

文章编号: 0254-5357(2013)03-0420-07

混合吸附剂分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂钯金

王 琳^{1,2}, 唐志中^{1,2}, 来新泽^{1,2}, 连文莉^{1,2}, 胡家祯^{1,2}, 周 岚³

- (1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;
2. 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 郑州 450012;
3. 青海省地质矿产测试应用中心, 青海 西宁 810008)

摘要: 贵金属分析应用火试金法分离富集时, 试金配料复杂、耗时较长, 分析成本相对较高, 空白较难控制。本文建立了采用过氧化氢-盐酸湿法分解样品, 电感耦合等离子体质谱同时测定地质样品中 Pt、Pd、Au 的分析方法。在 10% 的盐酸介质中, 以 LSC-400 巯基树脂和活性炭为混合吸附剂, 采用动态吸附方式对样品中的 Pt、Pd、Au 分离富集, 用 Lu 作内标元素, ¹⁹⁵Pt、¹⁹⁷Au、¹⁰⁸Pd 为待测同位素消除了非谱线干扰和谱线干扰, 三元素的回收率均大于 96.4%。方法检出限(3σ): Pt 为 0.06 ng/g, Pd 为 0.08 ng/g, Au 为 0.12 ng/g, 优于火试金等其他分离富集方法的检出限。应用于测定国家标准物质, Pt、Pd、Au 的测定结果与标准值相符, 12 次测定的相对标准偏差均小于 16.1%, 满足区域地球化学调查样品的分析要求。该方法操作简便、成本低廉, 提高了分析速度, 有效地降低了测试过程的空白值。

关键词: 地质样品; 铂; 钯; 金; LCS-400 巯基树脂; 混合吸附剂; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O614.826; O614.823; O614.123; O657.63 **文献标识码:** A



世界铂族金属矿主要集中在南非, 其次是俄罗斯、美国及加拿大。目前我国铂族金属的保有储量为 306 吨, 其中工业储量 23 吨, 仅为世界铂族金属储量的 3%^[1], 该储量远远不能满足我国经济快速发展的需求。而且我国铂族矿石品位低(仅为国外铂族金属品位的 1/5 ~ 1/10), 矿床类型多样, 都以伴生矿物存在^[2]。在这种矿产资源极其匮乏的情况下, 我国在新一轮区域地球化学勘查中已将加强铂族金属矿产资源的普查和勘探列为重要找矿方向, 同时, 注重低品位铂族矿物的综合利用研究、提高回收率, 已是今后贵金属研究工作的重点。

目前, 国内外通常采用铅试金^[3-6]、铈镍试金^[7-13]、铈试金^[14]、铜试金^[15-16]、铋试金^[17]、锡试金等火试金和共沉淀法^[18-22]分离富集, 结合石墨炉原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定铂、钯、金, 其中应用最多的是铅试金和铈镍试

金。铅试金使用简单, 能快速灰吹, 在 1998 年我国已将其列为国家标准方法, 2010 年修订为火试金富集-发射光谱法测定铂量、钯量和金量(GB/T 17418.6—2010)^[6]。但铅试金所使用的铅毒性大, 对人体和环境造成严重污染。近年来铈镍试金应用最多, 该试金方法能同时捕集 6 个铂族元素, 而且铈扣放在水中容易自行松散, 用稀盐酸分解时速度较快, 但铈镍试金分析金的含量稳定性不好。近几年, 河南省岩石矿物测试中心对锡试金进行研究改进, 在同时捕集 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru 七个贵金属元素方面取得良好的效果, 尤其适用于黑色页岩中贵金属的捕集, 但锡试金熔炼温度较高, 形成的锡扣硬度较大, 在盐酸中分解速度慢, 耗时长, 仅分析 Pt、Pd、Au 三元素成本较高。

比较而言, 火试金方法在难熔样品及同时测定多个贵金属元素方面占有优势; 但是由于引用大量

收稿日期: 2012-03-27; 接受日期: 2013-01-18

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(201211016-3)

作者简介: 王琳, 高级工程师, 长期从事贵金属元素分析方法研究。E-mail: wanglin0630@126.com。

试剂,试剂空白相对偏高且不稳定,使其达到与湿法相同的检出限要求,必须进行试剂提纯^[11-12],该操作过程较为繁琐,分析成本高。2011 年,李丹等^[23]采用 717 阴离子交换树脂简化了操作手续、降低了分析成本;但由于采用含硝酸的混合酸溶解矿物,而且分取上清液仅用 717 树脂分离富集铂、钯、金,回收率仅大于 93%,检出限 Pt 为 0.125 ng/g, Pd 为 0.15 ng/g, Au 为 0.175 ng/g。本文在各类湿法的研究基础上^[24-29],采用过氧化氢-盐酸分解样品,吸附性更强的 LCS-400 巯基树脂和活性炭混合分离富集,实现一次性完成全部样品分解溶液与残渣的分离及溶液中 Pt、Pd、Au 的富集过程,操作更加简便、快速。利用 ICP-MS 测定地质样品中的铂、钯、金,通过有效控制试剂空白,降低方法的检出限,提高富集效果和回收率。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

X Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司),仪器工作参数列于表 1。所测同位素为¹⁹⁵Pt、¹⁰⁸Pd、¹⁹⁷Au,内标采用 Lu 标准溶液。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the instrument

工作参数	条件	工作参数	条件
入射功率	1300 W	采样锥直径	1.1 mm
反射功率	1.0 W	截取锥直径	0.7 mm
辅助气流速	0.8 L/min	扫描方式	跳峰
冷却气流速	13.5 L/min	扫描次数	50
载气流速	0.85 L/min	积分时间	20 s
采样深度	150 mm		

1.2 主要试剂

LCS-400 巯基树脂(西安蓝晓科技有限公司):称取 100 g 树脂,粉碎后过 80 目筛,加入 2000 mL 0.5 mol/L 盐酸浸泡除杂质,过滤,用水洗至中性,浸泡于水中备用,用时摇匀。

活性炭:市售分析纯活性炭 1 kg,加入 3000 mL 蒸馏水、300 mL 盐酸、45 g 氟化氢铵,搅拌均匀放置 10 天,每天搅拌 4 次。过滤并用热的 5% 盐酸洗涤,再用蒸馏水将活性炭洗至中性,烘干备用。

Pt 标准储备液 $\rho(\text{Pt}) = 1 \text{ mg/mL}$:称取 0.1000 g 光谱纯铂丝置于 100 mL 烧杯中。加入 20 mL 王水,盖上表面皿,于电热板上加热溶解后加入 0.2 g 氯化钠,水浴蒸干。用盐酸赶硝酸 3 次。加入 10 mL

浓盐酸和 20 mL 水,待盐类溶解后将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

Pd 标准储备液 $\rho(\text{Pd}) = 1 \text{ mg/mL}$:称取 0.1000 g 光谱纯钯丝置于 100 mL 杯中。加入 20 mL 王水,盖上表面皿,于电热板上加热溶解后加入 0.2 g 氯化钠,水浴蒸干,用盐酸赶硝酸 3 次。加入 10 mL 浓盐酸和 20 mL 水,待盐类溶解后将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

Au 标准储备液 $\rho(\text{Au}) = 1 \text{ mg/mL}$:称取 0.1000 g 海绵金(99.999%)置于 100 mL 烧杯中。加入 10 mL 王水,盖上表面皿,于沸水浴上溶解后加入 0.2 g 氯化钠,蒸至湿盐状,用盐酸赶硝酸 3 次。加入 10 mL 浓盐酸和 20 mL 水,待盐类溶解后将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

Pt、Pd、Au 混合标准工作溶液:将 Pt、Pd、Au 标准储备液逐级稀释配制成浓度为 $\rho(\text{Pt, Pd, Au}) = 1.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作溶液。10% 的盐酸介质,混匀备用。

Pt、Pd、Au 混合标准溶液系列:浓度分别为:0.10、0.50、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0、100 ng/mL。

内标溶液: $\rho(\text{Lu}) = 10 \text{ ng/mL}$,3% 的硝酸介质。盐酸、硝酸等试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

定量滤纸纸浆:称取 100 g 中速定量滤纸,加热 水揉碎,补加蒸馏水至 10000 mL,即得 1% 的纸浆。

吸附柱的制作:向 20 个吸附柱($\Phi 32 \text{ mm}$)中分别加入 15 mL 0.5% 定量滤纸纸浆并压紧。向 600 mL 0.5% 的纸浆中加入处理好的 LCS-400 巯基树脂 3 g 及活性炭 2 g,搅匀,然后每次 15 mL 分 2 次分别将其加入 20 个吸附柱,压紧。将布氏漏斗($\Phi 70 \text{ mm}$)置于吸附柱上,放入中速定性滤纸($\Phi 7 \text{ cm}$),加入 30 mL 0.5% 定量滤纸纸浆,减压抽滤,控制滤速为 10~15 mL/min。

1.3 实验方法

1.3.1 一般地质样品的分解

准确称取 10.0 g 样品于瓷舟中,将瓷舟置于低温马弗炉中,升温到 650℃ 灼烧 2h。取出冷却,将样品倒入 250 mL 烧杯中,加 10 mL 水润湿,再加入 40 mL 盐酸和 10 mL 过氧化氢,搅匀,置于电热板上加热溶解至体积为 25 mL 左右,取下,冷却。

1.3.2 难溶地质样品(铬铁矿、尖晶石等)的分解

准确称取 10.0 g 样品于瓷舟中,将瓷舟置于低温马弗炉中,升温至 650℃ 灼烧 2 h。取出冷却,将样品倒入 100 mL 聚四氟乙烯消解罐中,加水润湿,

再加入 30 mL 盐酸和 10 mL 过氧化氢,搅匀,于 150℃烘箱中密闭溶矿 1 h,取下,冷却。打开消解罐盖,置于电热板上加热分解过氧化氢,取下,冷却。

1.3.3 铂钯金的分离富集

在分解后的样品溶液中,补加水至 100 mL,搅匀,将溶液及沉淀一起缓慢倒入制作好的吸附柱上的布氏漏斗中,减压抽滤。抽干后,用 5% 盐酸洗涤烧杯及布氏漏斗中沉淀各 3 次,取下布氏漏斗。用热的 20 g/L 氟化氢铵及热的 5% 盐酸分别洗涤吸附柱 3 次,再用热蒸馏水洗涤吸附柱 2 次。取出吸附柱中纸饼,将其放入 10 mL 瓷坩埚中,置于低温马弗炉内,升温到 650℃至灰化完全。取出瓷坩埚,冷却后滴加 2 滴蒸馏水润湿,再加入 5 mL 新配的王水置于电热板上加热溶解,移入 25 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。

1.3.4 铂钯金的测定

以 ^{195}Pt 、 ^{108}Pd 、 ^{197}Au 为测量同位素,10 ng/mL 的 Lu 标准溶液作为内标元素,在线引入,ICP-MS 同时测定铂量、钯量、金量。

2 分离富集和质谱分析条件

2.1 混合富集材料的吸附效果

活性炭呈穿透微孔结构,孔隙非常发达,且多为开口孔隙,比表面积巨大,具有优良的吸附能力。在稀王水或盐酸介质中,Au 由 Au(III) 还原为 Au(0) 而被吸附,Pt、Pd 主要以络阴离子形式吸附,吸附 Au 的能力远比 Pt、Pd 强^[30]。为同时提高 Pt、Pd 的回收率,本方法引用了 LCS-400 巯基树脂,在盐酸介质中巯基树脂与 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 发生离子交换和配位反应,该反应化学吸附起支配作用,配位取代能力 $[\text{AuCl}_4]^- > [\text{PdCl}_4]^{2-} > [\text{PtCl}_6]^{2-}$ ^[31]。与活性炭组成混合富集材料对 Pt、Pd、Au 进行协同吸附,从而达到 Pt、Pd、Au 的回收率平衡。该方法将经处理与活化的活性炭与巯基树脂按一定比例充分混匀,加入少许滤纸纸浆作为吸附载体,制作吸附柱,减压过滤待富集溶液,一次性完成样品分解溶液与残渣的分离及溶液中 Pt、Pd、Au 的富集过程,操作快速、方便、简单。采用国家标准物质及标准溶液进行不同富集方法的对比实验,结果见表 2。对回收率效果综合分析,方法确定采用混合富集材料(工艺)进行 Pt、Pd、Au 吸附。

2.2 介质及酸度对树脂吸附铂钯金的影响

螯合树脂中的官能团是与贵金属氯络阴离子进行配位吸附,该配位反应存在的介质及酸度直接影

响树脂对 Pt、Pd、Au 的吸附^[31]。取 100 ng 的 Pt、Pd、Au 混合标准溶液若干份,分别加入不同浓度的盐酸及王水,按实验方法进行吸附试验,结果见表 3。实验表明,在王水介质中,Au 的吸附率不受介质的影响,而 Pd 的吸附率明显偏低,Pt 的吸附率随王水浓度的增大而降低;在盐酸介质中,Pt、Au 的吸附率受酸度影响较小,在盐酸浓度为 1%~20% 时,Pt 吸附效果最为理想,而 Pd 的吸附率在盐酸浓度为 5%~20% 时达到峰值,当溶液的酸度再继续增大时吸附率则明显减小。因此,本实验选择 10% 的盐酸介质。

表 2 不同吸附材料对铂钯金的吸附效果

Table 2 adsorption effect of the different adsorption materials on Pt, Pd, Au

样品	元素	$w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$			
		标准值	活性炭吸附	树脂吸附	活性炭-树脂混合材料吸附
GBW 07288	Pt	0.26	0.20	0.21	0.26
	Pd	0.26	0.25	0.27	0.27
	Au	0.90	0.90	1.00	0.90
GBW 07289	Pt	1.60	1.10	1.35	1.62
	Pd	2.30	2.22	2.28	2.35
	Au	10.0	10.6	9.80	9.7
GBW 07290	Pt	6.40	5.20	5.89	6.32
	Pd	4.60	4.57	4.61	4.64
	Au	1.10	0.99	1.20	1.21
标准溶液 $\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	Pt	5.00	3.62	4.38	4.82
	Pd	5.00	4.63	4.89	4.93
	Au	5.00	5.02	4.97	5.01

表 3 介质及酸度对铂钯金吸附率的影响

Table 3 Effect of medium and acidity on adsorption of Pt, Pd, Au

介质	盐酸的 浓度/%	m_B/ng						
		1	3	5	10	20	30	50
盐酸	Pt	98	100	99	101	98	96	95
	Pd	95	97	96	97	96	87	76
	Au	96	98	101	100	101	100	97
王水	Pt	100	97	98	89	82	70	45
	Pd	89	82	79	68	62	53	23
	Au	98	97	100	99	101	101	99

2.3 树脂粒度对吸附铂钯金的影响

树脂的粒度越小,比表面越大,越有利于 Pt、Pd、Au 的配位吸附;但树脂粒度太小,在减压抽滤时直接影响过滤速度^[30]。购买的 LCS-400 巯基树脂为 $\Phi 1\text{ mm}$ 的球形颗粒,粉碎后分别过 20、40、60、80、100、150 目的标准筛,取上述不同粒度的树脂及一定量的活性炭(粒度为 74 μm)作吸附柱,分取含

Pt、Pd、Au 为 100 ng 的标准溶液于 10% 盐酸介质中,试验不同粒度的树脂对 Pt、Pd、Au 吸附率的影响。由图 1 可以看出,树脂的粒度在 20 ~ 60 目时,随粒度的减小 Pt、Pd 吸附率明显增加,在 60 目时吸附达到平衡;Au 主要依靠活性炭吸附,受树脂粒度影响较小。本方法选择粒度为 80 目的树脂。

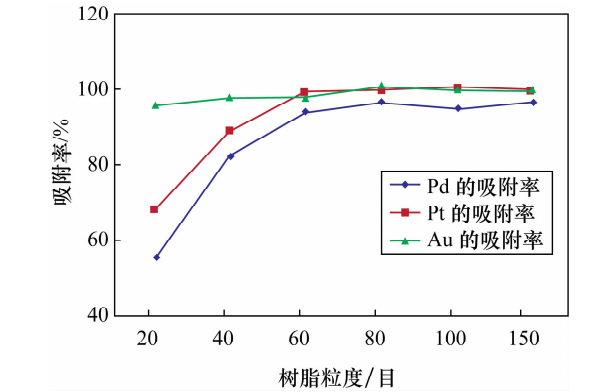


图 1 树脂粒度对吸附铂钯金的影响
Fig. 1 Effect of grain size of the resin on adsorption of Pt, Pd, Au

2.4 树脂的用量对吸附铂钯金的影响

树脂的吸附量不仅取决于树脂的性质、粒度,还与树脂的用量有直接关系。实验表明,树脂用量过大,灰化时间较长,灰分较大,待测溶液较为浑浊;树脂用量较小,Pt、Pd 的吸附率较低,尤其对 Pd 的影响较大。本实验称取 0. 025、0. 05、0. 1、0. 15、0. 2、0. 25 g 过 80 目筛的树脂及活性炭,加入纸浆制作吸附柱,取 Pt、Pd、Au 混合标准工作溶液 100 ng 于 100 mL 10% 的盐酸溶液中,并将其缓慢过柱,按实验方法测定吸附率。图 2 结果表明,当树脂的用量大于 0. 1 g 时,Pt、Pd 可定量回收,同样 Au 受树脂用量较小。因此,本方法选用 0. 15 g 树脂。

2.5 吸附方式对树脂吸附铂钯金的影响

动态吸附是采用减压抽滤的方式使滤液快速通过装有吸附物质的吸附柱,从而达到对滤液中贵金属富集作用的吸附方法。静态吸附是指向待富集的滤液中加入与动态吸附同等量的吸附剂,振荡吸附,然后过滤。本试验采用动态与静态两种吸附方式进行对比,分别取 100 ng 的 Pt、Pd、Au 混合标准工作溶液于预先盛有 100 mL 的 10% 盐酸的锥形瓶中,分别加入 0. 15 g 树脂及 0. 1 g 活性炭,在振荡机上进行 0. 5、1. 0、2. 0、4. 0 h 静态吸附。取相同量的树脂及活性炭作吸附柱,将相同的溶液以流速为 15 mL/min 通过吸附柱做动态吸附。表 4 结果表明,采

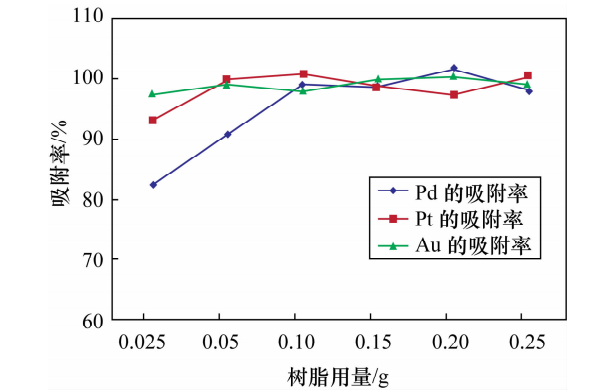


图 2 树脂用量对吸附铂钯金的影响
Fig. 2 Effect of resin dosage on adsorption of Pt, Pd, Au

用静态吸附至少需要振荡 2 h 以上才能达到满意的吸附率,而动态吸附在较短的时间内即可满足要求。因此,本方法选择动态吸附。

表 4 吸附方式对树脂吸附铂钯金的影响

Table 4 Effect of adsorption way of the resin on adsorption of Pt, Pd, Au

吸附方式	振荡时间 t/h	加入量 m/ng	吸附率/%		
			Pt	Pd	Au
静态	0. 5	100	82	65	89
	1	100	90	85	98
	2	100	100	96	101
	4	100	101	97	100
动态	-	100	100	96	101

2.6 元素测定内标物质的选择

在 ICP - MS 分析过程中,分析信号随着时间会发生一定漂移,被测元素的信号会出现抑制或增强效应。选用合适的内标元素,可有效减少仪器等离子化温度、雾化效率、采样锥接口与子透镜处的空间电荷效应等因素引起的测量误差,从而获得更准确的分析数据。本文分别选取 10 ng/mL 的 Re、In、Tl、Rh、Lu 作为内标元素,试验了不同内标元素对非谱线干扰的校正作用。取 12 份一级标准物质 GBW 07294,按本法制备测定试液,将每份试液分为 5 份,组成五组(每组 12 份)相同的测试液,分别在线加入 10 ng/mL 的 Re、In、Tl、Rh、Lu 内标溶液,考察内标校正对精密度的影响。实验发现,5 种内标元素对 Pt、Pd、Au 均有校正补偿作用,尤其 Lu 和 Re 对元素 Pt、Pd、Au 的分析精度有明显改善。一般情况下,在地质样品中 Lu 的含量低于 Re 的含量。因此,实验时选取 Lu 作为内标更为理想。

2.7 干扰实验

ICP-MS 测定地质样品中的 Pt、Pd、Au 时,主要存在谱线干扰和非谱线干扰。谱线干扰主要指同量异位素干扰和多原子离子干扰,表 5 为 ICP-MS 测定 Pt、Pd、Au 的所有同位素和谱干扰^[32],由表 5 可知,干扰 Pt、Pd、Au 测定的元素主要有:Cu、Zn、Sr、Zr、Cd、Hg、W、Mo、Hf、Ta、Yb 等元素及由其组成的多原子离子干扰。通过实验可知,在 1%~20% 的盐酸介质中,Se、Bi、Hg、Sn、Sb、Te 能被巯基树脂吸附,但这些元素在地质样品中含量很低,而且这些金属的量为待测 Pt、Pd、Au 量的 1000 倍时,仍不干扰测定;样品中存在大量的 Cu、Zn、Cd 对测定 Pt、Pd、Au 产生的干扰,一方面,可以通过选择同位素浓度较高的¹⁹⁵Pt、¹⁹⁷Au、¹⁰⁸Pd 来消除 Cu、Zn 对¹⁰⁸Pd 的干扰;另一方面,由于 Cu、Zn、Cd 被巯基树脂吸附的量极少,而且实验证明 500 倍的 Cd 不干扰¹⁰⁸Pd 的测定。非谱线干扰主要指物理干扰和基体效应。通过吸附后的 Pt、Pd、Au,基体效应非常小,可忽略不计,物理干扰可以通过在线加入 Lu 内标加以消除。

组成矿石的基体元素如 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺ 等均不干扰 Pt、Pd、Au 的分离富集和测定。

表 5 铂族元素和金在 ICP-MS 测试中单原子和多原子离子的同位素干扰

Table 5 Isotopic interferences by monatomic and polyatomic ions in the determination of PGE and Au by ICP-MS		
质量数	元素(同位素浓度/%)	干扰离子
102	Ru (31.6), Pd (0.96)	⁸⁶ SrO
104	Ru (18.6), Pd (11.0)	⁴⁰ Ar ⁶⁴ Zn, ⁸⁷ SrO
105	Pd (22.2)	⁸⁸ SrOH, ⁸⁹ Yb, ⁶⁵ Cu ⁴⁰ Ar
106	Pd (27.3), Cd (1.2)	⁹⁰ ZrO, ⁸⁹ YOH
108	Pd (26.7), Cd (0.88)	⁹⁰ ZrO, ⁹² MoO
110	Pd (11.8), Cd (12.4)	⁹⁴ ZrO, ⁹⁴ MoO
190	Os (26.4), Pt (0.01)	¹⁷³ YbO, ¹⁷⁴ HfO
192	Os (41), Pt (0.8)	¹⁷⁶ YbO, ¹⁷⁶ HfO, ¹⁷⁶ LuO
194	Pt (32.9)	¹⁷⁸ HfO
195	Pt (33.8)	¹⁷⁹ HfO, ¹⁷⁸ HfOH
196	Pt (25.3), Hg (0.2)	¹⁸⁰ HfO, ¹⁸⁰ WO, ¹⁸⁰ TaO
197	Au (100)	¹⁸¹ TaO, ¹⁸⁰ HfOH
198	Pt (7.2), Hg (10.0)	

3 分析技术指标

3.1 方法回收率

取 10.0 g 铂族元素地球化学一级标准物质 GBW 07290,加入一定量 Pt、Pd、Au 混合标准工作溶

液,按实验方法进行处理和测定,计算加标回收率,结果列于表 6。三个元素的回收率均大于 96.4%。

表 6 方法回收率试验

Table 6 Recovey test of the method					
元素	$w_B/(ng \cdot g^{-1})$				回收率/%
	标准值	加入量	测定值	回收量	
Pt	6.4	5.0	11.50	5.10	102.0
		10	16.26	9.86	98.6
Pd	4.6	5.0	9.51	4.91	98.2
		10	14.24	9.64	96.4
Au	1.1	1.0	2.15	1.05	105.0
		2.0	3.14	2.04	102.0

3.2 方法检出限

在最佳的仪器条件下,按实验方法对 20 个样品空白进行测定,以测定值的 3 倍标准偏差作为方法的检出限,同时考虑试样的称样量及稀释倍数,计算方法检出限。Pt 的检出限为 0.06 ng/g, Pd 检出限为 0.08 ng/g, Au 检出限为 0.12 ng/g。

表 7 为几种典型分离富集方式的检出限。本法的检出限优于多种火试金方法和其他分离富集方式的检出限。

表 7 不同分离富集方式的检出限

Table 7 Detection limit of different separation and enrichment methods				
分离富集方式	检出限/(ng · g ⁻¹)			数据来源
	Pt	Pd	Au	
铜试金	3220	2750	5810	[17]
铋试金	1.0	1.0	5.0	[19]
锑试金	—	—	0.1	[16]
共沉淀	2.0	2.0	1.0	[22]
铈镍试金	0.026	0.06	—	[14]
锡试金	0.15	0.20	0.20	本单位
717 树脂	0.125	0.15	0.175	[23]
巯基树脂-活性炭	0.06	0.08	0.12	本法

3.3 方法准确度和精密度

按照本文实验方法,对铂族元素地球化学标准物质 GBW 07288、GBW 07289、GBW 07294、GBW 07340 平行分析测定 12 次,方法准确度和精密度见表 8。Pt、Pd、Au 的相对误差(RE)小于 22.0%,相对标准偏差(RSD)小于 16.1%,该技术指标满足区域地球化学调查样品的分析要求(贵金属的 RSD >33.4%)。

表 8 方法准确度和精密度

Table 8 Accuracy and precision tests of the method

标准物质 编号	元素	$w_B/(ng \cdot g^{-1})$		RE/%	RSD/%
		标准值	平均值		
GBW 07288 (土壤)	Pt	0.26	0.23	-11.5	13.2
	Pd	0.26	0.28	7.69	10.4
	Au	0.9	1.1	22.2	16.1
GBW 07294 (土壤)	Pt	14.7	15.4	4.76	4.26
	Pd	15.2	14.7	-3.29	3.88
	Au	1.8	1.6	-11.1	12.3
GBW 07340 (土壤)	Pt	0.66	0.62	-6.06	10.1
	Pd	0.66	0.64	-3.03	7.32
	Au	2.3	2.5	8.70	9.57
GBW 07289 (水系沉积物)	Pt	1.6	1.8	12.5	8.92
	Pd	2.3	2.1	-8.70	6.43
	Au	10	9.8	-2.00	6.24

4 结语

本研究采用湿法分解样品,高效吸附剂分离富集与 ICP-MS 测定铂、钯、金相结合的方法,不仅富集效果好、回收率较高,而且通过有效地控制全测试过程中的空白值,降低了方法检出限。方法操作简便、准确度高,分析速度快,成本低廉,一般实验室均可使用。

该技术不仅服务于地质找矿,现已广泛运用到地质普查工作领域,成为铂、钯、金测试工作中具有一定推广价值的方法之一。目前,应用本方法已完成西藏雅鲁藏布江大拐弯地区、川滇黔桂四省区、东天山荒漠区的数万件地球化学勘查样品中铂、钯、金联测工作,经中国地调局专家组评审验收,每个图幅均为优秀。还成功地分析了南非数万件 1:10 万的区域化探样品,为发现第三个世界级铂、钯矿带作出了贡献。

5 参考文献

[1] 王学贞,张喜周,李红超. 河南省铂族元素矿床类型及成矿机理探讨[J]. 矿产与地质,2003,17(Z1): 403-407.

[2] 梁有彬,李艺. 中国铂族元素矿床类型和地质特征[J]. 矿产与地质,1997,11(3): 145-151.

[3] 林玉南,沈振兴,胡金星. 小试金光谱法同时测定地质样品中超痕量铂钯金[J]. 岩矿测试,1991,10(4): 247-253.

[4] 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(1-2): 61-72.

[5] 孙中华,张志仁,毛英,王卫国,彭杰. 铅试金-光谱法同时测定地质样品中痕量铂族元素的探索[J].

贵金属,2004,25(3): 45-48.

[6] GBT 17418.6—2010,地球化学样品中贵金属分析方法;第 6 部分 铂量、钯量和金量的测定;火试金富集-发射光谱法[S].

[7] 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(2): 237-247.

[8] 郭炳北,张存正. 小钽试金-无火焰原子吸收法测定地质样品中超痕量金铂铑钯[J]. 岩矿测试,1994,13(2): 92-96.

[9] 高洪涛,屈文俊,杜安道,管希云,孙亚莉,赵砚卿,张永保. 低空白镍钽试金预富集中子活化分析测定地球化学标准物质中的铂族元素[J]. 分析化学,1999,27(5): 566-568.

[10] 何红蓼,吕彩芬,周肇茹,史世云,李冰. 钽镍试金-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 分析流程的简化[J]. 岩矿测试,2001,20(3): 191-194.

[11] 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,支辛辛,李冰,张勤. 钽镍试金-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 II. 分析流程空白的降低[J]. 岩矿测试,2002,21(1): 7-11.

[12] 孙亚莉,管希云,杜安道. 钽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.

[13] GBT 17418.7—2010,地球化学样品中贵金属分析方法 第 7 部分:铂族元素量的测定;镍钽试金-电感耦合等离子体质谱法[S].

[14] 林玉南,胡金星,沈振兴,伍铁安. 铈试金富集痕量金的研究——地质样品中 ng/g 级金的测定[J]. 分析化学,1988,16(1): 1-4.

[15] 陈丁文,李斌,董守安,普朝光. 铜试金预富集-辉光放电质谱法测定贵金属矿样中痕量铂钯钨金[J]. 岩矿测试,2008,27(5): 329-332.

[16] Diamantatos A,曾扬. 用铜捕集金和银的火试金法[J]. 地质地球化学,1988(12): 57-59.

[17] 张石林,屠惠民. 铋试金富集矿石中贵金属的研究[J]. 冶金工业部地质研究所所报,1981(2): 90-102.

[18] Niskavara H, Kontas E. Reductive coprecipitation as a separation method for the determination of gold, palladium, platinum, rhodium, silver, selenium and tellurium in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*,1990,231: 273-282.

[19] 肖宏展,梁树权. 微晶碲共沉淀富集-石墨炉原子吸收法测定痕量银金钯[J]. 岩矿测试,1995,14(1): 41-44.

- [20] 曾惠芳, 戢朝玉. 硼氢化钠还原共沉淀-感耦等离子体质谱法测定岩石样品中痕量钨铍钼金和铂[J]. 岩矿测试, 1996, 15(2): 92-96.
- [21] 张凯, 陈博, 赵淑洁, 刘淑霞, 薛军. 铋试剂Ⅱ沉淀分离富集、Ar-O₂气氛控制发射光谱测定地质样品中六种贵金属[J]. 长春科技大学学报, 1998, 28(1): 105-110.
- [22] 漆亮, 胡静. 等离子体质谱快速测定地质样品中痕量铂族元素和金[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 267-270.
- [23] 李丹, 王锴, 李彪. 717 阴离子交换树脂富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金铂钯[J]. 冶金分析, 2011, 31(4): 14-19.
- [24] 李蓉, 李承元. 复硫脲的活性炭富集-发射光谱测定化探样品中金铂钯[J]. 云南冶金, 2006, 35(4): 58-61.
- [25] 孙爱琴, 唐志中, 姚文生, 闫红岭, 吴建政, 刘逸超. 树脂分离富集-石墨炉原子吸收测定痕量钯[J]. 贵金属, 2003, 24(3): 36-40.
- [26] 段玉然, 李维华, 徐羽悟. 螯合树脂富集-激光气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): 366-368.
- [27] 刘先国, 方金东. 活性炭吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定化探样品中痕量金铂钯[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 33-35.
- [28] 刘玉茹, 安莲英, 陈明德, 戴辰元. 巯基棉分离富集光度法测定矿石中微量钯[J]. 岩矿测试, 1988, 7(4): 284-287.
- [29] 王继森, 刘磊. 脂胺泡沫塑料在分析中的应用——AAS测定矿石中微量金、铂、钯的研究[J]. 岩矿测试, 1986, 5(4): 285-289.
- [30] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 56-66.
- [31] 余建民. 贵金属萃取化学(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 42-299.
- [32] 赵正, 漆亮, 黄智龙, 许成. 地质样品中铂族元素的分析测定方法[J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 181-193.

Determination of Platinum, Palladium and Gold in Geological Samples by Bomb-inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Concentrate and Extraction by Mixed Adsorbent

WANG Lin^{1,2}, TANG Zhi-zhong^{1,2}, LAI Xin-ze^{1,2}, LIAN Wen-li^{1,2}, HU Jia-zhen^{1,2}, ZHOU Lan³

(1. Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China;

2. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China;

3. Qinghai Province Geology Ore Test Application Centre, Xining 810008, China)

Abstract: Fire assay separation enrichment technology has been applied to precious metals analysis, however, its ingredients are complex, time-consuming, analysis costs are relatively high and blank controls are more difficult. A new method was set up such as the samples were dissolved with H₂O₂-HCl before Pt, Pd and Au were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). In 10% hydrochloric acid solution, LSC-400 mercapto resin and activated carbon were mixed as the adsorbent. Pt, Pd and Au in the sample solution were separated and enriched by using dynamic adsorption. Lu was selected as the internal standard element to eliminate non-spectral interference and spectrum interference along with tracers of ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au and ¹⁰⁸Pd. The recovery rates of each element were more than 96.4%. The detection limits were 0.06 ng/g for Pt, 0.08 ng/g for Pd and 0.12 ng/g for Au. Compared with the detection limits, this established method was better than the fire assaying method and other separation and enrichment methods. The method has been applied to the determination of these elements in National Standard Materials for PGEs and results were in agreement with the certified values. The relative standard deviations (RSD, *n* = 12) was less than 16.1%. The method is simple, low cost and greatly improves the speed of analysis, and effectively reduces the blanks of the chemical processing.

Key words: geological samples; platinum; palladium; gold; LCS-400 sulfhydryl resin; composite adsorbent; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry