锡试金分离富集-ICP-MS 法同时测定地质样品中的金铂钯

唐志中,王君玉*,孙红林,王梅英,李艳华,李 杰,陈 静

(河南省岩石矿物测试中心 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室,郑州 450012)

摘要:以锡作捕集剂,通过调整试金配料,将熔矿温度提高到1100℃,解决了锡试金熔炼困难、不易成扣和扣回收不稳定现象。通过增加助熔剂和覆盖剂,改进了熔渣流动性及样品溢出的问题。
对捕集了贵金属的锡扣用盐酸溶解锡、镍等,过滤后王水溶解金、铂、钯沉淀物,并用电感耦合等离子体质谱法测定。对国家标准物质的分析结果与标准值相一致,各元素的RSD在5%~14%之间。
对5个地质样品进行结果比对,采用锡试金法与铅试金法前处理测得的金、铂、钯结果相符。该方法在生产实践中已得到了应用,适用于地质样品中金、铂、钯的分析。
关键词:分析化学;锡试金;地质样品;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);测定金、铂、钯
中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2013)02-0051-05

Determination of Au, Pt and Pd in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Tin Fire Assay

TANG Zhizhong, WANG Junyu^{*}, SUN Honglin, WANG Meiying, LI Yanhua, LI Jie, CHEN Jing (Key Lab of Ministry of Land and Resources Analysis and Exploration of Precious Metals, Henan Rock Mineral Testing Centers, Zhenzhou 450012, China)

Abstract: The difficulties of tin melting and the button recovery instability were solved by using the trapping agent of tin, adjusting the assay ingredient and increasing the molten ore temperature to 1100° C. Meanwhile, the slag fluidity and the overflow of the sample were improved by adding the flux and covering agent. Tin button with precious metal was dissolved and filtered, then the residue was dissolved with aqua regia and diluted with water. Au, Pt and Pd were determined by ICP-MS. The analysis results were consisted with standard values of the national standard reference materials, and the *RSD* value was 5%~14%. Au, Pt and Pd in geological samples were determined with tin fire assay method and lead fire assay method respectively, and their results are consistent. This method is suitable for the determination of Au, Pt and Pd in geological samples.

Key words: analytical chemistry; tin fire assay; geological samples; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); determination of Au, Pt and Pd

贵金属含量低,在地质样品中常以独立的单矿 物存在,这些矿物的比重大,测定时为了取样有代 表性,一般需取样几十克,甚至多达100g以上。 火试金法是一种能够将大量试样进行有效分离富集 的方法,其种类有铅试金、锍镍试金、锑试金、锡 试金、铜试金和铋试金^[1-17]等,经过实践的不断检验, 目前我国分析工作者主要使用铅试金和锍试金。因 锍试金不能准确分析金^[18-23],所以火试金法测定金 常规指铅试金,并已在国内外广泛应用^[5-9, 15-16, 25], 我国在 1998 年将铅试金富集-发射光谱法测定铂

收稿日期: 2012-12-20

基金项目:国土资源部公益性行业专项(200911043-01)资助。

第一作者: 唐志中, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: cszxtang@163.com

^{*}通讯作者:王君玉,女,教授级高级工程师,研究方向:化学分析。E-mail: junyu65@126.com

量、钯量和金量列为国家标准方法(GB/T 17418.6-1998)。铅试金虽使用简单,能快速灰吹,但所使用 的铅毒性大,对人体和环境造成严重污染,这一问 题一直困扰着贵金属分析工作者。锡试金无毒,但 只有资料上的简单报道,没有单位或个人使用。本 文研究的目的是建立一套有利于人们接受的无毒的 火法测试金铂钯方法。实验证明,改进后的锡试金 富集金、铂、钯效果非常好,简便,快速。是又一 种有效的富集贵金属的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

X 系列Ⅱ型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 集团公司),所用参数如表1所示。

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	1250 W	每个质子通道数	3
反射功率	2.0 W	采样深度	150
载气流速	1.20 L/min	截取锥	0.7 mm
测量时间	50.00 s	采样锥	1.1 mm
样品提升率	1.2 mL/min	质量采集方式	脉冲
扫描方式	跳峰	停留时间	10 ms/点
分辨率	125	扫描次数	100 次

待测元素标准溶液:各待测元素的标准储备液 均采用光谱纯氧化物或纯度大于 99.95%的金属配 制成 1.000 mg/mL 的标准储备液。将含有各待测元 素的标准储备溶液逐级稀释配制成 ρ_(Au、Pt、Pd)=50.0 ng/mL 的混合标准工作溶液。

标准系列浓度分别为: 0.10、0.30、0.50、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0、100.0 ng/mL。

试金炉,试金坩埚。

实验所用试剂均为优级纯, 氩气为高级纯(氩质 量分数大于 99.99%)。

1.2 试金配料

对于一般的地质样品,经过试验考察,选择试 金配方(按称样量 15.0g 计算)为: Sn 15 g, Na₂CO₃+K₂CO₃ 30 g, SiO₂ 10 g, 硼砂 20 g, 面粉 15 g, 冰晶石 5 g, 覆盖剂适量,熔矿温度 1100℃, 从进炉到出炉 55 min,可获得理想的锡扣。

不同矿石样品, 配料略作调整。

1.3 样品分析流程

称取试样15.0 g和试金配料混匀后放入黏土坩 埚中,并均匀添加带还原性质的覆盖剂,在1100℃ 熔融55 min,把熔融体倒入铁模中,取出锡扣、压 扁,放入磨口锥形瓶中,加入浓HCl在电热板上微 沸分解至溶液清亮,过滤,将沉淀物放入原磨口锥 形瓶中,加上自制冷凝回流装置,用3 mL王水分解 至溶液澄清,冷却后定量加入50 mL蒸馏水。以Lu 为内标元素,用ICP-MS法测定Au、Pt、Pd的含量。

2 结果及讨论

2.1 锡试金配料的选择与比例优化

一般矿石样品不熔或很难熔解,加入熔剂后, 能降低熔点,助其熔融。熔剂使样品中的脉石(硅 酸盐)和金属氧化物等变成低熔点、流动性良好的 熔渣。与传统铅试金法相比,本法除将捕集剂铅改 为锡外,还调整了试金配料,提高了熔矿温度、增 加了改进熔渣流动性的助熔剂和避免样品溢出的 覆盖剂。

2.1.1 酸性熔剂

二氧化硅是一种很强的酸性熔剂。它能与金属 氧化物化合,如与 CaO、MgO、FeO 作用生成硅酸 盐。但二氧化硅加入量过多,使渣的粘度大为增加 影响渣与扣的分离。

硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)是一种活泼易熔的酸性 熔剂,约在 350℃开始失去其中的结晶水,并产生 强烈膨胀。如果加入的硼砂过量,熔炼时易溢出, 会将坩埚内的试样带出来的危险。硼砂中多余的酸, 在红热温度时,能与所有的金属氧化物化合成渣。 硼酸盐熔渣的熔点较相应的硅酸盐渣低,但比硅酸 盐渣粘稠。

2.1.2 碱性熔剂

碳酸钠在试金中是常用的碱性熔剂,在 950℃ 离解出少量的 CO₂和 Na₂O。Na₂O 和 SiO₂之间有很 大的亲和力,首先进行反应。配料中碱性溶剂碳酸 钠和碳酸钾各加一半,可降低共熔点,增加熔渣的 流动性。

碳酸钠还具有脱硫作用,即:

 $MeS+Na_2CO_3 = MeO+Na_2S+CO_2$

生成物 Na₂S 溶于碱性渣中。

2.1.3 助熔剂

氟化钙和冰晶石为中性熔剂,能增加熔渣流动 性。含 Al₂O₃ 高的试样试金时,加入冰晶石能降低 造渣的温度,有助于样品分解。

2.1.4 还原剂

本研究采用面粉作还原剂。高温下面粉可分解 为碳和水: C₆H₁₀O₅→6C+5H₂O。这样产生的碳素, 颗粒微细,能很均匀的分布到坩埚内熔融物各处, 将高价氧化物还原成金属,以捕集贵金属。

2.1.5 捕集剂

熔融状态具有捕集贵金属能力比重大的金属或 其氧化物可作为捕集剂。锡和它的氧化物在不同温 度下的挥发性与其蒸气压和沸点有关。付正^[26]对 Sn、SnO、SnO₂的饱和蒸气压(毫米汞柱)与温度的 关系进行了研究,并提出了如下的计算公式:

$$\lg p_{\rm Sn} = -15500/T - \lg T + 11.5 \tag{1}$$

$$lg \ p_{\rm SnO} = -13160/T + 10.775$$
 (2)

$$lg \quad p_{\text{SnO2}} = -15500/T + 16.5 \tag{3}$$

按上述公式计算,可获得图 1 中 Sn、SnO、SnO₂的 *p*-*T* 曲线。





从图 1 可以看出, SnO的沸点明显地比Sn和 SnO₂低许多。在高温下, SnO易挥发,而Sn和SnO₂ 在 1200℃时的蒸气压极低,其挥发可忽略。由于 SnO₂在还原过程中会生成易挥发的SnO而损失,不 宣作为捕集剂,因此本研究以锡粉作为试金捕集剂。 2.1.6 覆盖剂

覆盖剂用于隔绝空气,避免炉中的空气与坩埚 中的试剂产生不希望的反应,同时在熔融时还有防 止熔融物跳溅的作用。经试验选择了熔点高的轻质 氧化镁作为捕集剂。 以上各试金料按不同比例配好后于试金炉内 1100℃熔融,观察造渣和成扣情况,结果见表 2。

表 2 试金溶剂配料

Table 2 Composition of the fluxes

		-						
配料/g								
序号	碳酸钠	碳酸钾	硼砂	二氧化硅	面粉	锡	氧化镁	造渣和 成扣情况
1#	30	30	20	20	5	5		不成扣
$2^{\#}$	30	30	10	10	10	10		扣碎
3#	30	30	20	5	15	15	3	渣扣分离差
$4^{\#}$	20	20	10	5	10	15	5	扣小
5#	15	15	20	10	15	15	5	扣良好

由表 2 可以看出,不同熔剂配方所产生的熔渣 的性质有很大的不同,5[#]配方能得到性能良好的锡 扣,且熔渣的熔点低、比重小、流动性好、易与扣 分离。

2.2 熔炼温度选择

矿石磨得越细,与试剂混得越匀,则每一个矿 石粒子与捕集剂微粒接触的机会越多,结果越好。 熔炼时应当注意温度应足够高,坩埚要在高温时放 入,熔剂很快熔融,这样可以减小冒泡沫,避免溢 出。即应当在一个升温很快的高温炉内熔炼且熔炼 时间不易太长,注意控制熔炼的温度和时间,否则 锡扣偏小。倒出时要趁热。不同熔炼温度的造渣和 成扣情况见表 3。由表 3 可见,选择温度为 1100~ 1120℃进行熔炼是适宜的。

表 3 熔炼温度实验结果

Table 3 Melting temperatures

温度/℃	造渣和成扣情况		
1000	扣很碎		
1050	有碎扣		
1100	扣好		
1120	扣好		
1150	扣小		

2.3 配料空白

能够有效富集贵金属的试剂都可能含有痕量的 贵金属。在研究过程中,对所用试剂进行了选择, 主要试剂中空白值检测见表 4。

铅

试金

261

101

5.0

4.7

3.5

表 4	各种试剂中金、	铂、	钯的空白值	
Table	e 4 Blank value o	of Au,	, Pt and Pd in various reag	ents

试剂夕称	本地	$w_{\rm B}/~({\rm ng/g})$			
风川石柳) FG	Au	Pt	Pd	
	广西柳州	0.12	0.10	0.17	
Sn(丁山)标)	天津科密欧	0.3	0.08	0.10	
SII(工业纪)	河北科密欧	3.1	0.63	0.8	
	天津福晨牌	0.68	0.11	0.19	
SiO (工业结)	郑州	0.15	0.45	0.14	
3102(二生产)	上海国药	0.10	0.05	0.06	
HCl(分析纯)	北京化工厂	< 0.05	< 0.05	< 0.05	
Na ₂ CO ₃ (工业纯)	郑州	< 0.05	< 0.05	< 0.05	
硼砂(工业纯)	丹东	< 0.05	< 0.05	< 0.05	

由表 4 可见, 空白主要来自 Sn 和 SiO₂。配料 空白的高低对铂族元素分析的方法检出限起着决定 性的作用。本实验选择上海国药生产的 SiO₂、广西 柳州的 Sn 粉。

2.4 锡扣的酸处理

锡扣可溶于浓盐酸中,浓盐酸对锡扣分解很快, 被捕集的铜镍同时被溶解。锡与金、铂、钯的金属 互换物不溶于盐酸,所以不需要进一步还原,即可 过滤分离锡等杂质离子。

2.5 共存离子的影响

在金、铂、钯的 ICP-MS 直接测定中,存在质 谱和非质谱两类干扰。非质谱干扰的程度与测定溶 液的总稀释倍数和样品溶液的澄清程度有关。所以 非质谱干扰只要控制好上机溶液是可以消除的。

测定金、铂、钯的质谱干扰包括: ①¹⁹⁷Au (100%)的质谱干扰主要是¹⁸¹Ta¹⁶O 和¹⁸⁰Hf¹⁶O¹H。 Ta、Hf 能进入溶液的量是有限的,实际测定 Ta、 Hf 的含量均为<3×10⁻⁶,因此测定金时可以不予校 正。②Pt的质量数有 190、192、194、195、196、 198, 而 Os 对 ¹⁹⁰Pt、¹⁹²Pt, Hg 对 ¹⁹⁶Pt、¹⁹⁸Pt 有同 量异位干扰,所以选择¹⁹⁴Pt 和¹⁹⁵Pt 均可,因¹⁹⁵Pt 的相对分度高,所以本法选用¹⁹⁵Pt。③ Pd 的质量 数有 102、104、105、106、108、110, 而 Ru 对 ¹⁰²Pd、 ¹⁰⁴Pd, Cd 对 ¹⁰⁶Pd、¹⁰⁸Pd、¹¹⁰Pd 有同量异位干扰, 所以选择¹⁰⁵Pd (22.33%)为测量同位素。以Lu为内 标,浓度为20 ng/mL,在线引入。

经过锡试金后制备成含贵金属的5%王水溶液, 主要含有锡及少量的铁、锌、铅、铋、钼等离子。 考察了各元素的干扰状况:在含有 0.50 ng/mL 金、 铂、钯的工作溶液中加入以下常见元素离子(介质为 5%王水溶液): Sn⁴⁺ (300 µg)、Fe³⁺ (5 µg)、Cu²⁺(3 µg)、 Ni²⁺(3 µg)、Co²⁺(3 µg)、W⁶⁺(3 µg)和 Mo⁶⁺(3 µg), 定 容于 50 mL 比色管中, 经对比测定上述元素均不干 扰测定。

为消除标准曲线高浓度贵金属(尤其是 Au)所 产生的记忆效应,样品测试前均以2%的硝酸溶液 清洗至二次水空白值稳定。

2.6 不同方法比对

铅试金富集-石墨炉原子吸收法(外检分析)与锡 试金富集-ICP-MS 法测定金铂钯比对结果见表 5。 从表5可见,本法与铅试金法的测定结果可比性好, 说明锡试金法测定金铂钯是准确可靠的。

表 5 不同方法测定金铂钯的结果比对

Table 5 Results of different methods to determine

Au, Pt and Pd $w_{\rm Au}/({\rm ng/g})$ $w_{\rm Pt}/({\rm ng/g})$ $w_{\rm Pd}/({\rm ng/g})$ 样品编号 锡 锡 锡 铅 铅 试金 试金 试金 试金 试金 022037 278 283 253 200 205 122038 16.1 14.9 102 650 630 122039 4.5 3.5 4.3 4.1 5.2 105040 11.3 10.0 5.6 6.5 4.1

2.7 方法的检出限、准确度和精密度

3.5

2.0

105041

在试金配料中,空白主要来自锡粉。采用广西 柳州生产的工业纯锡粉,经过12次空白实验,本方 法的检出限分别为: Pt 0.15、Pd 0.2、Au 0.2 ng/g。

2.6

2.0

3.0

对铂族元素地球化学分析标准物质(GBW 07290、GBW07291和GBW07293)平行测定12份样 品,考察方法的精密度和准确度,结果见表6。

表 6 方法的准确度和精密度 (n=12)

Table 6 Accuracy	and	precision	of the	method ((n=12)
					· /

标准物质	一妻	w _B /(ug/g)	DE/0/	DCD/0/	
编号	儿杀	标准值	测量值	<u>NE/70</u>	KSD/70	
CDW07200	Au	1.1	1.4	28	14	
GBW07290 (橄榄岩)	Pt	6.4	5.9	8	7	
	Pd	4.6	5.1	11	4.6	
GBW07291	Au	4.3	3.7	14	8	
(辉石橄榄	Pt	58	55	6	6	
岩)	Pd	60	65	9	9	
GBW07293	Au	45	48	7	11	
(铂钯贫矿	Pt	440	423	4	5	
石)	Pd	568	540	5	13	

55

由表6可以看出,本方法的测定值与标准值基本 一致,平均值与该标准物质的标准值之间的对数误 差(ΔlgC(GBW))的绝对值均在0.11以内,相对标准偏 差(RSD)均在15%以内。

3 结语

本文建立了锡试金富集-电感耦合等离子体质 谱测定地质样品中金、铂、钯的方法。采用锡粉作 捕集剂,HCl溶解锡扣,过滤后王水溶解金、铂、 钯沉淀物,并用ICP-MS测定。通过对GBW07290(橄 榄岩)、GBW07291(辉石橄榄岩)、GBW07293(铂钯 矿石)及多批次窗口样品的实际测定,其检出限和精 密度均能满足地质样品分析的要求。锡试金保持了 铅试金操作简单,快速、富集倍数大的优点,克服 了铅试金熔矿及灰吹过程中有毒,对人及环境产生 污染的缺点。锡试金与先进的分析手段(ICP-MS)紧 密结合,不仅测定的准确度和精密度大大提高,且 拓宽了实际应用的范围,如黑色岩、硫铁矿样品, 因锡与贵金属形成的是合金,对样品中硫、碳含量 要求不严,同样适合此类样品分析,是其它分析方 法无法比拟的,具有很好的应用前景。

参考文献:

- 张石林, 屠惠民. 铋试金富集矿石样品中贵金属的研 究[J]. 冶金工业部地质研究所所报, 1981(2): 90-102.
- [2] 赵多仲, 董守安. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 69-72.
- [3] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 等. 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[J]. 岩矿 测试, 2001, 20(3): 191-194.
- [4] 林海山. 火试金法测定粗铜中金和钯[J]. 冶金分析, 2002, 22(1): 53-56.
- [5] 孙中华,章志仁,毛英.小试金-光谱法同时测定地质 试样中的痕量铂、钯、铑、铱[J].贵金属,2002,23(4): 39-42.
- [6] 曾妙先.火试金在贵金属元素分析中的应用[J].黄金, 2003, 24(5): 48-50.
- [7] 陈小兰,林海山.铅试金法富集分析金宝山矿铂和钯的研究[J].广东有色金属学报,2002(1):12-15.
- [8] 杨生鸿.火(铅)试金富集-发射光谱法测定化探样品中的痕量铂、钯、金[J].青海国土经略,2005(3):46-47.
- [9] 袁功启,刘艳.火试金捕集等离子体发射光谱法测定
 铜铅电解阳极泥中铂和钯[J]. 岩矿测试, 2005, 24(3):
 229-232.

- [10] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M].北京:地质出版社,2005:156.
- [11] 陈景. 火法冶金中贱金属及锍捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5): 11-15.
- [12] 刘亮,柯玲. 铅试金法测定铅精矿及粗铅中的金、银[J]. 分析试验室,2007,26(21):111-115.
- [13] 石贵勇, 孙晓明, 屈文俊, 等. 锍镍试金富集-等离子体 质谱法测定西太平洋富钴结壳中的铂族元素[J]. 岩矿 测试, 2007, 26(2): 113-116.
- [14] 陈丁文,李斌,董守安,等.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铱金[J]. 岩矿测试, 2008, 27(5): 329-332.
- [15] 甘建壮,管有祥,李楷中,等.火试金法测定金锡合金 中金含量[J].贵金属,2008,29(4):34-36.
- [16] 曾念华,诸堃,毛英,等.火试金富集-电感耦合等离
 子体原子发射光谱法测定矿样中铂和钯[J].理化检验:
 化学分册,2010,46(10):1173-1175.
- [17] 李华昌, 屈太原, 何飞顶. 贵金属元素分离富集技术进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 7-12.
- [18] 石贵勇, 孙晓明, 屈文俊, 等. 锍镍试金富集-等离子体 质谱法测定西太平洋富钴结壳中的铂族元素[J]. 岩矿 测试, 2007, 26 (2): 113-116.
- [19] 石贵勇, 孙晓明, 张燕, 等. 锍镍试金富集一等离子体 质谱法测定煌斑岩中铂族元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 241-244.
- [20] 赵素利,张欣,温宏利,等. 锍镍试金富集-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, 2011, 30(4): 723-726.
- [21] Juvonen R, Lakomaa T, Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples, Finland[J]. Talanta, 2002, 58(3): 595-603.
- [22] Shiri N, Nishino T, Li X L, et al. Precise determination of PGE in a GSJ reference sample Jp-1 by ID-ICPMS after nickel sulfide fire assay presoncentration[J]. Geochemical Journal, 2003, 37(5): 530-536.
- [23] Ebihara M, Li X L. Determination of all platinum-group elements in mantle-derived xenoliths by neutron activeation analysis with NiS fire-assay preconcentration[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003, 255(1): 131-135.