

文章编号: 0254- 5357(2001)03- 0191- 04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

锍镍试金—等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金

I. 分析流程的简化

何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 史世云, 李冰

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 报道了一个改进的锍镍试金—等离子体质谱测定铂族元素和金的分析流程。用封闭溶解贵金属硫化物滤渣与同位素稀释法测锇相结合, 解决了包括锇在内的全部铂族元素和金的测定, 避免了锇的蒸馏分离和(或)单独测定, 简化了分析流程, 以适应大批量化探样品的要求。用所拟方法分析了标准物质中铂族元素和金, 其结果与参考值相符。

关键词: 铂族元素; 锇镍试金; 等离子体质谱法; 封闭溶渣; 同位素稀释法

中图分类号: O614. 82; O614. 123; O657. 63 **文献标识码:** B

新一轮国土资源调查对地球化学普查样品分析提出前所未有的高要求。由于铂族元素不仅具有较高的经济价值, 还可作为岩石成因学的指示元素, 因此国土资源调查要求对大量普查样品中背景水平含量的铂族元素进行可靠测定。这就要求分析方法有足够低的检出限, 同时要求分析流程尽可能简化。火试金是分解和富集铂族元素的经典方法, 特别是锍镍试金, 可有效富集复杂成分样品中的 6 个铂族元素和金, 近年来越来越多的实验室采用此技术与具有极低检出限的等离子体质谱(ICPMS)技术相结合, 作为贵金属分析的常规方法^[1~4]。

锍镍试金- ICPMS 法用于大批量化探样品中铂族元素分析, 尚需解决的主要问题有:

① 虽然 ICPMS 对大多数元素的检测限已低至< 1 ng/L 级, 但全流程的测定下限仍受到试剂空白水平的制约。因此, 有效降低试剂特别是作为捕集剂的镍的空白成为实现化探样品要求的 0.0x

ng/g 级检出限的关键。有关降低全流程空白的工作进展将于另文^[5]叙述。

② 大多数锍镍试金- ICPMS 分析流程不包括锇的测定, 这主要是因为在用王水溶解贵金属硫化物滤渣时, 锇被氧化成挥发性四氧化锇损失。文献[6]采用先将锇蒸馏出, 再用王水溶解残渣的方法解决了包括锇在内的全部铂族元素的测定。这种方法增加了锇的蒸馏分离和单独测定步骤, 使整个流程过长, 不利于化探普查的大批量样品分析。本文采用封闭溶样器溶解贵金属硫化物滤渣并用同位素稀释法测锇, 满足了对全部铂族元素进行分析的要求, 简化了分析流程。

1 实验部分

1.1 锇镍试金及试样溶液制备

1.1.1 主要试剂

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 100 °C 烘烤脱水备用; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 高纯; Na_2CO_3 , 分析纯; SiO_2 , 分析纯;

收稿日期: 2001-05-08; 修订日期: 2001-07-30

基金项目: 国土资源部地质大调查项目(DKD 9904013)

作者简介: 何红蓼(1949-), 女, 北京人, 研究员, 从事岩石矿物分析工作。

NiO、Ni₂O₃提纯后备用; SnCl₂·2H₂O, 分析纯, 提纯后制备成1 mol/L SnCl₂(6 mol/L HCl介质)溶液, 制备后一个月内使用; 升华硫, 分析纯; 碲共沉淀剂, 用分析纯Na₂TeO₄·2H₂O制备成0.5 mg/mL的Te溶液(3 mol/L HCl介质); HCl, BV III

级; ¹⁹⁰Os稀释剂, ¹⁹⁰Os丰度为97.04%, ¹⁹²Os丰度为1.61%, 由锇金属粉末制备为0.5 mol/L NaOH介质溶液, 准确标定锇含量为134.68 ng/mL。

1.1.2 试金熔剂配比

试金熔剂配比见表1。

表1 试金配方

Table 1 Flux composition

试样种类	样品量	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Na ₂ CO ₃	NiO	SiO ₂	S	面粉	Li ₂ B ₄ O ₇	<i>m</i> _B /g
一般岩石	20	20	12	2	3	1.4	0.5~1		
超基性岩	10	25	16	3.5	5	2	1		
铬铁矿	10		18	10	9	5	1	25	
标准加入溶液		20	10	2	2	1.4	0.5		

1.1.3 操作步骤

取样20.00 g于玻璃三角瓶中, 加入混合熔剂, 充分摇动混匀后, 转入粘土坩埚中, 准确加入适量锇稀释剂, 覆盖少量熔剂, 放入已升温至1100℃的马弗炉中熔融1.5 h。取出坩埚, 将熔融体注入铁模, 冷却后, 取出锍镍扣, 粉碎, 转入烧杯, 加入60 mL浓HCl, 加热溶解至溶液变清且不再冒泡为止。加入碲共沉淀剂1 mL(0.5 mg), SnCl₂溶液1 mL, 加热0.5 h并放置数小时使碲凝聚。用0.45 μm滤膜负压抽滤, 2 mol/L HCl洗沉淀数次。将沉淀和滤膜一同转入Teflon封闭溶样器, 加入1 mL王水, 封闭, 于约100℃溶解2~3 h, 冷却后转入10 mL比色管, 水定容待测。

1.2 仪器及测量条件

1.2.1 仪器

TJA-PQ-ExCell等离子体质谱仪(大多数元素的测定下限<1 ng/L)。

1.2.2 测量条件

测量同位素选择:¹⁰¹Ru、¹⁰³Rh、¹⁰⁵Pd、¹⁹³Ir、¹⁹⁵Pt、¹⁹⁷Au和¹⁹²Os/¹⁹⁰Os, 内标¹⁸⁵Re。其中¹⁹²Os受到¹⁹²Pt(丰度0.79%)的干扰, 可根据¹⁹⁵Pt的计数计算予以扣除。

测量条件: 跳峰, 3点/u, 停留时间10 ms/点, 扫描次数100次, 测定时间30 s。质谱分析时, 6个铂族元素和Au在同一份溶液中同时测定, 10 ng/mL Re内标溶液通过进样管三通在线加入。Ru、

Rh、Pd、Ir、Pt、Au用常规标准溶液标化测定, Os含量根据测定的¹⁹²Os/¹⁹⁰Os计数率比值, 用同位素稀释法计算公式^[6]求出。

2 结果和讨论

2.1 分析结果

标准加入全流程回收率(*R*)和标准物质分析结果见表2和表3。

标准加入的分析精密度(RSD)为5%~16%。

10 ng加入量时Pt、Au的回收率偏高, 可能是空白不稳定所致。

表2 标准加入回收率

Table 2 Recovery of standard addition

<i>m</i> _{加入} /ng	R/%						
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
1000	98	91	101	113	98	99	97
100	94	90	99	117	98	97	102
	91	85	92	98	87	91	104
	93	95	98	98	94	104	133
	94	89	100	104	90	94	98
10	95	79	111	108	98	170	121
	101	76	116	109	82	123	131
	89	73	93	96	81	128	160
	102	70	119	122	83	130	129

表3 标准物质分析结果
Table 3 Analytical results of reference materials

$w_B / 10^{-9}$

样品 ^① sample	Ru		Rh		Pd		Os		Ir		Pt		Au	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
GBW 07290 (GPt- 3)	10.1 12.5	14.8 ± 2.7	1.6 2.0	1.3 ± 0.3	4.3 5.0	4.6 ± 0.6	10.1 12.1	9.6 ± 2.0	4.9 5.9	4.3 ± 0.5	5.8 7.4	6.4 ± 0.9	0.91 0.90	1.1 ± 0.1
GBW 07294 (GPt- 7)	0.84 ± 0.20	0.66 ± 0.2	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.2	17.4 ± 2.3	15.2 ± 2.3	1.01 ± 0.14	0.64 ± 0.14	1.4 ± 0.3	1.2 ± 0.3	13.0 ± 2.5	14.7 ± 2.5	2.7 ± 1.8	
GBW 07102 (DZ Σ - 2)	7.9 8.3	9.0 ± 1.0	1.6 1.6	1.2 ± 0.4	2.3 1.4	2.0 ± 1.0	5.8 5.3	6.0 ± 1.0	3.6 3.3	3.0 ± 1.0	6.6 5.0	6.0 ± 1.0	2.1 2.6	

① GPt- 3 为橄榄岩 (peridotite), GPt- 7 为土壤 (soil), DZ Σ - 2 为超基性岩 (ultra basic rock)。

2.2 关于锇的测定

虽然采用了封闭溶渣的方法, 但对锇进行同位素稀释测定仍是必不可免的。这一方面是因为封闭溶解不能确保没有气体泄漏, 另一方面, 即便是溶解过程没有锇的泄漏损失, 由于不同氧化程度的锇在 ICP 技术中灵敏度的巨大差异^[7], 采用标准溶液标化会造成分析结果的极大误差。为了便于保存, 锇的标准溶液一般制备为低价(正4价), 其灵敏度与其他元素相当。而样品在制备过程中可能全部或部分被氧化为高价(正8价), 其灵敏度会有不同程度的提高。表4为模拟溶渣过程, 将锇标准溶液加入王水后在封闭溶样器中加热之后测定的结果。而同位素稀释法中, 从试金开始加入稀释剂, 经历了高温熔融, 铑镍捕集, HCl 溶扣, 王水溶渣全流程, 样品中锇与加入的稀释剂充分平衡, 保持了一致的氧化态, 从而保证了分析结果的可靠性。

表4 王水处理对锇测定结果的影响

Table 4 Effect of aqua regia treatment on Os determination

加入量 $m(\text{Os})/\text{ng}$	测得量 $m(\text{Os})/\text{ng}$		
	放置 1 d	放置 4 d	放置 6 d
100	160	270	330
100	170	360	508
100	150	320	490

2.3 硼加入量实验

为了提高回收率, 大多数铂族元素- ICPMS 流程在溶解铂族元素后加入 Te 使少量溶解的贵金属随碲共沉淀。这样, 在上机测定的溶液中含有较高含量的 Te, 造成对质谱仪的 Te 污染。而在新一轮国土资源调查中, Te 也是要求测定的元素, 且在

化探样品中含量很低, 要求测定检出限 (L_D) 为 $0.01 \mu\text{g/g}$ 。为解决这一矛盾, 作了 Te 加入量实验, 结果见表5。

表5 硼加入量对回收率的影响

Table 5 The effect of Te quantity on the PGE's recovery

$m(\text{Te})/\text{ng}$	回收率 $R/\%$ ^①				
	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
0.5	110	102	120	121	140
0.5	95	95	102	102	109
1.0	94	89	95	90	105
1.0	105	101	112	107	119
2.0	102	92	98	95	102
					146

① 各元素的试验加入量均为 100 ng。

根据该实验结果, 将 Te 的加入量从原流程^[6]的 2 mg 减至 0.5 mg。

3 参考文献

- [1] Date A R, Davis A E, Cheung Y Y. 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.
- [2] Jackson S E, Fryer B J, Gosse W, et al. Determination of the Precious Metals in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICPMS) with Nickel Sulphide Fire Assay Collection and Tellurium Coprecipitation [J]. *Chem Geol*. 1990, 83 (1/2): 119.
- [3] Reddi G S, Rao C R M, Rao T A S, et al. Nickel Sulphide Fire Assay-ICPMS Method for the Determination of Platinum Group Elements: a Detailed Study on the Recovery and Losses at Different Stages [J]. *Fresenius J Anal Chem*. 1993, 348 (4): 350.

- [4] Kiwamu O, Gen S, Yoshiyuki T. Quantitative Determination of Gold and Platinum- Group Elements in Geological Samples Using Improved NiS Fire Assay and Tellurium Coprecipitation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICPMS) [J]. *Chem Geol.* 1999, 157: 189.
- [5] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 等. 铑镍试金- ICPMS 法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金 II. 试剂空白的降低[J]. 岩矿测试. 2001, 20(4): (待发表).
- [6] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铑试金富集贵金属元素 I . 等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素[J]. 岩矿测试. 1997, 16(1): 12—17.
- [7] 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 等. 镍- 锇测年法中锇的化学行为的研究[J]. 分析化学. 1994, 22(2): 109—114.

Determination of Platinum Group Elements and Gold in Geochemical Exploration Samples by Nickel Sulphide Fire Assay-ICPMS

I . Simplification of the Analytical Procedure

HE Hong-liao, LU Cai-fen, ZHOU Zhao-ru, SHI Shi-yun, LI Bing
(National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: An improvement was made on the nickel sulphide fire assay procedure for determining PGEs and Au by ICPMS. Sealed digestion of precious metal sulphide residue combined with isotope dilution of Os, enables determining all PGEs including Os simultaneously. The evaporation of Os was omitted and the process was simplified. The analytical results for national reference materials by this procedure are in agreement with the certified values.

Key words: platinum group elements; gold; nickel sulphide fire assay; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS); sealed digestion

2002 年度《理化检验- 化学分册》杂志 征 订 事

《理化检验- 化学分册》杂志创刊于 1963 年, 系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类刊物。主要报道材料的化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”为刊物的编辑方针, 旨在最大幅度地满足不同层次读者的需要。

《理化检验- 化学分册》为国内理化检验行业权威刊物, 已被列为中国科技论文统计用期刊、全国中文核心期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库及美国工程信息公司 Ei Page One 数据库收录期刊。

本刊为月刊, 大 16 开本, 每月 18 日出版, 由邮局征订向国内外公开发行, 邮发代号 4- 182, 每册定价 6.00 元, 全年 12 期, 共 72 元。

欲订阅本刊的单位与个人, 请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续切勿贻误。

本刊地址: 上海市邯郸路 99 号, 邮编: 200437, 电话: 021- 65556775 × 263, 传真: 021- 65559079, E-mail: mppnc@81890.net。