

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 碳质板岩样品中铂族元素

杨生鸿^{1,2} 张明³ 辛连君^{1,2}

(1 青海省水文地质及地热地质重点实验室, 西宁 810008;

2 青海省水文地质工程地质环境地质调查院, 西宁 810008;

3 青海省地质矿产测试应用中心, 西宁 810008)

摘要 碳质板岩属黑色岩系,与多种金属(包括贵金属)成矿有密切的联系。按照常规的分析方法,硫镍试金溶剂配方都不能对贵金属元素有较好的富集,影响贵金属元素的测定。根据石墨岩中样品的成份特征,对测定铂族元素的常规硫镍试金配方进行了改进,增加了硝酸钾和氧化镁,且无需加入钨稀释剂。通过实验选择了合适比例配料,熔融后粉碎镍扣,加入盐酸分解,碲共沉淀剂富集。过滤沉淀用王水溶解。用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定, Lu 作内标,对碳质板岩样品中的铂族元素进行了测定。结果表明,加标回收率为 85%~105%,能够满足碳质板岩中铂族元素的分析测定要求。

关键词 碳质板岩; 硫镍试金; 铂族元素; 电感耦合等离子体质谱仪

中图分类号: O657.63; TH843

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)02-0042-04

Determination of Platinum Group Elements in Graphite Rock Samples by ICP-MS

YANG Shenghong^{1,2}, ZHANG Ming³, XIN Lianjun^{1,2}

(1. Qinghai Key Lab for Hydro-geological and Territorial Heat, Xining, Qinghai 810008, China;

2. Qinghai Hydro-geological Engineering Geological Investigation Institute, Xining, Qinghai 810008, China;

3. Qinghai Province Geological and Mineral Testing and Application Center, Xining, Qinghai 810008, China)

Abstract Graphite rock belongs to the black rock series, and has a close contact of mineralization with a variety of metals (including precious metals). According to conventional analysis methods, sulfur, nickel assay solvent formula can not have better enrichment of precious metal elements and interfere the determination of precious metal elements. In this paper, according to the composition characteristics of graphite in the rock samples, the conventional sulfur nickel formula for determination of platinum group elements was improved, increased potassium nitrate and magnesium oxide, and the osmium diluent was not need. Through the experiment, the appropriate proportion of ingredients was selected, nickel buckles were

收稿日期: 2018-11-29 **修回日期**: 2018-12-27

基金项目: 青海省地质矿产勘察开发局青地矿地([2015]19号)

作者简介: 杨生鸿, 男, 高级工程师, 主要从事岩矿分析研究。E-mail: 296209086@qq.com

本文引用格式: 杨生鸿, 张明, 辛连君. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定碳质板岩样品中铂族元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 42-45.

YANG Shenghong, ZHANG Ming, XIN Lianjun. Determination of Platinum Group Elements in Graphite Rock Samples by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 42-45.

crushed after melting, the hydrochloric acid was added to decompose, telluriumprecipitant agent was enriched. The filtered precipitate was dissolved in aqua regia. The platinum group elements in graphite rock samples were determined by ICP-MS with Lu as internal standard. The result shows that recovery is between 85% and 105%, which can meet the requirements for measurement of platinum group elements in graphite rock.

Keyword graphite rock; sulfur nickel assay; platinum family element; inductively coupled plasma mass spectrometer

前言

铂族元素(简称 PGES)包括钌(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)、铂(Pt)、钯(Pd)等 6 种元素。铂族元素(PGES)在地质样品中的含量都极低,而且铂族元素在地质样品中往往分布不均匀(块金效应)。石墨岩所属黑色岩系在我国分布较广,很多地方都发现了含有低品位铂族元素的黑色岩系矿藏。因黑色岩系富含碳质和有机质矿物颗粒细、元素内在形式复杂,利用传统的测试方法测定铂族元素,其数据存在大幅度的波动,分析结果重现性差,影响了分析结果的可靠性^[1-2]。近年来对黑色岩系地质研究投入也比较大,研究和建立准确可靠的石墨岩中贵金属元素的标准分析方法,为石墨岩综合开发利用提

供了不可缺少的技术依据,且有非常重要的意义^[3]。

火试金是贵金属元素分离富集的经典方法^[4-5],铑试金法富集与电感耦合等离子体质谱仪测定是目前较为理想的测定铂族元素的方法^[6-7]。本文采用改进的铑试金法,对石墨岩样品进行分离富集^[8],利用 ICP-MS 法测定的灵敏度高、基体效应小、测量范围宽并多种元素测定的优点^[9],对铂族元素进行了测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国铂金埃尔默分析仪器公司,表 1)。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of instruments

RF 功率/W	冷却气流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	雾化气流量/(L·min ⁻¹)	采样锥孔径/mm	截取锥孔径/mm	测量方式	停留时间/ms	泵速/(r·min ⁻¹)	扫描次数/次
1 175	15	1.2	0.8	1.1	0.9	跳峰	30	24	20

1.2 实验配料

针对碳质板岩样品含碳硫较高的性质,为获得理想的镍扣和熔渣,经反复实验,得到最佳试金配方:按 10 g 样品计,硼砂 30 g、无水碳酸钠 25 g、羰基镍粉 2.0 g、铁粉 2 g、硫磺粉 1.5 g、面粉 2 g、石英粉 6 g、硝酸钾 6 g、氧化镁适量。

1.3 实验步骤

称取试样 10.0 g 与试金配料混匀放入熔金坩埚中,上面覆盖少许覆盖剂,置于 1 150 ℃的高温炉中熔融 1.5 h,将所得镍扣粉碎后,投入烧杯中,加入 60 mL HCl 溶解至澄清且不再冒泡为止,加入 0.5 mL 碲酸钠共沉淀剂和 1 mL SnCl₂ 溶液在电热板上保温 30 min,用 0.45 μm 的滤膜过滤,用 2 mol/L HCl 和水洗沉淀数次。然后将沉淀和滤膜一同转入聚四氟乙烯封闭熔样器中,加王水 1~2 mL 在 100 ℃的控温箱中熔样 2 h,冷却后移入 25 mL 比色管中,定容摇匀。用 ICP-MS 法测定铂、

钯、钌、铑、钌、铱。

2 结果与讨论

2.1 样品灼烧与非灼烧的分析比较

有些资料介绍对铑试金的样品在铑试金前进行灼烧以除硫和碳,进而增加分析结果的可靠性,实验中采集了三组柴达木盆地某矿区碳质板岩样品,分为在 650 ℃灼烧与没有灼烧两组,采用铑试金分离富集 ICP-MS 法测定 Pt、Pd 元素,结果见表 2

表 2 样品灼烧与非灼烧测定结果比较

Table 2 Test results comparison of sample burn and non-burn

样品编号	Pt/(ng·g ⁻¹)		Pd/(ng·g ⁻¹)	
	灼烧	非灼烧	灼烧	非灼烧
2016DG-1	25.3	30.5	60.3	82.1
2016DG-2	10.2	15.6	15.2	20.5
2016DG-2	50.6	62.3	162	201

实验结果表明,灼烧与非灼烧碳质板岩中 Pt、

Pd 分析结果相差较大,样品经灼烧后再进入铈试金富集测定,结果明显偏低,这可能是由于黑色岩系中有机碳上吸附了细粒级铂、钯元素,灼烧过程中硫的灰化而造成损失。

2.2 铈试金配方中硝酸钾加入量的选择

样品组成和试料配方严重影响铈试金富集过程中铈扣的好坏,试金配方中镍铈比例过低,不能保障镍全部进入铈扣,影响铂族元素的回收;比例过高,会使较高的硫进入铈扣,影响铈扣的溶解。碳质板岩中的碳、硫含量较高,用最佳配方加入适量的硝酸钾,可将试样中多余硫化物氧化,同时避免硫化物形成冰铜而使铂族元素受到损失,提高了铂族元素的回收率。

分别加入 0~7 g KNO₃ 对 GBW07291 进行分析,结果见表 3。随着 KNO₃ 的增加,铈扣逐渐变得小而光泽,铂族元素回收率也显著提高。当 KNO₃ 加入量大于 5 g 时,测定结果最佳,然而当 KNO₃ 加入量过多,会消耗大量还原剂,因此选择最佳 KNO₃ 加入量为 5~6 g。

表 3 不同硝酸钾加入量对铂族元素分析结果的影响

Table 3 Effect of different potassium nitrate additions on the analysis results of platinum group elements

元素	KNO ₃ 加入量					标准值
	0 g	2 g	4 g	5 g	7 g	
Ru	1.82	2.12	2.32	2.41	2.42	2.50
Rh	3.01	3.31	3.96	4.18	4.10	4.30
Pd	45.2	48.6	54.6	58.6	57.20	60.00
Ir	3.53	3.96	4.21	4.52	4.32	4.70
Pt	42.1	49.0	53.1	56.2	54.30	58.00
Os	1.56	1.98	2.12	2.42	2.32	2.40

2.3 铈试金配方中氧化镁的影响

碳质板岩样品颗粒细,在熔矿过程中,碳硫等有机质氧化产生气流,易使超细的铂族元素颗粒随气流溢出而产生损失。因此对编号 2016DGJK 样品覆盖氧化镁与不覆盖氧化镁进行对比实验。从表 4 数据可见,覆盖氧化镁与不覆盖氧化镁对测定结果影响较大。当试样熔融时氧化镁(还原性试剂)总在熔融体上方,有效避免了试样随气流的挥发损失,对捕集铂族元素起到了保护作用。

2.4 内标元素的选择

一般地质样品的铂族元素分析中通常使用 In、Cd、Tl、Re 作内标,但由于碳质板岩样品中含有大量金属元素,其中 Se、Te、Cd、In、Pb、Sb、Zn、Re 与硫化物矿物最为密切,所以原方法对石墨岩样品完

全不适用。Re、Tl 含量在碳质板岩中最高,而 Lu 含量相对较低,并且在铈试金过程中不被富集,所以选择 Lu 作为内标,并经过多次实验,结果较为满意。

表 4 覆盖氧化镁对铂族元素测定结果的影响

Table 4 Effect of mulching magnesium oxide on determination results of platinum group elements

条件	Pt	Pd	Os	Ru	Ir	Rh
覆盖氧化镁	19.2	49.4	2.26	1.47	0.36	1.52
不覆盖氧化镁	16.3	38.7	1.89	1.02	0.21	1.24

2.5 方法检出限

对铈试金测定石墨岩样品过程中,铂族元素的全流程空白进行了 10 次独立分析,由空白值得出方法检出限,结果见表 5。

表 5 方法检出限

Table 5 Method detection limits

元素	分次测定值					平均值	方法检出限
Ru	0.28	0.27	0.31	0.27	0.27	0.28	0.17
	0.27	0.28	0.29	0.27	0.30		
Rh	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04
	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05		
Pd	0.19	0.2	0.22	0.19	0.21	0.2	0.11
	0.2	0.21	0.22	0.22	0.2		
Os	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.019	0.03
	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
Ir	0.09	0.15	0.11	0.09	0.09	0.11	0.23
	0.14	0.11	0.12	0.09	0.15		
Pt	0.20	0.20	0.24	0.19	0.20	0.21	0.17
	0.22	0.24	0.21	0.21	0.21		

2.6 方法精密度与准确度实验

取 GBW07290 国家一级标准物质,按照上述实验步骤进行实验,分别加入定量的标准溶液,测定结果见表 6。表 6 可以看出各元素的加标回收率均结果满意。

表 6 方法加标回收率实验数据

Table 6 Experimental data on the recovery rate of the method

元素	推荐值/ ng	测定 值/ng	加标 量/ng	加标后的测定 值/ng	回收 率/%
Pt	6.4±0.9	6.52	5.0	10.7	93.9
Pd	4.6±0.6	4.47	5.0	10.0	104
OS	9.6±2.0	8.79	5.0	13.5	94.2
Ru	14.8±2.7	15.9	10.0	25.4	95.0
Rh	1.3±0.3	1.20	1.0	2.07	87.0
Ir	4.3±0.5	4.13	2.0	5.89	88.0

依据本文选定方法,对国家标准物质

GBW07290 进行 11 次测定,计算相对标准偏差。实验表明,各元素准确度较好,各元素相对标准偏差均低于 10.0%,实验结果见表 7,表明该方法的精密度和准确度完全满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZG/T 0130—2006)的监控要求。

表 7 方法精密度实验

Table 7 Methods precision and accuracy experimental data
/(ng·g⁻¹)

项目	Ru	Rh	Pt	Pd	Os	Ir
B-1	15.5	1.32	6.81	4.79	9.51	4.54
B-2	15.6	1.31	6.41	4.83	9.75	4.45
B-3	15.0	1.28	6.44	4.68	9.54	4.20
B-4	14.8	1.24	6.52	4.57	9.48	4.24
B-5	14.7	1.23	6.60	4.46	9.60	4.07
B-6	14.5	1.21	6.29	4.45	9.15	4.10
B-7	14.8	1.30	6.73	4.39	9.78	4.15
B-8	14.9	1.31	6.67	4.71	9.78	4.24
B-9	14.6	1.25	6.44	4.45	9.66	4.18
B-10	15.5	1.32	6.81	4.61	9.87	4.42
B-11	14.7	1.24	6.54	4.56	9.36	4.24
平均值	15.0	1.27	6.57	4.59	9.59	4.26
推荐值	14.8	1.30	6.40	4.60	9.60	4.30
RE/%	1.25	2.31	2.26	0.22	0.10	0.93
RSD/%	0.62	1.2	1.3	0.11	0.01	0.47

3 结论

本文针对碳质板岩中碳硫等元素含量高的特点改进了铈试金配方,建立了石墨岩中铂族元素的测试方法,试验表明在配方中加入适量的硝酸钾和覆盖少量氧化镁能得到较好的铈扣。通过大量样品的测试结果表明方法的检出限低、准确度和精密度均能够满足地质试验规范要求,本文为石墨岩样品中铂族元素的准确测定提供了可靠方法,在铂族元素

找矿中具有广泛的应用前景。

参考文献

[1]王君玉,毋喆,胡家贞,等. 黑色岩系样品中铂族元素的分析方法[J]. 黄金(*Gold*), 2011,32(17):62-64.

[2]赵素利,张欣,温宏利,等. 铈镍试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2011,30(6):723-726.

[3]赵素利,张欣,李曼,等. 铈镍试金-电感耦合等离子体质谱法测定硫铁矿中铂族元素[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2011,30(4):412-415.

[4]刘秋波. 酸处理-火试金法测定碲化铜中的金银含量刘秋波[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(2):52-56.

[5]史博洋,王皓莹,谢大伟. 火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定分银渣中的铂、钯[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(1):53-56.

[6]罗晓茵,郭新东,柳华春,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定杏鲍菇中的 24 种元素[J]. 现代食品科技(*Modern Food Science & Technology*),2012,28(4):462-465.

[7]沙艳梅. 多向观测电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定碳酸盐中 11 种组分[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*)2018,28(10):27-30.

[8]张强,陈秋生,刘烨潼,等. 茶淀玫瑰香葡萄 ICP-MS 多元素分析法的建立[J]. 中外葡萄与葡萄酒(试验研究)(*Sino-Overseas Grape Vine & Wine*),2012(5):22-25.

[9]徐进力. KED 模式-ICP-MS 测定地球化学样品中磷钽钒铬锰[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(5):28-33.