 Comparison of results of different methods						
测定序号	1 [#] 试样		2 [#] 试样		3 [#] 试样	
	本方法/%	碱熔-碲共沉淀法/%	本方法/%	密闭消解法/%	本方法/%	容量法/%
No. 1	1.37	1.34	8.71	8.66	14.84	14.95
No. 2	1.32	1.31	8.69	8.71	14.73	14.78
No. 3	1.35	1.36	8.74	8.73	14.86	14.80
No. 4	1.36	1.35	8.70	8.77	14.93	14.84
No. 5	1.30	1.38	8.75	8.75	14.81	14.89
平均值	1.34	1.35	8.72	8.72	14.83	14.85

如表 6 所示,本方法对钡含量在 1% ~ 15% 范围内的钡灰试样进行测定,结果分别与碱熔-碲共沉淀法、密闭消解法和容量法对比吻合,相较于现有方法,本方法适用性更好,更加高效、简便易掌握。

3 结论

针对现有方法存在溶解能力弱、对钡捕集能力有限、方法不易掌握等弊端。本文提出在温度 $750 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$,通过过氧化钠熔融试样后盐酸浸出分解,丁二酮肟分离杂质,电感耦合等离子体发射光谱对钡含量进行测定。试验结果表明,该方法的测定范围为 1% ~ 15%,加标回收率为 97.8% ~ 100.7%,相对标准偏差(RSD)为 0.36% ~ 0.80%,测定结果与碱熔-碲共沉淀法、密闭消解法和容量法比对结果吻合。该方法具有试样分解能力强,钡选择性好且捕集能力强,易于掌握,适用性好的优势,是一种简便、高效、准确的检测方法,满足了生产和公平贸易的需要。

[参考文献]

[1] 刘贵清,刘昱辰,张帆,等. 钡工业化应用及市场分析[J]. 中国资源综合利用,2023,41(7):108-111.
LIU Guiqing, LIU Yuchen, ZHANG Fan, et al. Industrial

- application and market analysis of palladium[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023, 41(7): 108–111.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会. 钯炭化学分析方法 钯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: YS/T 1072—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- National Technical Committee on Nonferrous Metals of Standardization Administration of China. Chemical analysis methods of palladium-carbon-determination of palladium contents-Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: YS/T 1072—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [3] 全国有色金属标准化技术委员会. 废钯炭催化剂化学分析方法 钯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: GB/T 30014—2013 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- National Technical Committee on Nonferrous Metals of Standardization Administration of China. Methods for chemical analysis of spent palladium-carbon-Determination of palladium-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry GB/T 30014—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会. 钯化合物分析方法 钯量的测定 二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法: GB/T 23276—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- National Technical Committee on Nonferrous Metals of Standardization Administration of China. Method for chemical analysis of palladium compounds-determination of palladium content-complexometric titration using butanedione dioxime releasing EDTA: GB/T 23276—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [5] 王铁, 刘殿丽, 王明刚, 等. 离子发射光谱法测定钯炭催化剂中钯含量[J]. 聚酯工业, 2015, 25(6): 31–39.
- WANG Tie, LIU Dian li, WANG Minggang, et al. Determination the Pd content in Pd-C catalyst by ICP emission spectroscopy[J]. Polyester Industry, 2015, 25(6): 31–39.
- [6] 成春喜. 碱熔-碲共沉淀分离-ICP-OES 法测定脱氧催化剂中的铂钯含量[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1): 47–50.
- CHENG Chunxi. Alkali fusion-telluriumco-precipitation separation-ICP-OES method for determination of Pt and Pd in deoxygenation catalyst [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1): 47–50.
- [7] 安中庆, 范兴祥, 毛莹博, 等. 碱熔-碲共沉淀分离-电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定废弃环保催化剂中铂钯钨[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(4): 368–373.
- AN Zhongqing, FAN Xingxiang, MAO Yingbo, et al. Determination of platinum, palladium and rhodium in waste environmental protection catalyst by in ductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP – AES) with alkali fusion tellurium coprecipitation separation [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(4): 368–373.
- [8] 魏小娟, 刘秋香, 谢智平, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废钯炭催化剂中钯[J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 32–36.
- WEI Xiaojuan, LIU Qiuxiang, XIE Zhiping, et al. Determination of platinum in waste palladium-carbon catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 32–36.
- [9] 马媛, 李青, 杨晓滔, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钯炭中钯[J]. 冶金分析, 2016, 36(8): 69–72.
- MA Yuan, LI Qing, XIE Zhiping, et al. Determination of platinum in waste palladium-carbon by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(8): 69–72.
- [10] 肖红新, 岳伟, 庄艾春, 等. 湿法分解-ICP-AES 测定废钯炭催化剂中的钯[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 175–177.
- XIAO Hongxin, YUE Wei, ZHUANG Aichun et al. Determination of platinum in spent palladium carbon catalyst by ICP-AES [J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 175–177.
- [11] 王艳红, 宫嘉辰, 陆小娟, 等. 丁二酮肟沉淀钯-EDTA 滴定法测定富钯物料中的钯[J]. 有色矿冶, 2011, 27(5): 53–58.
- WANG Yanhong, GONG Jiachen, LU Xiaojuan, et al. Dimethylglyoxime precipitate palladium-determines palladium in the rich palladium material by EDTA titrimetric method [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2011, 27(5): 53–58.

Determination of palladium content in palladium ash by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) with alkali fusion- butyl diketoxime separation

LU Ruizhi^{1,2,4}, SHEN Peilun^{1,2}, XIE Haiyun^{1,2,3}, LIU Dianwen^{1,2,3}, GUI Qihao^{1,2}, WANG Haoxiang^{1,2}

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650093, China;

3. Southwest United Graduate School, Kunming 650093, China;

4. Sino-Platinum Metals Testing Technology (Yunnan) Co., Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Palladium resource market in China has a large demand but lack of reserves. The recovery of secondary palladium resources is of great significance to the industrial development of our country. Palladium ash is the product of palladium containing secondary resources recovery. Establishing a rapid, accurate and easy-to-master

detection method provides a strong guarantee for improving palladium recovery and trade. In this paper, the sample was melt with sodium peroxide at $750 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, The impurities are separated after palladium complexation by diketoxime is precipitated, and then through hydrochloric acid-hydrogen peroxide resolubilization of palladium butanedione oxime precipitated, the contents of palladium were determination by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) under optimal operating conditions. It is selection wavelength Pd340.458nm to result computation. The results of this method are highly consistent with alkali melt-telluriumco-precipitation, acid dissolution and volumetric method. The recoveries were 98.2% ~ 100.8% and the relative standard deviation (RSD) was 0.36% ~ 0.80% and the measurement range was 1% ~ 15%. This method is a simple, efficient and accurate method.

Key words: palladium determination; palladium ash; alkali fusion; diacetyldioxime precipitated palladium; inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES)

西部矿业湘和有色实现氧化锌完全替代锌焙砂

一季度,西部矿业湘和有色通过自产氧化锌替代锌焙砂,累计替代量达到 4 836 t,实现了 100% 的替代率,浸出工序和中和除铁工序运行稳定,基本确保了铅、锌冶炼单位含锌物料的内部循环利用,标志着湘和有色在环保和高效生产方面取得实质性进展。

为深化西部矿业集团铜铅锌冶炼系统的协同效能,构建有价金属综合回收循环体系,推进利润增长极的战略规划,湘和有色紧扣高质量发展主线,于 2024 年 11 月开展自产氧化锌替代焙砂作中和剂实践项目。“根据前期试验研究结果,我们联合西矿科发公司成立了氧化锌替代焙砂专项技术攻关小组,深入研究并对标行业先进的工艺指标,开展多层次技术研讨与系统性实验验证,为确保项目顺利开展奠定坚实基础。”湘和有色党委副书记、总经理刘文生说。

湘和有色湿法系统中和除铁工序由中和及除铁两段组成。在中和段,焙砂被用作中和剂,用以中和氧压浸液中的酸性物质,在除铁段通过添加焙砂并通入氧气,去除中和后液中铁、砷、锑等杂质。采用氧化锌替代焙砂,通过对氧化锌碱洗、水洗等步骤,主要用于去除氟氯离子,之后氧化锌矿浆通过泵送至中和反应槽,用以替代中和除铁焙砂作为中和剂。

为尽快实现自产氧化锌替代焙砂生产工艺,湘和有色紧密联系生产实际,对工艺流程进行了深入的分析和改进,集中精力解决制约生产的瓶颈问题。通过现场开展验证试验,优化工艺参数,确定最佳碱洗参数,并及时调整碳酸钠碱洗工艺剂参数;增加缓冲罐,将溢流碱洗矿浆泵送至中和剂储槽,降低氧化锌结块堵塞管道风险;根据中和除铁需求量及时调整氧化锌矿浆浓度,严控并固化操作时中和 pH 值,使中和浓密机上清液 pH 值稳定在 3.5 ~ 4.0 之间,改造中和底流返除铁首槽及除铁底流管道,优化除铁工序氧化锌替代焙砂时增加铁渣循环量等。同时,强化现场管理,加强员工技能培训,梳理更新操作规程,确保氧化锌替代焙砂后中和除铁工序稳定运行。

科技创新是不断尝试摸索、自我迭代的过程。面对技术难题,湘和有色历经百余日攻坚,通过构建创新工艺体系并实施参数动态优化,成功突破氧化锌作中和剂时氟氯杂质富集的技术壁垒,实现对锌焙砂的完全替代。该项技术革新不仅使每吨矿产锌成本降低 750 元,还提升砷锑锕等杂质开路效率,使系统杂质处于动态平衡。这不仅实现了自产氧化锌替代焙砂生产工艺,同时还实现了除铁尾渣零返釜处理工艺突破,释放二段氧压釜 31% 的产能,为下一步提高锌精矿处理量打下坚实基础。

(资料来源:中国有色金属报)