

# 湿法分解-组合吸附材料富集—发射光谱法测定 区域化探样品中痕量、超痕量Au、Pt、Pd

王琳<sup>1</sup>, 来新泽<sup>1</sup>, 牛娜<sup>2</sup>, 来克冰<sup>1</sup>, 刘延霞<sup>1</sup>

(1. 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;

2. 辽宁省地质矿产研究院, 沈阳 110032)

**摘要:** 采用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl分解样品, 建立组合吸附材料富集工艺, 并详细讨论了组合富集剂的富集条件, 通过改进光谱缓冲剂、利用小电极快速曝光技术及研制贵金属光谱分析相板测定系统, 提高了仪器信噪比和弱小信号检测能力。方法操作简便、效率高、成本低。检出限(3 $\sigma$ )Au为0.1 ng/g、Pt为0.2 ng/g、Pd为0.1 ng/g, 测定国家铂族元素地球化学一级标准物质中的Au、Pt、Pd, 结果与标准值相符, 12次测定的相对标准偏差(RSD)小于27.1%。方法不仅适合各类矿石中Au、Pt、Pd分析, 同样能满足区域地球化学调查样品的分析质量要求, 并在不同规模、不同级次、不同采样密度的区域以至全国铂钯地球化学勘查应用中均取得满意成果。

**关键词:** 分析化学; 组合吸附材料富集; 发射光谱; 区域化探; 金; 铂; 钯

中图分类号: O652.4, O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2013)03-0055-08

## Determination of Trace and Ultra-trace Au, Pt, Pd in Regional Geochemical Samples by Wet Decomposition - Enrichment of Combination Adsorption Materials—Emission Spectrometry

WANG Lin<sup>1</sup>, LAI Xinze<sup>1</sup>, NIU Na<sup>2</sup>, LAI Keping<sup>1</sup>, LIU Yanxia<sup>1</sup>

(1. Key Lab of Ministry of Land and Resources Analysis and Exploration of Precious Metals, Henan Rock Mineral Testing Centers, Zhengzhou 450012, China; 2. The Geology Mineral Institute for Research of Liaoning Province, Shenyang 110032, China)

**Abstract:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl was used to decompose the sample, and a separation and enrichment process with combination of adsorption materials was established. The conditions of the enrichment of the combination enrichment agent were discussed in detail. Improved the noise ratio and the weak signal detection capability of the instrument by improving spectral buffer, using small electrode quick exposure technology and developing phase plate measurement system for the spectral analysis of precious metals. The method is simple, high efficiency, and low cost. Detected limit (3 $\sigma$ ) Au as 0.1 ng/g, Pt as 0.2 ng/g, and Pd as 0.1 ng/g, the method was applied to measure National PGE geochemistry a standard substance of Au, Pt, Pd, the results are consistent with the standard value, and the relative standard deviation (RSD) of 12-times results is less than 27.1%. The method is suitable for determination of Au, Pt, Pd in various types of ore samples, which serves regional geochemical survey to meet the same quality requirements. And in different sizes, levels and sampling density areas, it can achieve satisfactory results applied to the national platinum palladium geochemical exploration.

**Key words:** analytical chemistry; enrichment of combination adsorption materials; emission spectrometry; regional geochemical exploration; Au; Pt; Pd

收稿日期: 2013-04-01

基金项目: 2012 国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201211081)资助。

第一作者: 王琳, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: wanglin0630@126.com

勘查地球化学样品中Pt、Pd、Au的分解方法有试金法<sup>[1-7]</sup>、酸溶<sup>[8-11]</sup>及熔融法。试金法主要采用经典的铅试金法<sup>[2-4]</sup>和铈镍试金法<sup>[5-6]</sup>，其回收率相对较高，所以许多贵金属的标准方法采用火试金法富集<sup>[12-13]</sup>。但试金分析需专用设施和场地，而且要求操作者有较丰富的试金经验，对于超痕量分析而言，试金分析由于使用大量的试剂，空白问题相对较难解决。采用湿法分解含铂、钯、金等贵金属的矿物试样常用王水、HBr-Br<sub>2</sub>、HF-王水、HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>、HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等<sup>[14]</sup>。相对于火试金而言，湿法分解样品回收率相对较低，但由于简便，一般实验室均可使用，而且试剂空白容易控制，易于批量操作，特别适合勘查地球化学样品数量多、含量低的特点。在国内外的地质实验室广泛采用。熔融法如Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、LiBO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>3</sub>等<sup>[14]</sup>分解贵金属试样，因取样量相对偏少，对于地质样品痕量分析一般不宜直接采用。有时为了样品分解完全，经湿法分解的残渣可采用碱熔法再分解。

痕量、超痕量Au、Pt、Pd的检测常用石墨炉原子吸收<sup>[6]</sup>、等离子体质谱<sup>[5, 9-10, 13]</sup>、中子活化<sup>[14]</sup>、以及发射光谱<sup>[3-4, 8-9, 12]</sup>、极谱<sup>[14]</sup>等仪器方法。近年来，随着等离子体质谱技术的成熟，在国外已成为地质分析实验室中测定痕量铂族元素的主流仪器<sup>[15-18]</sup>，我国近年来许多实验室也引进了等离子体质谱仪，并有一些文献报道<sup>[5, 13, 9-10]</sup>。但等离子体质谱仪价格昂贵、使用成本高，仪器工作条件要求较苛刻，就目前我国地质勘查的投入费用而言，对于大量样品，难以承担。为此，本工作研究了采用HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解样品、活性炭-树脂组合富集工艺预富集，快速曝光的发射光谱法测定Au、Pt、Pd的方法。经勘查地球化学样品分析，结果与铈镍试金—ICP-MS测定和酸溶-离子交换预富集—ICP-MS测定结果符合性较好，分析质量满足勘查地球化学的要求。而且方法操作简便，在技术、成本方面具有一定竞争能力。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

WP-1型1米平面光栅摄谱仪(北京第二光学仪器厂)。三透镜照明系统，光栅刻线1200/mm，中间光栏3.2 mm，闪耀波长300 nm，狭缝宽12 μm，狭缝高0.7 mm(自制)。光源：交流电弧发生器，电压220 V，电弧电流12 A，摄谱时间20 s。GBZ-II光电译谱仪(湖北省岩矿测试研究所)：测量狭缝宽0.20

mm，狭缝高10 mm。天津紫外I型感光板：A+B显影液，在20℃下，显影4 min。光谱纯石墨电极：上电极为锥形，下电极为杯形，孔径2 mm、孔深1.2 mm、壁厚0.5 mm。

### 1.2 主要试剂

Au标准溶液 $\rho(\text{Au})=1 \text{ mg/mL}$ ：称取0.1000 g 5 N海绵金，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 NaCl，蒸至湿盐状，用HCl赶HNO<sub>3</sub> 3次。加入10 mL浓HCl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标准溶液 $\rho(\text{Pt})=1 \text{ mg/mL}$ ：称取0.1000 g光谱纯铂丝，配制操作与Au标准溶液相同。

Pd标准溶液 $\rho(\text{Pd})=1 \text{ mg/mL}$ ：称取0.1000 g光谱纯钯丝，配制操作与Au标准溶液相同。

活性炭：市售分析纯活性炭1 kg，加入3000 mL蒸馏水、300 mL HCl、45 g NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>，搅拌均匀放置10天，每天搅拌4次。过滤并分别用热的5% HCl、蒸馏水将活性炭洗至中性，烘干备用。

717阴离子交换树脂(上海开平树脂厂)乳浊液：将树脂用蒸馏水洗至中性，自然干燥后粉碎，过100目筛，称取200 g，加入配好的5% HCl溶液2000 mL，摇匀，放置7天后使用。

组合富集材料：800 mL 0.5%纸浆中加入处理好的活性炭2 g和均匀的717阴离子交换树脂乳浊液10 mL，搅拌均匀，备用。

盐酸-过氧化氢洗液：5% HCl-3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

缓冲剂：石墨粉:氧化锌=1:1。

盐酸、过氧化氢、氟化氢铵等试剂均为分析纯，实验用水为去离子水。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 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10 L，即得1%的纸浆。使用时与水1:1稀释。

#### 1.3.2 制作吸附柱

于20个吸附柱中分别加入20 mL 0.5%定量滤纸纸浆并压紧，再向每个吸附柱中分2次每次各加入组合富集材料20 mL，减压抽滤，用水冲洗吸附柱壁，压紧。将布氏漏斗置于吸附柱上，拧紧。在布氏漏斗中放入 $\Phi 7 \text{ cm}$ 定性滤纸，加少许水润湿，加入0.25%纸浆30 mL，抽干。

#### 1.3.3 实验步骤

取一定量的Au、Pt、Pd工作溶液于250 mL烧杯中，加入10% HCl-3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液100 mL，倒入制作

好的吸附柱上的布氏漏斗中, 滤速控制为10~15 mL/min, 减压抽滤。抽干后, 用盐酸-过氧化氢洗液洗涤烧杯及布氏漏斗各3次, 取下布氏漏斗。用热的20 g/L  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 及热的5% $\text{HCl}$ 分别洗涤吸附柱3次, 每次10 mL, 再用热蒸馏水洗涤吸附柱, 每次10 mL, 洗涤2次, 抽干。取出纸饼, 将其放入5 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, 向装有灰分的瓷坩埚内加入3 mg缓冲剂, 混匀, 全部装入电极中。同时按下文(1.3.4)操作装一套标准系列。裁一块9 mm×12 mm感光板放入相板盒正中间, 按摄谱仪条件摄谱。感光板于20℃的A+B显影液中显影4 min, 定影时定透再定10~15 min, 流水下冲洗感光板15 min, 自然晾干, 用光电译谱仪译谱, 绘制P-IgC工作曲线, 计算机计算结果。

#### 1.3.4 光谱标准系列配置

标准系列:  $m(\text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd})$ : 1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000、2000 ng。按表1吸取Au、Pt、Pd混合标准溶液及1+1 HCl于250 mL烧杯中, 分别向烧杯中加入蒸馏水至100 mL。

表1 Au、Pt、Pd混合标准溶液分取量

Tab.1 Dispensing amount of Au, Pt, Pd in mixed standard solution

加入溶液 /( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	加入量/mL										
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>
$\rho_{(\text{AuPtPd})}$ : 0.1	1	2	5	10							
$\rho_{(\text{AuPtPd})}$ : 1.0					2	5	10				
$\rho_{(\text{AuPtPd})}$ : 10								2	5	10	20
1+1 HCl	20	19.5	19	18	19.5	19	18	19.5	19	18	16

在22个吸附柱中分别加入20 mL 1%纸浆(1.3.1), 压紧。称取未处理过的活性炭4.4 g, 717阴离子交换树脂乳浊液22 mL于880 mL 2%纸浆中, 搅拌均匀, 于每个吸附柱中分2次每次各加入上述组合富集材料20 mL, 抽干压紧, 用水冲洗吸附柱壁, 加入1%纸浆5 mL, 冲洗柱壁, 压紧, 再加入1%纸浆5 mL, 压紧。将2个吸附柱叠加, 压紧。按顺序将烧杯中溶液倒入吸附柱中, 以下操作同(1.3.3)实验步骤。

按从低浓度到高浓度的顺序分别把灰分倒入称量盘内, 补加烧制好的活性炭灰分至0.0300 g, 倒入玛瑙研钵中, 称取石墨粉0.1200 g倒入同一研钵中, 研磨30 min, 再称取缓冲剂0.1500 g, 继续研磨1 h。

此套标准系列可供100次使用。

按仪器工作条件分别测定标准系列中Au、Pt、Pd的黑度值, 用半对数坐标纸, 以Au、Pt、Pd的含量为横坐标, 黑度值P为纵坐标, 绘制工作曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 组合吸附材料的富集效果

采用活性炭作为Au、Pt、Pd的吸附剂, 对于Au和Pd富集率较高, 但对于Pt的回收率较低。为提高Pt的回收率, 本方法研制了能同时吸附Au、Pt、Pd的组合吸附材料, 从而达到Au、Pt、Pd的回收率平衡。组合吸附材料为将经处理并活化的活性炭与树脂按一定比例充分混匀, 加入纸浆制作吸附柱, 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, 以及溶液中Au、Pt、Pd的富集过程。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。经对回收率效果综合分析, 确定采用组合富集材料进行Au、Pt、Pd吸附。

表2 不同吸附材料对Au、Pt、Pd的吸附效果 /(ng/g)

Tab.2 Adsorption effect of the different adsorption material of Au, Pt, Pd /(ng/g)

样品	元素	推荐值	/(ng/g)		
			活性炭 吸附	树脂 吸附	组合材 料吸附
GBW- 07288	Au	0.90	0.90	1.0	0.90
	Pt	0.26	0.20	0.24	0.26
	Pd	0.26	0.27	0.25	0.27
GBW- 07289	Au	10.0	11.0	9.8	9.7
	Pt	1.60	1.10	1.35	1.62
	Pd	2.30	2.22	2.28	2.35
GBW- 07290	Au	1.10	0.98	1.20	1.21
	Pt	6.40	5.20	5.92	6.52
	Pd	4.60	4.57	4.43	4.64
标准溶液 /(ng)	Au	50	50	49	50
	Pt	50	36	43	48
	Pd	50	46	47	49

### 2.2 动态、静态吸附方法对比

动态吸附是采用减压过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Au、Pt、Pd富集作用的吸附方法。静态吸附是指向往富集的滤液中加入与动态吸附同等量的吸附剂, 每半小时摇动一次, 共放置4 h, 然后过滤。在对比实验

中, 后续操作方法均相同。结果见表3, 实验表明, 动态富集方法不仅快速方便, 而且富集效果优于静

态吸附, 可满足要求。

表3 动态与静态富集效果对比

Tab.3 Contrast of enrichment effect in dynamic and static

富集方式	加入量/ng	Pt			Pd			Au		
		50	100	150	50	100	150	50	100	150
静态	回收量/ng	42.0	89.0	132.0	42.0	91.5	85.3	52.0	101.0	148.0
	回收率/%	84.0	89.0	88.0	84.0	91.5	85.3	104.0	101.0	98.7
动态	回收量/ng	50.0	101.0	98.7	50.0	102.0	146.0	53.0	100.0	150.0
	回收率/%	100.0	101.0	98.7	100.0	102.0	97.3	106.0	100.0	100.0

### 2.3 介质及酸度对树脂吸附Au、Pt、Pd的影响

取100 ng的Au、Pt、Pd混合标准溶液若干份, 分别加入不同浓度的盐酸及王水, 按上述实验方法进行吸附试验, 结果见表4。

表4 介质及酸度对Au、Pt、Pd吸附率的影响

Tab.4 Effect of acidity and medium on absorption of Pt, Pd, Au

介质及酸度/%	盐酸/%			王水/%		
	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
1	101	102	100	99.6	97.6	86.9
2.5	102	101	99.5	98.7	98.7	88.2
5	100	100	100	100	100	91.8
10	101	101	97.6	100	100	80.0
20	103	103	91.8	98.7	98.7	61.2
40	100	100	70.6	98.7	98.7	37.6
50	85.3	85.3	52.9	86.7	86.7	25.9

由表4可见, 低浓度王水对Au的吸附影响较小, 当王水体积分数上升到50%时, Au的吸附率开始略微偏低, 而Pt、Pd的吸附率则明显偏低且酸度越大越明显。在盐酸介质中, Au的吸附率同样受盐酸浓度影响较小, 在体积分数达到50%以上时, 回收率略微偏低。Pt、Pd在盐酸浓度为2%~10%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, 盐酸的浓度应控制在10%以下, 通常选择5%~10%的盐酸介质吸附Au、Pt、Pd。

### 2.4 光谱缓冲剂的配比

在光谱测定中, 电弧系统是确保待测原子有效浓集并激发产生特征谱线的激发源, 缓冲剂的组成及其与被测物质的比例是决定原子浓集及激发效率的主要因素之一。实验表明, 以石墨粉为载体, 加

入适量的氧化锌做缓冲剂, Au、Pt、Pd的测定效果较好。分别采用每根电极含100 ng的Au、Pt、Pd及不同比例的缓冲剂4 mg(以石墨粉为基体, 氧化锌含量分别为10%、20%、30%、50%、60%、90%)进行光谱实验, 确定氧化锌与石墨粉的最佳比例, 以提高Au、Pt、Pd光谱联测在低含量段的灵敏度、重现性和准确度, 结果见表5。当氧化锌的含量达到50%时, Au、Pt、Pd的黑度值 $P$ 达到最大, 因此, 确定光谱缓冲剂中石墨粉与氧化锌的比值为1:1。

表5 缓冲剂组成测定效果对比

Tab.5 Effect of buffer composition on the determination

ZnO含量/%	10	20	30	50	60	90
Au黑度值/ $P$	95	94	96	98.5	94	86.5
Pt黑度值/ $P$	29	30.5	32.5	43.5	41	22.5
Pd黑度值/ $P$	98	104.5	109.5	138	130	121

### 2.5 摄谱条件实验

#### 2.5.1 光谱电极

10 g试样经过灰化富集后, 吸附Au、Pt、Pd的灰分量很小, 约为0.25 mg左右, 加入15倍左右的光谱缓冲剂后, 混合物的重量为4 mg, 可以使用浅孔小电极, 采用快速曝光法, 以缩短曝光时间, 减小光谱背景, 增强待测谱线强度。根据灰分与缓冲剂重量确定光谱电极大小为 $\Phi 2 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 。

#### 2.5.2 摄谱电流

摄谱电流为待测元素的蒸发、激发提供能量。电流使待测物质温度急剧升高, 元素从试样中蒸发出来, 并使蒸发的物质电离成原子或离子, 激发发出特定谱线。电流的大小在影响待测谱线强度的同时, 也影响光谱的背景强度。实验中, 在每支电极中加入50 ng的Au、Pt、Pd, 使用不同的电流摄谱,

测定扣除背景后的谱线黑度, 结果见表6。据实验结果, 最佳摄谱电流选用交流12 A。

表6 摄谱电流选择实验

Tab.6 Spectrographic current choice experiments

电流/A	8	9	10	11	12	13	14
Au谱线黑度/P	54	62	68	70	70	71	65
Pt谱线黑度/P	13	17	20	24	26	25	21
Pd谱线黑度/P	60	70	75	78	80	79	74

### 2.5.3 曝光时间

电极中分别装入各5、50、500 ng的Au、Pt、Pd, 电流为交流12 A, 电极采用 $\Phi 2 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的杯型小电极, 摄谱时每隔5 s相板板移一次, 测量谱线黑度值, 制作三元素蒸发曲线, 见图1。

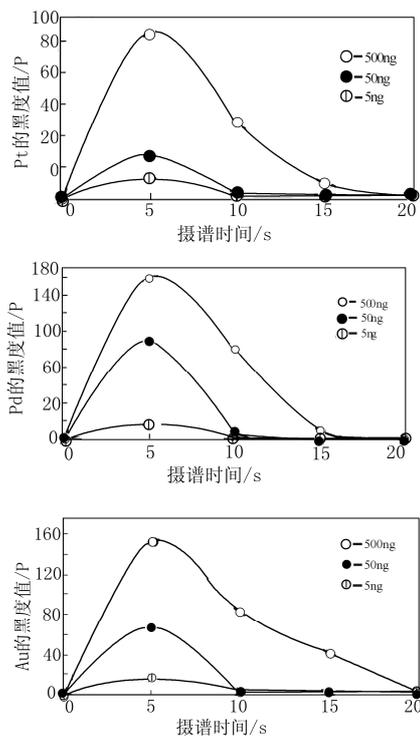


图1 Au、Pt、Pd小电极蒸发曲线

Fig.1 Evaporation curve of small electrodes of Au, Pt, Pd

根据实验结果, 当Au、Pt、Pd的元素含量小于50 ng时, 三元素在10 s内基本蒸发完全。当元素含量为500 ng时, Au、Pt、Pd三元素在20 s内蒸发完全。因此, 曝光时间选定为20 s。

### 2.5.4 中间光栏

由于采用小电极快速曝光法, 光谱背景较浅。为增加谱线强度, 可以采用较大的中间光栏。但中间光栏选择太大时, 电极间距离也因此加大, 起弧时不稳定, 易造成喷溅现象。经试验选择中间光栏为3.2 mm。

### 2.5.5 显影时间

由于本方法采用待测谱线两侧的背景作为内标进行测定, 因而光谱的显影条件需较严格控制。根据显影剂有关参数, 显影温度控制在18~20℃, 显影时间以4 min为宜。

### 2.6 测光软件

以往相板测光软件的研制, 一般是在不降低相板黑度测量准确度的前提下, 追求操作过程自动化程度的提高。根据Au、Pt、Pd超痕量分析光谱谱线的特点, 本方法则是以提高测量系统对弱小信号检测的灵敏度和准确度为首要目标, 其次再考虑系统操作的自动化程度。

硬件系统采用湖北省地质实验研究所研制的GBZ-II光谱相板测试仪的硬件。GBZ-II光谱相板的硬件工作原理是: 由计算机控制3个步进电机, 操作相板X、Y方向的移动, 以及Z方向相板调焦操作, 相板谱线黑度光信号经光电接收器件接收并经小信号板放大, 然后由A/D转换进入计算机进行数据处理。本软件采用C++与汇编语言混合编程, 编制了步进电机的控制及谱线黑度信息采集程序。重点是对相板上分析谱线的相关信息解析研究。谱线信息背景因素的处理, 通常以待测谱线某一侧固定距离处的谱线或空白为研究对象。在本软件系统中, 将待测谱线两侧一定范围内的所在谱线及空白信息均作为研究处理对象。根据大量活动态分析的Au、Pt、Pd等元素谱线和特征的研究, 分别编制Au、Pt、Pd三元素背景处理程序, 消除干扰因素, 提高系统的微弱信号的识辨能力。

图2为光谱示例图。图中标3的谱线为分析线, 因受1、2、4谱线的影响, 手工测光及自动相板测光仪均无法准确测量。在本软件系统中, 将1、2、3、4等谱线的黑度及相对位置信息均读入计算机进行处理, 通过已建立的数学计算模型, 可消除谱线1、2、4对分析线3的影响, 提高分析的准确度, 并提高了弱小信号的检测能力。

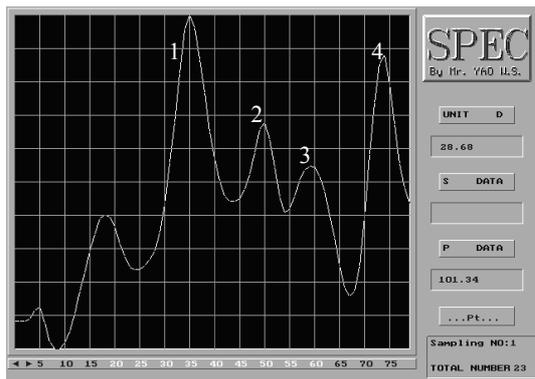


图2 Au、Pt、Pd超痕量分析光谱测光软件界面  
Fig.2 Software interface of spectral metering on ultra-trace analysis of Au, Pt, Pd

### 2.7 干扰实验

在盐酸介质中, Au、Pt、Pd与氯离子结合生成可溶性的氯配阴离子, 与带有叔胺基[-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]或季铵盐型的阴离子交换树脂相互作用并被牢固地吸附于树脂上, 而其它贱金属离子在低酸度时不生成氯配阴离子, 从而达到Au、Pt、Pd分离富集的目的<sup>[19]</sup>, 消除了大量金属离子的测定干扰, 少量背景干扰可通过上述测光软件进行消除。

### 2.8 方法的检出限、精密度和准确度

在最佳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倍标准偏差作为检出限, 同时考虑试样的称样量及稀释倍数得到方法的检出限Au为0.1 ng/g、Pt为0.2 ng/g、Pd为0.1 ng/g。取国家铂族元素地球化学一级标准物质GBW07288、GBW07289、GBW07294、GBW07340, 按照样品分析步骤, 平行分析测定12次, 其精密度、准确度结果见表7。结果表明, 方法的检出限、精密度、准确度满足区域地球化学调查样品的分析要求。

## 3 样品分析

准确称取10.0 g样品于瓷舟中, 置于低温马弗炉中, 升温到650℃灼烧2 h。取出冷却, 将样品倒入250 mL烧杯中加10 mL水润湿, 再加入30 mL HCl、10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 搅匀, 置于电热板上加热溶解至体积25 mL左右, 取下, 冷却, 加入过氧化氢2~3 mL,

摇匀, 放置10 min。加水至100 mL, 摇匀, 缓慢倒入制作好的吸附柱上的布氏漏斗中, 减压抽滤, 以下步骤同实验方法。测定结果见表7。从表7可以看出, 本方法测定值与推荐值相符, 无显著性差异, 满足地质样品中Au、Pt、Pd的测定。

表7 国家标准物质Au、Pt、Pd分析结果及方法的精密度、准确度

Tab.7 Analytical results of standard samples and precision, accuracy tests of the method

标样号	分析次数	分析元素	推荐值/ng	平均值/ng	相对误差RE/%	相对标准偏差RSD/%
GBW-07288	12	Au	0.90	1.05	16.7	27.1
		Pt	0.26	0.28	7.69	23.2
		Pd	0.26	0.25	-3.85	20.5
GBW-07289	12	Au	10.0	9.80	-2.00	21.1
		Pt	1.60	1.78	11.2	22.2
		Pd	2.30	2.15	-6.52	20.5
GBW-07294	12	Au	1.80	1.50	-16.7	25.1
		Pt	14.7	15.8	7.48	24.2
		Pd	15.2	15.3	0.66	18.5
GBW-07340	12	Au	2.30	2.00	-13.0	25.1
		Pt	0.62	0.65	4.84	22.2
		Pd	0.68	0.72	5.88	20.5

## 4 不同方法分析对比

取中科院系统两家分析机构对10个勘查地球化学样品中Au、Pt、Pd的分析数据与采用本方法对该10个样品的分析数据进行对比, 结果见表8。表8中ICP-MS(1)数据由中国科学院地球化学研究所资源环境分析测试中心提供, 分析方法为铈试金富集, ICP-MS测定; ICP-MS(2)数据由中国科学院应用化学研究所提供, 分析方法为王水溶解, 离子交换预富集, ICP-MS测定。结果表明, 本法所得分析结果与试金等方法预富集、等离子体质谱方法测定的分析数据质量相当。sy10j样品3个单位分析结果相互存在较大误差, 可能与样品均匀性不足有关。

表8 不同分析方法分析结果对照表

Tab.8 The results table of different analysis methods

样品号	Au/(ng/g)			Pt/(ng/g)			Pd/(ng/g)		
	本法	ICP-MS(1)	ICP-MS(2)	本法	ICP-MS(1)	ICP-MS(2)	本法	ICP-MS(1)	ICP-MS(2)
2001	6.9	7.18	7.46	9.1	6.19	6.57	11.9	14.16	9.65
2006	10.1	8.47	7.87	7.2	6.38	5.14	5.4	10.68	12.18
2027	1.9	2.49	0.79	10.0	9.06	9.32	3.7	4.95	3.74
2031	3.8	9.91	3.12	13.3	13.01	10.51	4.6	4.42	6.34
2034	4.0	4.88	4.12	11.5	12.23	9.54	6.9	4.72	7.46
2037	4.2	6.01	5.85	15.0	17.52	17.45	10.0	7.17	11.1
2054	5.2	3.24	7.21	7.0	9.24	22.8	5.1	4.23	9.02
2057	3.6	5.95	9.57	15.7	14.58	16.67	8.4	10.09	12.71
sy8j	5.8	5.50	5.46	12.2	12.59	13.62	8.8	5.58	4.91
sy10j	3.4	27.86	5.67	13.1	11.02	4.92	5.3	23.8	9.62

## 5 结语

采用湿法分解样品, 组合吸附材料富集—发射光谱法测定金、铂、钯, 有效控制全测试过程中的空白值, 分析方法具有灵敏度高、检出限低、效率高和成本低的特点。

采用本法完成的西藏雅鲁藏布江大拐弯地区波密、墨脱、林芝、米林4个图幅、东天山荒漠区的地球化学勘查中金、铂、钯联测分析工作, 以及以川滇黔桂4省区为试点的76元素地球化学填图项目, 3个元素的报出率、标准物质监控合格率、内检合格率、异常点抽查检查合格率、密码抽查检查合格率均在90%以上, 成图效果良好。

对于大批量的地质样品, 本方法操作简便、准确度高, 不仅适合各类矿石中金、铂、钯分析, 同样能满足区域地球化学调查样品的分析质量要求, 可以在常规实验室推广使用。

## 参考文献:

- [1] 吴瑞林, 李茂书, 吴立生. 贵金属试金分析方法评论[J]. 贵金属, 1997, 18(1): 44-48.  
Wu Ruilin, Li Maoshu, Wu Lisheng. Development in fire assay of precious metals[J]. Precious Metals, 1997, 18(1): 44-48.
- [2] 孙中华, 诸堃, 毛英, 等. 小试金富集ICP-AES同时测定试样中的铂、钯、金[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(2): 233-235.  
Sun Zhonghua, Zhu Kun, Mao Ying, et al. Determination of trace platinum, palladium and gold in samples by

ICP-AES and fire assay preconcentration[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(2): 233-235.

- [3] 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.  
Sun Zhonghua, Zhang Zhiren, Mao Ying. Small-scale fire assay and ICP-AES determination of Pt, Pd, Rh, Ir in geological samples[J]. Precious Metals, 2002, 23(4): 39-42.
- [4] 孙中华, 章志仁, 毛英, 等. 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.  
Sun Zhonghua, Zhang Zhiren, Mao Ying, et al. An exploration of lead fire assay-AES determination of PGM in geological samples[J]. Precious Metals, 2004, 25(3): 45-48.
- [5] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铋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.  
Sun Yali, Guan Xiyun, Du Andao. Preconcentration of precious metal elements by nickel sulphide fire assay I. determination of platinum group elements in geological samples by ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 1997, 16(1): 12-17.
- [6] 郭炳北, 张存正. 小铋试金-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): 92-95.  
Guo Bingbei, Zhang Cunzheng. Determination of ultra-trace Au, Pt, Rh and Pd by flameless AAS in geological samples after enrichment with minified fire assay through sulfide button[J]. Rock and Mineral Analysis, 1994, 13(2): 92-95.

- [7] 邱士东, 徐九华, 谢玉玲. 铂族元素分析新进展[J]. 冶金分析, 2006, 26(3): 34-39.  
Qiu Shidong, Xu Jiuhua, Xie Yuling. Recent advances in the analysis of the platinum group elements[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(3): 34-39.
- [8] 赵平. 泡塑富集发射光谱法连测化探样品中超痕量金、铂、钯[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(2): 235-236.  
Zhao Ping. Determination of ultra-trace gold, platinum and palladium in geochemical exploration sample by emission spectrometry with foam absorbent[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(2): 235-236.
- [9] 李丹, 王得, 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.  
Li Dan, Wang De, Li Biao. Determination of gold, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after concentration with 717 anion exchange resin[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(4): 14-19.
- [10] 李展强, 张汉萍, 张学华, 等. 阴离子树脂-活性炭分离富集等离子体发射光谱法测定富钴锰结壳中的痕量金银铂钯[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 141-144.  
LI Zhanqiang, Zhang Hanping, Zhang Xuehua, et al. Determination of Au, Ag, Pt and Pd in Co-rich Mn-crust samples by ICP-AES after preconcentration using anion-exchange resin and activated carbon[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(2): 141-144.
- [11] 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.  
Li Rong, Li Chenyuan. Determination of Au, Pt and Pd in ore by concentration with active carbon of compound sulfocarbamide and emission spectrum[J]. Yunnan Metallurgy, 2006, 35(4): 58-61.
- [12] GB/T 17418.6-2010 铂量、钯量和金量的测定 火试金富集-发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
GB/T17418.6-2010 Determination of platinum, palladium and gold content-preconcentration by fire assay-emission spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [13] GB/T17418.7-2010 铂族元素的测定 镍硫试金-电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
GB/T17418.7-2010 Determination of platinum group elements-by nickel sulfide fire assay-inductively coupled plasma mass spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [14] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [15] Ely J C, Neal C R. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS)[J]. Chemical Geology, 1999, 157(3): 219-234.
- [16] 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): 61-72.
- [17] Rauch S, Morrison G M, Motelica-Heino M, et al. Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS[J]. Analytical Chimica Acta, 2001, 436(2): 233-244.
- [18] Pearson D G, Woodland S J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2000, 165(1): 87-107.
- [19] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
Yu Jianmin. Solvent Extraction Chemistry of Precious Metals[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.