

文章编号:0254-5357(1999)04-0267-04

# 等离子体质谱法快速测定 地质样品中的痕量铂族元素和金

漆 亮, 胡 静

(中国科学院贵阳地球化学研究所 矿床地球化学开放实验室, 贵阳 550002)

**摘要:** 1~5 g 试样于刚玉坩埚中经  $Na_2O_2$  熔融分解, 王水浸取后蒸发脱水除  $SiO_2$ , 硼共沉淀富集铂族元素和金, 用同位素稀释-等离子体质谱法测定  $Ru$ 、 $Pd$ 、 $Jr$  和  $Pt$ , 内标法测定  $Rh$  和  $Au$ 。按取样 5 g 计算, 方法的测定限小于 0.35 ng/g, 经 CCRMP (Canadian certified reference material project) 6 个铂族元素标样分析验证, 其结果与标准值基本吻合, 5 次平行测定的 RSD 在 1.5%~6.5%。

**关键词:** 铂族元素; 同位素稀释法; 等离子体质谱; 共沉淀

**中图分类号:** O614.82; O657.63      **文献标识码:** A

目前测定铂族元素的仪器分析方法主要有中子活化<sup>[1~6]</sup>、等离子体发射光谱<sup>[7]</sup>、等离子体质谱等。等离子体质谱法具有灵敏度高、检出限低、质谱图简单的特点, 已成为铂族元素测定的有力工具<sup>[8~14]</sup>。而同位素稀释法又具有准确度高, 不需要对分析元素进行严格的定量回收, 已应用于铂族元素的测定<sup>[12, 13]</sup>。由于铂族元素在地质样品中含量极低, 且分布不均匀, 因此必须对样品进行分离富集。目前国内对外铂族元素的富集方法主要有火试金法<sup>[1~3, 8~10, 14]</sup>;  $Te$  共沉淀法和火试金法结合共沉淀法<sup>[4, 8, 9, 13]</sup>; 离子交换分离富集法<sup>[7, 12]</sup>。火试金法可以捕集全部铂族元素, 但该方法分析手续相对较为复杂, 且试剂提纯较困难。酸溶结合碱熔共沉淀方法, 其分析手续相对较简单, 且所用试剂均较易提纯, 检出限也较低。

本方法直接用  $Na_2O_2$  碱熔分解试样,  $Te$  共沉淀富集, 同位素稀释-ICP-MS 法测定。所用试剂中 HCl 和  $SnCl_2$  均经过两次  $Te$  共沉淀提纯, 故空白值的主要来源为  $Na_2O_2$ , 实验表明所用  $Na_2O_2$  中铂族元素含量均低于 0.02 ng/g。因此本实验所用试剂都具有极低的空白值, 方法检出限很低, 操作手续较简单。两次  $Te$  共沉淀富集, 使得需要直接测定的  $Rh$  和  $Au$  的回收率大于 95%。实验采用 Lu 作为内

标来扣除基体效应和仪器漂移带来的误差, 使得单同位素的  $Rh$  和  $Au$  的测定结果更为可靠。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

Finnigan MAT ELEMENT 型高分辨等离子体质谱仪, 分辨率 300~3 000~7 500 可调。

微孔滤膜 0.45  $\mu m$  (北京化工学校附属工厂), 抽滤装置 (Millipore)。

$Na_2O_2$  分析纯 (天津市化学试剂批发部监制), HCl 和  $SnCl_2$  分析纯, 经  $Te$  共沉淀提纯, 备用。1 g/L  $Te$  溶液: 0.1 g 高纯金属  $Te$ , 溶于 2 mL 热王水中, 蒸馏水稀释至 100 mL。同位素稀释剂<sup>101</sup>Ru、<sup>105</sup>Pd、<sup>194</sup>Pt、<sup>193</sup>Ir 50  $\mu g/L$  (US Services Inc), Rh 和 Au 储备液 10 mg/L。

### 1.2 仪器工作参数

等离子体质谱仪工作参数见表 1。

### 1.3 HCl 和 $SnCl_2$ 溶液的提纯

取 HCl 500 mL 于 1 L 烧杯中, 于电热板上煮沸, 加 8 mL 1 g/L 的  $Te$  溶液, 再加 15 mL 1 mol/L 的  $SnCl_2$  溶液, 边加边搅拌, 加热至沸使  $Te$  沉淀凝聚, 再加入 8 mL  $Te$  溶液, 重复上述手续。冷却、过

收稿日期: 1999-02-10; 修订日期: 1999-06-26

作者简介: 漆亮(1964-), 男, 四川安岳人, 高级工程师, 从事等离子体质谱分析。

滤, 即得不含铂族元素的 HCl 溶液。

取 94.6 g 分析纯 SnCl<sub>2</sub> 溶于 500 mL 12 mol/L 的 HCl 中, 加热至沸, 加入 8 mL 1 g/L 的 Te 溶液, 继续加热至 Te 沉淀凝聚, 再重复一次。冷却过滤, 即得不含铂族元素的 1 mol/L SnCl<sub>2</sub> 溶液。

HCl-SnCl<sub>2</sub> 提纯前后铂族元素含量对比见表 2。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of instrument

参数 parameter	设定值 values	参数 parameter	设定值 values
P 入射 forward power	1.2 kW	高真空 analyzer vacuum	(1~9) × $10^{-5}$ Pa
P 反射 reflected power	< 2 W	分辨率 resolution	300
v 载气 nebulizer gas flow rate	0.70 L/min	质谱扫描方式 MS sweep way	跳峰 peak jumping
v 冷却气 coolant gas flow rate	13.50 L/min	扫描次数 sweeps	40
v 辅助气 auxiliary gas flow rate	0.6 L/min	每个峰 取样点数目 points per peak	10
前级真空 fore vacuum	$2.31 \times 10^{-2}$ Pa	t 停留 dwell-time	0.006 s

表 2 提纯前后 HCl 和 SnCl<sub>2</sub> 中铂族元素含量对比

Table 2 Concentration of PGEs in HCl and SnCl<sub>2</sub> with and without purification w<sub>B</sub>/10<sup>-9</sup>

元素	HCl		SnCl <sub>2</sub>			
	El.	提纯前	超纯试剂	提纯后	提纯前	提纯后
Ru	0.03	0.02	< 0.005	0.52	< 0.005	
Rh	0.02	0.02	< 0.005	0.15	< 0.005	
Pd	0.10	0.008	< 0.005	0.54	< 0.005	
Ir	0.01	0.007	< 0.005	0.08	< 0.005	
Pt	0.11	0.09	< 0.005	0.58	< 0.005	
Au	0.008	0.009	< 0.005	0.11	< 0.005	

#### 1.4 实验方法

取 0.500 0~5.000 0 g 标样[WGB-1(辉长岩)、TDB-1(辉绿岩) 5 g; UMT-1(超镁铁质岩尾矿)、WPR-1(橄榄岩)、WMG-1(辉长岩) 1 g; WMS-1(硫化矿) 0.5 g]于已用新配王水清洗过

的刚玉坩埚中, 加入 50 ng 的 Pt、Pd、Ru、Ir 稀释剂并于低温电热板上烘干, 加入 3~4 倍样品量的 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 将样品与 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混匀, 放入低温马弗炉中, 将温度升至 700 ℃时, 保温 10 min。待马弗炉稍冷后, 取出坩埚放入 125 mL 已用王水清洗过的烧杯中, 热水提取, 洗出坩埚, 加入经提纯的 HCl 使沉淀全部溶解并过量 10 mL, 在低温电热板上蒸至近干, 使硅酸脱水, 加入 10 mL HCl、70 mL 蒸馏水, 加热溶解盐类, 过滤除去大部分 SiO<sub>2</sub> 以便 Te 沉淀的过滤更易进行。于滤液中加入 2.5 mL 1 g/L 的 Te 溶液, 加热至沸, 加入 1 mol/L 的 SnCl<sub>2</sub> 溶液至刚出现 Te 沉淀后再过量 5 mL, 加热至沸使沉淀凝聚成团, 再加入 2.5 mL Te 溶液, 重复上述步骤。取下冷却, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 1 mol/L 的 HCl 清洗 5 次, 将滤膜及沉淀转移至原烧杯中, 新配王水溶解沉淀, 加入 50 ng Lu 内标溶液, 移去滤膜, 蒸至约 0.5 mL 时, 将溶液转移至 10 mL 比色管中, 最后体积为 5 mL, 待测。空白溶液与上述步骤同样操作。

Rh-Au 的标准曲线为 0.5~40 μg/L, 与上述 Te 共沉淀步骤同样操作。

## 2 结果和讨论

### 2.1 结果计算与质量歧视效应的校正

结果计算公式为  $C = \frac{MK(B_i - B_k \cdot R)}{W(A_i \cdot R - A_k)}$ , 其中:

C 为被测元素含量(ng/g); W 为取样量(g); M 为稀释剂加入量(ng); R 为测得的同位素强度比值; B<sub>k</sub> B<sub>i</sub> 为稀释剂中主同位素和参考同位素丰度; A<sub>k</sub> A<sub>i</sub> 为其自然丰度; K 为元素自然原子量与稀释剂原子量的比值。质量歧视利用 20 μg/L 的 Ru、Pd、Pt、Jr 标准溶液进行校正。

实验中同位素稀释剂来自 US Services Inc, 各元素的同位素丰度见表 3。

表 3 稀释剂各同位素丰度

Table 3 The abundance of isotopes in spikes

元素	丰度( $w_B/10^{-2}$ )	元素	丰度( $w_B/10^{-2}$ )
El.	abundance	El.	abundance
<sup>99</sup> Ru	0.24	<sup>191</sup> Ir	0.67
<sup>101</sup> Ru	96.03	<sup>193</sup> Ir	99.33
<sup>106</sup> Pd	2.35	<sup>195</sup> Pt	3.78
<sup>105</sup> Pd	96.58	<sup>194</sup> Pt	95.06

## 2.2 沉淀酸度及 $\text{SnCl}_2$ 用量对碲共沉淀的影响

取  $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$  各 100 ng, 用 HCl 调整为不同的酸度( $c$ ), 按上述实验条件进行共沉淀, 最后定容为 10 mL, ICP-MS 测得各元素的回收率( $R$ , recovery) 见表 4。

表 4 酸度对 Te 共沉淀回收率的影响

Table 4 The effect of acidity on the recovery of Te coprecipitation

$c(\text{HCl}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	R / %					
	$\text{Ru}$	$\text{Rh}$	$\text{Pd}$	$\text{Ir}$	$\text{Pt}$	$\text{Au}$
1	96.5	95.5	98.8	52.5	93.5	96.3
2	95.9	94.4	98.9	64.4	98.5	96.9
4	102	91.3	97.9	74.2	93.3	98.7

表 4 结果表明, 在 1 mol/L HCl 介质中  $\text{Rh}$ 、 $\text{Au}$  可以定量回收,  $\text{Ru}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}$  四个元素由于是采用同位素稀释法测定, 能否定量回收对结果的影响并不大。

由于样品中含有大量的  $\text{Fe}^{3+}$ , 将损失部分  $\text{SnCl}_2$ , 不同的样品含  $\text{Fe}^{3+}$  量不同, 消耗的  $\text{SnCl}_2$  量也不同, 实验采取用  $\text{SnCl}_2$  还原至  $\text{Fe}^{3+}$  黄色褪尽至刚出现 Te 沉淀时, 再加入 5 mL 1 mol/L 的  $\text{SnCl}_2$  溶液, 在 1 mol/L 的 HCl 介质中可使  $\text{Rh}$ 、 $\text{Au}$  回收率达到 95% 以上。

## 2.3 内标元素的选择

由于仪器漂移及基体效应的影响, 对  $\text{Rh}$ 、 $\text{Au}$  的测定必须选择一个内标元素来加以校正。由于铂族

元素分离富集的特殊性, 几乎没有一个元素在样品中含量极微又能和铂族元素一起共沉淀, 并且其灵敏度和质量数与铂族元素相近。因此内标元素的加入只能在其沉淀以后。实验结果表明, 在最后富集铂族元素的溶液中测定出 20~50  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 In, 这是由于  $^{115}\text{Sn}$  的贡献, 因此不能选择 In 作为内标元素。本实验选择稀土元素 Lu 作为内标元素, 样品中稀土元素不与铂族元素一起共沉淀, 并且在 14 个稀土元素中 Lu 含量最低, 最终富集铂族元素的溶液中几乎不含 Lu, 因此本文选用 Lu 作为内标元素。

## 2.4 方法测定限及精密度

按样品处理步骤, 对全流程空白溶液平行测定 5 份, 其 3 倍标准偏差所对应的浓度值即为测定限( $L_Q$ , quantification)。取 UMT-1 样平行测定 5 次, 其相对标准偏差(RSD)结果见表 5。

表 5 方法测定限及精密度

Table 5 The quantification limits and precision

元素 El.	$L_Q / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD / %	元素 El.	$L_Q / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD / %
Ru	0.045	6.5	Ir	0.020	3.5
Rh	0.024	6.1	Pt	0.23	1.5
Pd	0.11	2.2	Au	0.32	2.5

## 2.5 样品分析结果

按上述分析流程, 对 CCRMP 系列 6 个铂族元素标样进行分析, 其结果对照见表 6, 本法测定结果与标准值基本吻合。

表 6 样品分析结果

Table 6 Analytical results of PGEs in reference materials

$w_B / 10^{-9}$

样品 Sample No.	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt		Au	
	测定值 found	标准值 standard										
WGB-1	0.28	0.3	0.34	0.32	14.5	13.9	0.35	0.33	6.5	6.1	3.4	2.9
TDB-1	/		/		23.5	22.4	/		6.3	5.8	6.7	6.3
UMT-1	10.2	10.9	9.1	9.5	112	106	9.1	8.8	121	128	54	48
WPR-1	20.6	22	12.8	13.4	242	235	12.7	13.5	294	285	45	42
WMG-1	36.5	35	25.1	26	395	382	49.2	46	751	731	116	110
WMS-1	105	99	232	225	1216	1185	247	235	1805	1741	285	279

### 3 结语

本方法简化了铂族元素的分离富集手续, 易于操作, 减轻了铂族元素分析的劳动强度。试剂的提纯方法较简单, 试剂经提纯后, 全流程空白值极低。每个刚玉坩埚可使用10次以上, 试剂用量少, 适合于大批量铂族元素的测定。但对于低含量铂族元素样品, 由于取样量较少, 样品均匀性对实验结果可能有影响, 因此要求在样品制备时, 应尽量保证其有较好的均匀性。本方法对铂族元素含量在5 ng/g以上的样品测定结果稳定可靠。从标样分析结果来看, 只要保证样品的均匀性, 低含量铂族元素的结果也较满意。

### 4 参考文献

- [1] Li Xiaolin, Tong Chunhan, Zhu Jieqing, et al. Determination of Platinum Group Elements in Four New Reference Samples of Marine Sediments and Nodules by Neutron Activation Analysis after Nickel Sulphide Fire Assay Preconcentration [J]. *Geostandards Newsletter*. 1996, 20(2): 263.
- [2] Li Xiaolin, Tong Chunhan. Neutron Activation Analysis after a Nickel Sulphide Fire Assay Preconcentration for Determination of all Platinum Group Elements in Rocks [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1995, 196(1): 11.
- [3] McDonald I, Hart R J, Tredoux M. Determination of the Platinum-group Elements in South African Kimberlites by Nickel Sulphide Fire-assay and Neutron Activation Analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*. 1994, 289: 237.
- [4] Stone W E, Crocket J H. Determination of Noble and Allied Trace Metals Using Radiochemical Neutron Activation Analysis with Tellurium Coprecipitation [J]. *Chemical Geology*. 1993, 106: 219.
- [5] 李晓林, 童纯菡, 朱节清. 大洋多金属结核和深海沉积物标准物质中铂族元素的中子活化分析[J]. 岩矿测试. 1998, 17(3): 167.
- [6] 马配学, 侯泉林, 毛雪瑛, 等. 地质样品中超痕量铂族元素的中子活化分析[J]. 岩矿测试. 1995, 14(3): 208.
- [7] 段玉然, 李维华, 徐羽梧. 融合树脂富集-激光气化等离子体发射光谱测定地质样品中铂族元素和金[J]. 分析化学. 1994, 22(4): 366.
- [8] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 镀试金富集贵金属元素Ⅰ. 等离子体质谱测定地质样品中痕量铂族元素[J]. 岩矿测试. 1997, 16(1): 12.
- [9] Jackson S E, Fryer B J, Gosse W, et al. Determination of the Precious Metals in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with Nickel Sulphide Fire-assay Collection and Tellurium Coprecipitation [J]. *Chemical Geology*. 1990, 83: 119.
- [10] Hall G E M, Pelchat J C. Analysis of Geological Materials for Gold, Platinum and Palladium at Low ppb Levels by Fire Assay-ICP Mass Spectrometry [J]. *Chemical Geology*. 1994, 115: 61.
- [11] Marina M Totland, Jarvis Ian, Jarvis Kym E. Microwave Digestion and Alkali Fusion Procedures for the Determination of the Platinum-group Elements and Gold in Geological Materials by ICP-MS [J]. *Chemical Geology*. 1995, 124: 21.
- [12] Yu Yin Yi, Akimasa Masuda. Simultaneous Determination of Ruthenium, Palladium, Iridium and Platinum at Ultratrace Levels by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geological Samples [J]. *Anal Chem*. 1996, 68(8): 1444.
- [13] Sen Gupta J G, Gregoire D Conrad. Determination of Ruthenium, Palladium and Iridium in 27 International Reference Silicate and Iron Formation Rocks, Ores and Related Materials by Isotope Dilution Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Geostandards Newsletter*. 1989, 13(2): 197.
- [14] Alan R Date, Alan E Davis, Yuk Ying Cheung. The Potential of Fire Assay and Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry for the Determination of Platinum Group Elements in Geological Materials [J]. *Analyst*. 1987, 112(9): 1217.

(英文下转第279页)

---

(上接第 270 页)

## Fast Determination of Platinum Group Elements and Gold in Geological Samples by ICP-MS

*QI Liang, HU Jing*

(Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Guiyang Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** A method for fast determination of platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry was developed. 1~5 g sample was decomposed with Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in corundum crucible. After dissolving the fused disc with aqua regia and evaporating the solution to dryness for removing the SiO<sub>2</sub>, PGEs were concentrated by Te coprecipitation. Ru, Pd, Ir and Pt were determined by ID-ICP-MS. Rh and Au were determined by internal standard-ICP-MS. For 5 g sample, the detection limits for these elements are < 0.3 ng/g. The method has been applied to the determination of PGEs and gold in six CCRM P precious metal reference materials. The results are in agreement with the certified values with precision of 1.5%~6.5% RSD ( $n=5$ ).

**Key words:** platinum group elements; isotope dilution (ID); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); coprecipitation