

## 小铅试金富集-ICP-MS 法测定地球化学样品中的铂和钯

诸 堃, 毛 英\*

(四川省地质矿产勘查开发局 成都综合岩矿测试中心, 成都 610081)

**摘要:** 为了对地球化学样品中铂族元素快速、准确地进行分析测试, 在实验的基础上, 建立了小铅试金富集-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中铂和钯的方法。以碱式碳酸铅代替氧化铅, 以硝酸银为铂钯捕集剂, 取样量为 10 g 时, 试金配方具有较宽的使用范围; 灰吹后的银合粒经硝酸溶解后以盐酸沉淀分离银, 可有效去除测定干扰元素; 采用 ICP-MS 可准确测定试液中的铂钯含量。方法加标回收率符合要求, 对标准样品的测定结果与推荐值相符, 适用于批量化探样品中痕量(0.1 ng/g)的铂和钯的分析。

**关键词:** 小铅试金富集; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 地球化学样品; 铂; 钯

**中图分类号:** O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)03-0061-05

### Determination of Platinum and Palladium in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Minified Lead Fire Assay

ZHU Kun, MAO Ying\*

(Chengdu Analytical & Testing Center for Rock and Mineral,

Sichuan Geology Mineral Perambulate Development Office, Chengdu 610081, China)

**Abstract:** A combined technique of the fire assay and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established to analyze the platinum group elements in geochemical samples. The application range of the technique would be extended by using basic lead carbonate to replace lead oxide and silver nitrate as collector of platinum and palladium, when the sampling amount was 10 g. Silver alloy produced after ash blowing was dissolved in nitric acid, and then silver was separated as AgCl precipitate by adding HCl to the solution with an intention to eliminate the interference of silver in the following ICP-MS measurements for platinum and palladium. The recovery rate of the labeled elements met the relevant requirements. The result of the standard sample was consistent with the recommended value. This analysis technique can be used for the analysis of trace (0.1 ng/g) platinum and palladium in batch geochemical samples.

**Key words:** minified lead fire assay; ICP-MS; geochemical samples; platinum; palladium

铂族元素的特殊化学性质是研究地球化学演化过程, 演变程度及物质来源等重大问题的基本手段。随着铂族金属的广泛使用, 给铂钯的找矿工作提出了新的要求, 地球化学样品中铂钯的测试任务不断增加。因此, 需要一种准确、快速地测定铂族元素

在样品中的含量的方法。由于铂族元素的天然丰度很低(一般在 0.1~10 ng/g 之间)且分布不均匀, 必须对样品进行分离富集后再进行测量。

铂和钯的富集方法<sup>[1-4]</sup>有火试金法和湿法 2 种。火试金法取样量大、代表性好, 结果准确可靠, 是

收稿日期: 2016-03-09

基金项目: 四川省地方标准制(修)订项目(川质监函[2014]100 号)。

第一作者: 诸 堃, 男, 高级工程师, 研究方向: 光谱分析。E-mail: zhukun@126.com

\*通讯作者: 毛 英, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: maoying818@sina.com

低含量贵金属样品分析中的常用富集方法。火试金法有铅试金、硫化镍试金、硫化铜试金、铜试金、锡试金、铋试金、铊试金、铋试金、铁试金、镍铁试金等多种方法<sup>[5]</sup>。其中铅试金法是同时富集地球化学样品中贵金属元素铂钯的常用方法，其富集系数大，基体成分易分离，回收率高。

本方法采用小铅试金法(试金扣 7~11 g)代替了经典的铅试金法(试金扣 40 g)。以碱式碳酸铅代替氧化铅，以硝酸银为铂钯捕集剂，使铅扣灰吹后待测元素没有损失地进入银粒中，而干扰元素得到进一步分离。降低劳动强度，提高工作效率。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有操作简便、灵敏度高、检出限低、线性范围广、能同时测定多种元素等优点<sup>[6-8]</sup>，在痕量贵金属的检测方面具有明显的优势，适用于检测溶液中痕量铂钯。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备及工作条件

ICP-MS 7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司)。ICP-MS 工作参数为:射频频率为 1500 W;冷却气(Ar)流量为 15 L/min;辅助气(Ar)流量为 1.0 L/min;雾化气(Ar)流量为 0.80 L/min;测量方式为跳峰;每个质量通道数为 3;扫描时间为 0.10 s;延迟时间为 30 s;采样锥(Ni)孔径为 1.0 mm;截取锥(Ni)孔径为 0.4 mm。

其他设备和器材包括试金马弗炉、50 mL 高铝坩埚、镁砂灰皿(制法参见文献[3]的镁砂灰皿制作方法)等。

### 1.2 主要试剂

碳酸钠(工业纯);硼砂(工业纯);石英粉;碱式碳酸铅(制法参见文献[3]);面粉;硝酸银溶液(10 g/L);称取 5.00 g 银粉置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水及 20 mL 硝酸,微热至银溶解后,用水稀释至 500 mL、摇匀,置于棕色瓶中保存;乙酸(分析纯);HNO<sub>3</sub>(优级纯);HCl(优级纯);实验用水为超纯水。

铂标准储备溶液( $\rho(\text{Pt})=1.000 \text{ mg/mL}$ ):称取 0.1000 g 光谱纯金属铂,置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 王水,在电热板上加热溶解后,加入 0.2 g 氯化钠,在水浴上蒸发至干。用盐酸(2+1)反复蒸干以除去硝酸。加入 20 mL 盐酸(2+1)溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用盐酸(2+1)稀释至刻度,摇匀。

钯标准储备溶液( $\rho(\text{Pd})=1.000 \text{ mg/mL}$ ):准确称

取 0.1000 g 光谱纯金属钯丝于 100 mL 烧杯中,按铂标准储备溶液相同步骤配制。

混合标准溶液:用标准储备液逐级稀释配制成混合标准溶液系列,介质为  $\varphi(\text{王水})=4\%$ 。铂、钯质量浓度分别为 0.0、2.0、5.0、10.0、100.0、200.0、500.0 和 1000.0 ng/L。

### 1.3 实验步骤

1) 配料:准确称取 10 g 试样放入 200 mL 锥形瓶中,按表 1 加入试金熔剂,将试料和试金熔剂摇匀后,倒入高铝坩埚,并加入硝酸银溶液 3 滴。

表 1 小铅试金配料参考数据

Tab.1 The reference data of the burden composition for the minified lead fire assay /g

样种类	样重	碱式碳酸铅	碳酸钠	硼砂	面粉	石英粉
酸性岩、土壤、水系沉积物	10	12	20	5	1.2	—
基性岩、超基性岩	10	12	14	10	1.2	—
碳酸岩、阳极泥等	10	12	12	10	1.2	3

2) 熔融:将已装好料的坩埚放入已升温至 950℃ 的马弗炉中熔融至反应停止,取出坩埚倒入铁模,冷却后取出铅扣砸去熔渣。铅扣质量在 7~11 g 之间。

3) 灰吹:将铅扣放入已在 950℃ 高温炉内预热 20 min 的镁砂灰皿中,待灰吹至铅全部除尽,取出灰皿。

4) 清洗合粒:从灰皿中取出银合粒,放入 10 mL 瓷坩锅中,加入乙酸(36+64)溶液 0.5 mL,放在已预热的电热板上微热至银合粒上的污染物溶脱。取出银合粒,并用水清洗干净。

5) 溶解:将灰吹后得到的银合粒置于 10 mL 比色管中,采用加王水直接消解或加硝酸消解至合粒溶解。按选定的仪器工作条件,用 ICP-MS 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试金熔剂的选择

传统的铅试金法<sup>[5]</sup>取样量较大(>50 g),必须根据样品的类型及主要成分选择相应的试金配料。小铅试金富集法<sup>[9-10]</sup>使铅试金法变得更加简单易行,其取样量较小,配料的适用性广。根据样品硅酸度的不同,通过调节碳酸钠、硼砂和石英粉比例可达

到满意的效果。根据表1列出的配料参数,与常规铅试金相比,由于小铅试金富集法取样量较小,使得配料的适用性更宽,试剂用量减少。因此,小铅试金分析速度有所提高,还可减少对环境的污染、降低分析成本。

## 2.2 碱式碳酸铅用量的选择

加入碱式碳酸铅( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ )量的多少与

铅扣大小相关:用量太大不仅浪费,同时灰吹时间较长,污染环境;添加量太小则会导致铂和钯捕集不完全。本实验选用铂族元素地球化学成分标准物质(GBW07289 水系沉积物、GBW07291 辉石橄榄岩、GBW07293 铂钯贫矿石)进行了碱式碳酸铅的用量试验,结果如表2所列。由表2可见,当碱式碳酸铅的用量为12 g时,标样的测定值与推荐值相符。

表2 碱式碳酸铅用量试验

Tab.2  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  dosage tests

/(ng/g)

样品	元素	推荐值	不同碱式碳酸铅加入量时的测定值				
			6 g	8 g	10 g	12 g	14 g
GBW07289	Pt	1.8	0.75	0.98	1.23	1.45	1.40
	Pd	2.3	1.02	1.37	2.02	2.24	2.32
GBW07291	Pt	58.0	26.5	40.5	49.7	58.3	57.6
	Pd	60.0	28.7	42.7	51.5	61.5	60.3
GBW07293	Pt	440	233	315	397	452	437
	Pd	568	305	433	468	565	553

## 2.3 硝酸银加入量的选择

铅扣能定量地捕集铂和钯,但在灰吹时铂和钯会有损失<sup>[6-8]</sup>。当铅扣中含有一定量银时,得到的是银合金粒,在灰吹时,银对铂、钯有良好的保护作用,有利于后续的测定。称取铂族元素地球化学成分标准物质,分别加入0.2~3.0 mg硝酸银。测定结果表明,当加银0.2~0.8 mg时,铂钯测定值远远低于推荐值。这是因为银量太少时,在灰吹时保护作用不够,会使贵金属在灰吹过程中损失;当加入银 $\geq 1.0$  mg时,铂钯测定值与推荐值相符。因此,选择银加入量为1.0 mg。

## 2.4 合粒消解方式选择

由于灰吹后得到的合粒主要为银与铂钯等贵金属的合金。因此,实验采用A)王水消解法和B)硝

酸-盐酸混酸消解法2种方法消解合粒。实验结果列于表3。

由表3可见,用王水直接消解合粒(消解方式A),合粒表面发黑,不能完全消解,测定结果严重偏低。这是由于王水中的盐酸与银反应产生氯化银沉淀覆盖于合粒表面,形成钝化现象,阻碍铂和钯的完全溶解。而先加入硝酸(1+1)溶解合粒(消解方式B),合粒中的贵金属与硝酸反应生成相应的硝酸盐和硝酸配合物。合粒完全溶解后再加入盐酸,生成氯化银沉淀。由于痕量的氯化银与铂、钯配合物溶解度不同,铂、钯不会被氯化银吸附,可通过过滤分离;铂、钯等贵金属与王水在溶液中形成可溶的稳定络合物,有利于溶液中铂、钯的测定。

表3 不同消解方式对结果的影响

Tab.3 Effect of different digestion methods on the measured results

样品	消解方式	Pt			Pd		
		测定值/(ng/g)	推荐值/(ng/g)	相对偏差/%	测定值/(ng/g)	推荐值/(ng/g)	相对偏差/%
GBW07289	A	0.67	1.8	62.8	1.66	2.3	27.8
	B	1.83		-1.67	2.23		3.04
GBW07291	A	35.4	58.0	39.0	39.4	60.0	34.3
	B	56.8		2.07	58.2		3.00
GBW07293	A	278	440	36.8	297	568	47.7
	B	437		0.68	556		2.11

## 2.5 分析质量数和内标的选择

在等离子质谱测量中,对铂、钯测定的主要干扰是锡、铈、碲和碘双电荷离子及多原子离子干扰。试样经小铅试金富集后,主要基体元素为银和铅,再经灰吹后,主要基体元素为银,而合粒经过消解后,绝大部分的银也被分离。而样品溶液中锡、铈、碲和碘的含量极低,由它们形成双电荷离子和多原子离子干扰可忽略不计。因此,结合样品溶液的组成,以待测元素的丰度大,同位素所对应的干扰小为原则,选择<sup>195</sup>Pt、<sup>105</sup>Pd作为待测元素的同位素。

实验参照文献[7]选用 10 ng/mL Re 做内标来控制仪器波动产生的干扰。

## 2.6 线性范围、精密度和检出限

在本实验条件下,用标准溶液确定工作曲线线性范围:铂为 0.10~1000 ng/mL,相关系数 0.9998;钯为 0.10~1000 ng/mL,相关系数 0.9996。采用标准样品(GBW07289)进行 12 次测定,计算出方法的相

对标准偏差(RSD)铂为 3.03%,钯为 3.88%。对平行的 12 份样品空白溶液进行测定,按 3 倍标准偏差(SD)计算得到方法检出限(DL)铂为 0.10 ng/g,钯为 0.12 ng/g。

## 2.7 方法的准确度和精密度

### 2.7.1 加标回收实验

为了检验方法的准确度,对 3 份铂族元素标准物质进行加标回收实验,由表 4 结果可见,铂的加标回收率为 94.0%~103.3%,钯的加标回收率为 92.5%~106.8%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》质量控制要求。

### 2.7.2 标准样品分析

为了进一步验证本方法的准确性和可靠性,对 5 种标准样品(GBW07289, GBW07290 橄榄岩, GBW07291, GBW07292 铬铁矿, GBW07293)进行了测定。由表 5 结果可见铂和钯的测定值与推荐值相符,说明测定方法是可靠的。

表 4 加标回收率

Tab.4 Recoveries of spiked standard

No.	元素	标准值/(ng/g)	测定值/(ng/g)	加标量/(ng/g)	回收率/%	测定值/(ng/g)	加标量/(ng/g)	回收率/%	测定值/(ng/g)	加标量/(ng/g)	回收率/%
GBW 07289	Pt	1.8	3.68	2	94.0	6.54	5	94.8	12.13	10	103.3
	Pd	2.3	4.15	2	92.5	7.42	5	102.4	11.98	10	96.8
GBW 07291	Pt	58	68.25	10	102.5	77.66	20	98.3	106.7	50	97.4
	Pd	60	69.87	10	98.7	81.35	20	106.8	112.5	50	105.0
GBW 07293	Pt	440	488.3	50	96.6	537.5	100	97.5	630.5	200	95.2
	Pd	568	619.2	50	102.4	669.4	100	101.4	776.7	200	104.4

表 5 标准样品测定结果(n=12)

Tab.5 Determination results of standard samples (n=12)

样品	Pt				Pd			
	推荐值/(ng/g)	测定值/(ng/g)	平均值/(ng/g)	RSD/%	推荐值/(ng/g)	测定值/(ng/g)	平均值/(ng/g)	RSD/%
GBW 07289	1.8	1.74, 1.79, 1.87, 1.92, 1.80, 1.84, 1.88, 1.72, 1.76, 1.88, 1.90, 1.85	1.81	3.58	2.3	2.58, 2.48, 2.25, 2.46, 2.37, 2.52, 2.15, 2.19, 2.41, 2.58, 2.33, 2.20	2.38	6.44
GBW 07290	6.4	6.14, 6.62, 6.17, 6.24, 6.22, 6.27, 6.38, 6.53, 6.36, 6.27, 6.41, 6.48	6.34	2.35	4.6	4.25, 4.47, 4.59, 4.67, 4.39, 4.28, 4.88, 4.82, 4.94, 4.61, 4.34, 4.33	4.55	5.30
GBW 07291	58	54.5, 57.3, 59.4, 57.6, 54.2, 56.6, 55.7, 59.3, 57.4, 55.4, 57.6, 57.2	56.8	2.91	60	55.7, 58.9, 59.0, 57.4, 56.6, 61.4, 53.7, 54.3, 57.8, 56.6, 60.3, 58.0	58.3	4.45
GBW 07292	20	19.5, 19.9, 20.7, 21.1, 18.4, 19.2, 18.4, 20.2, 20.3, 19.5, 20.3, 21.5	19.9	4.87	11.3	10.3, 11.5, 10.7, 10.8, 11.9, 10.4, 10.6, 11.3, 10.9, 10.9, 11.1, 12.5	11.1	5.65
GBW 07293	440	435, 461, 466, 440, 445, 461, 458, 466, 430, 438, 446, 450	450	2.79	568	537, 545, 558, 563, 575, 553, 564, 589, 536, 548, 554, 562	557	2.73

### 3 结论

1) 以银为捕集剂,采用小铅试金法可以有效富集地质样品中铂和钯。方法取样量为 10 g, 试金配料的适用范围较大。

2) 试金合粒经硝酸溶解后再经盐酸沉淀,可将铂、钯与银有效分离,不影响后续测定。

3) ICP-MS 测定铂、钯的灵敏度高、干扰少。方法加标回收率铂为 94.0%~103.3%, 钯为 92.5%~106.8%, 对实际样品的测定结果与推荐值基本相符。方法适用于大批量化探样品的分析。

### 参考文献:

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第 3 分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 657-662.  
Rock and Mineral Analysis Editorial Board. Rock and mineral analysis: Part 3[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 657-662.
- [2] 全国国土资源标准化技术委员会. 地球化学样品中贵金属分析方法 第 1 部分: 总则及一般规定: GB/T 17418.1-2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
TC93. Methods for analysis of noble metals in geochemical samples. Part 1: General rules and regulations: GB/T 17418.1-2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [3] 全国国土资源标准化技术委员会. 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: GB/T 17418.6-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
TC93. Methods for analysis of noble metals in geochemical samples. Part 6: Determination of platinum, palladium and gold content. Preconcentration by fire assay-emission spectrometry: GB/T 17418.6-2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [4] 全国国土资源标准化技术委员会. 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 镍铈试金-电感耦合等离子体质谱法: GB/T 17418.7-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
TC93. Methods for analysis of noble metals in geochemical samples. Part 7: Determination of platinum group elements. By nickel sulfide fire assay-inductively coupled plasma mass spectrometry: GB/T 17418.7-2010 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [5] 蔡树型. 铅试金在贵金属分析中的作用[J]. 分析试验室, 1988, 7(9): 46-48.  
CAI S X. Effect of lead assay in the analysis of precious metals[J]. Chinese journal of analysis laboratory, 1988, 7(9): 46-48.
- [6] 张彦斌, 程忠洲, 李华. 铈试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂钯铑铱[J]. 冶金分析, 2006, 26(4): 13-16.  
ZHANG Y B, CHENG Z Z, LI H. Determination of platinum, palladium, rhodium and iridium in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after the preconcentration with nickel sulfide fire assay [J]. Metallurgical analysis, 2006, 26(4): 13-16.
- [7] 黄珍玉, 张勤, 胡克, 等. 等离子体质谱法直接测定地球化学样品中金铂钯[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 15-18.  
HUANG Z Y, ZHANG Q, HU K, et al. Direct determination of gold, platinum, palladium in geochemical samples by ICP-MS[J]. Rock and mineral analysis, 2001, 20(1): 15-18.
- [8] 赵敏正, 赵多仲, 董守安. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 2-30.  
ZHAO M Z, ZHAO D Z, DONG S A. Precious metals analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 2-30.
- [9] 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): 247-252.  
LIN Y N, SHEN Z X, HU J X. Simultaneous spectrographic determination of ultra-trace Pt, Pd and Au in geological samples after enrichment by minified fire assay[J]. Rock and mineral analysis, 1991, 10(4): 247-252.
- [10] 孙中华, 诸堃, 毛英, 等. 小试金富集 ICP-AES 法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 Z H, ZHU K, MAO Y, 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.