铋试金 - 二次灰吹 - ICP-AES 测定黑色岩中的铂、钯、金

张 帆1,王 琳1*,郭家凡1,高志军1,陈 砚1,刘 勉1,龚 亮1,王菁莹2

(1. 河南省岩石矿物测试中心 自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室,郑州 450012;

2. 长春科技学院,长春 130600)

摘 要:黑色岩中的大量碳、硫、镍影响铋试金的捕集和操作。在铋试金配料中加入硝酸钾、铁粉、 硝酸银和亚碲酸钾,可消除碳、硫的影响,且一次灰吹时铋扣能快速脱皮、二次灰吹可得到光滑圆 整的贵金属碲银合粒。合粒经硝酸、盐酸溶解,电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)测定,铂、钯、 金的回收率均大于 97%,方法检出限为 Pt 0.020 µg/g、Pd 0.020 µg/g、Au 0.021 µg/g。对标准物质测 定结果的相对误差(*RE*)为-4.31%~3.77%,相对标准偏差(*RSD*)均小于 6.92%。 关键词: 铋试金;贵金属;二次灰吹;黑色岩;碲银合粒

中图分类号: O652.6; O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)02-0069-07

Determination of Pt, Pd and Au in black rock by bismuth assay - secondary ash blowing - ICP-AES

ZHANG Fan¹, WANG Lin^{1*}, GUO Jia-fan¹, GAO Zhi-jun¹,

CHEN Yan¹, LIU Mian¹, GONG Liang¹, WANG Jing-ying²

(1. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology Ministry of Natural Resources,

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

2. Changchun Sci-Tech University, Changchun 130600, China)

Abstract: Large amounts of carbon, sulfur and nickel in the black rock affect the collection and operation of bismuth assays. Adding potassium nitrate, iron powder and silver nitrate and potassium tellurite can eliminate the influence of carbon and sulfur, and the bismuth buckle can be quickly peeled during the first soot blowing, and the smooth and round silver tellurium particles can be obtained after the second soot blowing. After the bismuth buckle was dissolved in nitric acid and hydrochloric acid, platinum, palladium and gold in solution were determined by ICP-AES, and their recovery rates were more than 97%. The detection limits of Pt, Pd and Auwere 0.020 μ g/g, 0.020 μ g/g and 0.021 μ g/g, respectively. The relative error (*RE*) of the determination results for reference materials is -4.31%~3.77%, and the relative standard deviation (*RSD*) is all less than 6.92%.

Key words: bismuth assay; precious metals; secondary ash blowing; black rock; silver tellurium particles

贵金属由于具有优良的物理、化学性质及独特的催化活性,在电子、通信、宇航、化工、医疗等 工业和现代高新技术产业领域中广泛应用。在经济 价值方面,其独特的货币属性常被作为国家的金融 储备。在饰品领域,因其美观、保值,需求更是逐 年增加^[1-2]。截至 2003 年底世界铂族金属储量和储 量基础分别为 71000 t 和 80000 t,而我国铂族矿物 资源匮乏,截止至 2008 年我国铂族金属查明资源 储量仅有 321.13 t^[3]。随着勘查手段的进步,近年来, 地质学者在黑色岩中发现铂族元素,该成果有望缓

收稿日期: 2021-10-29

基金项目:豫地矿科研[2020]7号;豫地矿勘查(2021)03号;豫自然资函[2021]157号-4

第一作者:张 帆,男,工程师。研究方向:贵金属分析方法研究。E-mail: 40273047@qq.com

^{*}通信作者: 王 琳, 女, 正高级工程师。研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: wanglin0630@126.com

/g

解铂族资源紧缺的现状。但黑色岩中含大量的碳、 有机碳及硫化物^[4-5],其复杂的成分及还原特性,给 黑色岩中贵金属等元素的分析增加了难度^[6]。

目前,用于贵金属分析的方法主要有湿法[7-10] 和火试金法[11-20]。湿法主要采用王水[7-8]、HCl-H₂O₂^[9]、HCl-H₂O₂-KClO₃^[10]等无机溶剂敞口或高压 密闭消解样品。但黑色岩样品中含有大量的游离碳 及有机碳,有报道显示,通过灼烧挥发除碳,会使 贵金属元素挥发损失[11]。而采用直接消解方式,大 量的碳无法消解,由于碳对贵金属元素有很强的吸 附作用,造成结果严重偏低。火试金法通过高温熔 炼捕集贵金属,具有取样代表性好、适用性广、富 集效果好等优点,常用捕集方式有锍镍试金[12-14], 铅试金[15-16],锡试金[11, 17-18]、铋试金[19-20]等。镍锍 试金是 1990 年代才逐渐成熟的试金方法,其能同 时捕集6个铂族元素,现已形成国家标准方法(GB/T 17418.7-2010)。但镍锍试金不仅对金的捕集效果不 够理想,而且受碳和有机物的影响,无法定量捕集 黑色岩中铂族元素。王君玉等[4]研究的锡试金能准 确测定黑色岩中的8个贵金属元素,但是锡试金的 流程长,操作繁琐。铅试金是经典的火试金方法, 针对不同的矿物已形成许多标准方法,也是国际认 可的通用方法,能同时捕集金、银、铂、钯,并在 灰皿中快速灰吹,方法简便、效率高;但铅易挥发, 对环境及人体造成严重的污染和损害; 大量碳的存 在导致灰吹时易结壳,成珠效果不好。张石林等[21] 和李可及等[22]采用铋试金捕集贵金属,由于铋易于 灰吹、毒性较小,满足当今节能环保分析化学的要 求。但由于在成扣稳定性及灰吹条件方面还欠完善, 未能推广普及,尤其对黑色岩样品,灰吹时基本无 法形成金银珠。

本文针对黑色岩的特点改进铋试金配方,加入 适当的氧化剂 KNO3 改善熔融体的还原介质,用银 碲做灰吹保护剂,采用二次灰吹、敞口溶解碲银合 粒的方法,建立了 ICP-AES 测定黑色岩样品中铂、 钯、金的方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸银(AgNO₃)溶液: 60.0 g/L; 亚碲酸钾 (K₂TeO₃)溶液: 76.0 g/L; 覆盖剂: 碳化硅(SiC)+轻 质氧化镁(MgO); 盐酸、硝酸、碳酸钠、二氧化硅为 分析纯; 硼砂、氧化铋(Bi₂O₃)为化学纯; 实验用水 为去离子水。

铂、钯、金标准溶液:用光谱纯或纯度(质量分数)大于 99.99%的金属铂、钯、金溶解配制成 1.000 mg/mL 的标准储备液。用标准储备溶液逐级稀释配制成铂、钯、金浓度均分别为 0,0.1,0.5,1.0,5.0,10, 50, 100 μg/mL 的系列混合标准工作溶液,介质为 5%(*V/V*)的王水(HCl:HNO₃=3:1)。

1.2 仪器和器材

火试金主要设备器材包括:试金炉(洛阳炬星窖 炉有限公司,GWL-1400℃),试金坩埚(黏土),镁砂 灰皿。测定使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, Thermo iCAP6300 Radial)^[10]。

1.3 实验方法

1.3.1 铋试金富集

准确称取 10.0 g (精确至 0.01 g)黑色页岩样品 按表 1 加入试金配料,并滴加 0.5 mL 60 g/L AgNO₃ 溶液和 0.5 mL 76 g/L 的 K₂TeO₃ 溶液,充分混匀后 倒入黏土坩埚中,均匀添加一层碳化硅和轻质氧化 镁混合覆盖剂。将黏土坩埚置于 800°C的试金炉中 加热 20 min,继续升炉温至 1100°C熔融 30 min,趁 热取出坩埚,并将熔融体倾倒至铁模中,冷却后, 将玻璃体砸碎,取出铋扣。

表1 试金熔剂配料

Tab.1 Composition of the fluxes

	•				-
物料	硼砂	碳酸钠	二氧化硅	氧化铋	
用量	15	50	10	40	
物料	小麦粉	硝酸钾	铁粉	覆盖剂	
用量	2	15	8	5	

1.3.2 两次灰吹

将镁砂灰皿置于 900℃高温炉中预热 1 h,取 出,立即将铋扣置于灰皿中,重新放入高温炉,并 调炉温至 860℃,关闭炉门 1~2 min 后,打开炉门 2~3 cm,使空气通入炉膛,进行一次灰吹。

一次灰吹即将结束时,将盛有 2~3 g 硼砂的瓷 坩埚放入高温炉中熔融,待铋扣灰吹至直径约 5 mm 时,将铋扣迅速倒入盛有熔融硼砂的瓷坩埚中,继 续进行二次灰吹,待合粒直径为 1~2 mm 时,将坩 埚取出,自然冷却,砸碎,取出碲银合粒。

1.3.3 合粒的溶解与测定

将碲银合粒放于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(1+3),置于 150℃的电热板上加热溶解。待合粒不再冒气泡,再加入 5 mL 浓盐酸,继续加热溶解

至合粒分解完全。取下冷却,用 10%的盐酸定容至 10 mL 比色管中,摇匀。用 ICP-AES 测定铂、钯、 金的含量。

2 结果与讨论

2.1 铋试金配料

2.1.1 试金配料的选择

采用 Bi₂O₃ 作为捕集剂,由于黑色岩中的铂族 元素包裹于 Ni-Mo 硫化物中,Bi₂O₃ 捕集贵金属的

表 2 试金熔剂配料

Tab.2 Composition of the fluxes

同时部分 Ni、Cu 等金属元素也会进入铋扣,在一次灰吹时会出现镍皮,严重阻碍灰吹进程。取 10.0 g 黑色岩样品,加入不同的试金配料进行试验,通 过 1100℃熔融,观察火试金造渣、成扣及一次灰吹 情况,结果见表 2。

由表 2 可以看出,5[#]配方能得到光滑完整、具 有金属光泽的铋扣,且熔渣的熔点低,比重小,流 动性好,扣渣易分离,铋扣不易碎,灰吹无镍皮影 响,因此将 5[#]配方作为最佳配方。

皮旦	 配料/g								~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	
庁丂	硼砂	碳酸钠	二氧化硅	氧化铋	小麦粉	硝酸钾	铁粉	覆盖剂	沿但和风阳扒芯	
1#	30	35	10	40	2	8	0	5	铋扣光滑,存在分散金属颗粒,灰吹有结痂	
2#	20	45	10	40	2	8	0	5	铋扣光滑,存在分散金属颗粒,灰吹有结痂	
3#	15	50	10	40	2	8	0	5	铋扣光滑,扣渣不易分离,扣易碎,灰吹无结痂	
4#	15	50	10	40	2	8	8	5	铋扣不光滑,扣渣不易分离,灰吹有结痂	
5#	15	50	10	40	2	15	8	5	熔渣流动性好,铋扣光滑,具有 金属光泽,扣不易碎,灰吹无结痂	

2.1.2 氧化铋用量

称取 10.0 g 黑色岩标准物质(GBW07737)若干 份,按表 3 分别加入 20、30、40 和 50 g Bi₂O₃ 和试 金配料,进行 Bi₂O₃ 用量试验。按 1.3 实验方法流程 经过二次灰吹后溶解定容 ICP-AES 测定铂、钯、金。 从表3结果可以看出,在试金配料合理、熔渣流动 性好的情况下,Bi₂O₃的用量大于30g,铂、钯、金 测定结果与认定值无显著差异。为了保证贵金属的 捕集率,选择氧化铋的加入量为40g。

表3氧化铋用量试验

Tab.3 Amount tests of Bi2O3

						铋扣		测定值/(µg/g	g)		
氧化铋	硼砂	碳酸钠	二氧化硅	小麦粉	硝酸钾	铁粉	覆盖剂	质量/g	Pt (0.531)	Pd (0.53)	Au (0.348)
20	15	50	10	2	15	8	5	16.9	0.381	0.403	0.256
30	15	50	10	2	15	8	5	25.6	0.525	0.527	0.337
40	15	50	10	2	15	8	5	32.4	0.534	0.531	0.345
50	15	50	10	2	15	8	5	43.5	0.530	0.522	0.328

2.1.3 硝酸钾用量

因黑色岩中含有大量的碳、硫和镍等元素,在 不灼烧的前提下直接试金,由于还原性较强,很难 形成完整的铋扣。并且当铋扣一次灰吹时有大量镍 皮出现,严重阻碍灰吹的正常进行。经试验,减少 配方中的还原剂面粉用量,使用黑色岩中的碳作为 还原剂,依旧无法成扣。因此,试验选择加入氧化 剂硝酸钾,调整成扣条件。 在 10.0 g 黑色岩标准物质(GBW07737)的最佳 试金配料中分别加入 8、10、12 和 15 g 硝酸钾高温 熔炼成扣,其中,加入 8 g、10 g 硝酸钾铋扣在 860℃ 一次灰吹时,形成镍皮较为严重,需要在灰吹过程 中将镍皮拨开才能完成灰吹,随着硝酸钾用量的加 大,一次灰吹镍皮逐渐减少。当硝酸钾用量为 15 g 时,所成铋扣完整,而且能消除镍皮影响。选择此 条件,开展二次灰吹试验,可得到圆整光亮的碲银

合粒,	合粒经酸溶质	言铂、	钯、	金测定	结果见表	€4∘
表	長4结果表明,	硝酸	钾加	入量为	15g时,	测定

结果准确可靠。据此确定火试金配料中硝酸钾加入量为15g。

表4 硝酸钾用量试验

Tab.4 Amount tests of KNO3

硝酸钾	式扣将关及开始支持	铋扣		测定值/(µg/g))
加入量/g	成扣扒芯及內扒夾以用九	质量/g	Pt(0.531)	Pd(0.53)	Au(0.348)
8	铋扣表面不光滑,存在分散小金属颗粒,一次	265	0.263	0.294	0.152
	灰吹时形成大量绿色镍皮,影响二次灰吹倾倒	30.3			0.132
10	铋扣表面不光滑,存在个别分散金属颗粒,一次	26.0	0.249	0.428	0.224
	灰吹时形成大量绿色镍皮,影响二次灰吹倾倒	30.0	0.348		0.224
12	铋扣表面一般光滑,一次灰吹时形成少量绿色镍皮	35.5	0.445	0.480	0.306
15	铋扣表面圆润光滑,具有银白金属光泽,	24.7	0.525	0.524	0.250
	一次灰吹时基本没有镍皮	54.7	0.333		0.330

2.1.4 铁粉的影响

黑色页岩样品含硫较高,还原力不易掌握,成 扣时大时小;有时会产生冰铜或黄渣,使扣不聚集, 无法定量捕集贵金属;且铋扣性脆、易碎。加入铁 粉,不仅能有效消除硫的影响,而且增加铋扣的韧 性,扣渣分离时扣不易碎。分别称取10.0g黑色岩 标准物质(GBW07737),在最佳试金配料中按加入不同量的铁粉,成扣情况及两次灰吹对贵金元素的富集的影响,如表5所列。表5结果表明,铁粉的加入量大于6g,可以得到光亮不易碎的铋扣,二次灰吹后铂、钯、金的测定结果较好。为了保证铂、钯、金的回收率,选择加入8g铁粉。

表 5 铁粉用量试验

Tab.5 Amount tests of ferrous powder

松松加λ島/	戊 扣\{{太佳泅	测定值/(µg/g)				
状初加八里/g	成111八芯目7几	Pt(0.531)	Pd(0.53)	Au(0.348)		
4	铋扣表面光亮,扣渣分离时扣易碎	0.459	0.489	0.281		
6	铋扣表面光亮,扣渣分离时扣易碎	0.501	0.517	0.331		
8	铋扣表面一般光亮,扣渣分离时扣不易碎	0.537	0.536	0.355		
10	铋扣表面不平整,色泽暗淡,扣渣分离时扣不易碎	0.522	0.544	0.338		

2.2 灰吹

2.2.1 二次灰吹

一般的地质样品分析铂、钯、金,铋试金富集 后形成的铋扣经一次灰吹可以得到圆整的贵金属银 珠,但是,由于黑色岩的成分过于复杂,一次灰吹 后只能形成非颗粒状的松散银片,并与镁砂灰皿粘 连,无法完整取出,导致测定结果偏低。通过试验, 10.0 g 黑色页岩样品,在试金配料中加入约 38 mg K₂TeO₃,在镁砂灰皿中于 860℃高温炉中一次灰吹 至铋扣约为 5 mm 时,迅速将其倒入盛有熔融硼砂 的瓷坩埚或瓷坩埚盖中,在硼砂包裹的情况下完成 二次灰吹,冷却后即可得到圆整光亮的碲银合粒。

2.2.2 银-碲合粒保护

银、碲都能作为灰吹保护剂,但碲抗氧化能力 较强。有碲存在时,一次灰吹合粒中就能保留一定 量的铋,使贵金属元素受到铋的保护,减少损失; 且碲能与贵金属形成化合物(如 PtTe₂),同样起到保 护作用。试验表明,仅加入硝酸银的铋扣在二次灰 吹时只能形成扁平粗糙的银片,若灰吹时间稍长银 片还会消失。通过试验加入 0.5 mL 60 g/L 的 AgNO₃ 和 0.5 mL 76 g/L 的 K₂TeO₃ 所得铋扣,经过二次灰 吹能形成光滑圆整的碲银合粒,铂、钯、金后续测 定结果与认定值无显著差异。

2.3 ICP-AES 测定

2.3.1 干扰消除

由于用于铋试金的捕集剂 Bi₂O₃ 不仅具有较低 的形成热,而且其碱性较 Cu、Pb、Ni、Cd、As 等 贱金属氧化物的碱性弱。在试金过程中,贱金属离 子很难被还原成金属,而先于 Bi₂O₃ 与 SiO₂ 结合生 成硅酸盐渣,从而达到 Bi₂O₃ 对贵金属的捕集及与 贱金属的分离目的。少量的贱金属离子及大量的铋 在两次灰吹时,被镁砂灰皿吸收及硼砂熔融,得到 光亮圆整的碲银贵金属合粒中仅存在少量铋以及作 为灰吹保护剂加入的银和碲,从而消除 ICP-AES 测 定铂、钯、金的干扰。

2.3.2 谱线选择

ICP-AES 谱线选择主要依据待测元素强度高干 扰元素强度低的原则。Au 242.795{139} nm 谱线灵 敏度最高,周围无较强的谱线干扰,是测定金的最 佳选择。铂有两条灵敏线 Pt 214.432{457} nm 和 Pt 265.945{127} nm;其中 Pt 214.432{457} nm 周围存 在强度较高的谱线 Cd 214.440 nm,严重干扰测定, 不宜使用,因此选择 Pt 265.945{127} nm 谱线作为 分析线。Pd 342.124{98} nm 和 Pd 340.458{99} nm 为钯灵敏线、强度大,但测定实际样品时,Pd 340.458{99} nm 谱线左右侧有明显的谱线干扰;而 Pd 342.124{98} nm 虽然灵敏度较低,但谱线周围干 扰较小,测定结果准确度较高。因此,选择 Au 242.795{139} nm 、Pt 265.945{127} nm 、Pd 342.124{98} nm 作为 ICP-AES 的测定谱线。

2.3.3 工作曲线及方法检出限

在最佳仪器条件下,测定系列混合标准工作溶 液中铂、钯、金相对应的谱线强度,制作校准曲线, 得到线性回归方程和相关系数及线性范围。按实验 方法开展全流程 12 次独立空白试验,以 3 倍标准 偏差计算方法的检出限,结果列于表 6。

2.4 测定方法考察

2.4.1 加标回收率

称取 10.0 g 黑色岩标准物质 GBW07737 若干 份,分别加入不同量的铂、钯、金标准溶液,按实 验方法熔炼、灰吹,计算加标回收率,结果列于表 7。试验表明,铂、钯、金的回收率均大于 97%。 2.4.2 精密度和正确度

选取黑色岩标准物质 GBW07736、GBW07737 及碳硫含量较高的铜镍硫化矿标准物质 GBW 07194、GBW07195,按实验方法平行分析 12次, 考察方法的精密度和正确度,结果见表 8。结果表

表6 线性范围、线性方程、相关系数和检出限

Tab.6 Linear range, linear equations, correlation coefficients and detection limits

元素	线性方程	相关系数(r)	检出限(LD)/(µg/g)
Pt	<i>y</i> =355.05 <i>x</i> +7.0106	1.0000	0.020
Pd	<i>y</i> =359.43 <i>x</i> +2.8732	0.9999	0.020
Au	<i>y</i> =448.79 <i>x</i> +0.0624	1.0000	0.021

表7 方法回收率试验

Tab.7 Recovery tests of the method

测定	认定值/	加入量/	测定值/	回收量/	回收
元素	(µg/g)	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	$(\mu g/g)$	率/%
		0.25	0.776	0.245	98
Pt	0.531	0.50	1.051	0.520	104
		1.00	1.551	1.020	102
		0.25	0.778	0.248	99
Pd	0.53	0.50	1.015	0.485	97
		1.00	1.560	1.030	103
		0.20	0.550	0.202	101
Au	0.348	0.30	0.642	0.294	98
		0.50	0.868	0.520	104

表 8 方法的精密度和正确度(n=12)

Tab.8 Precision and accuracy tests of the method (n=12)

标准物质	测定	认定值	测定平均	相对误差	DCD/0/
你在初灰	元素	$/(\mu g/g)$	值/(µg/g)	(RE)/%	KSD/70
	Pt	0.286	0.293	2.45	4.24
GBW07736	Pd	0.285	0.277	-2.81	4.08
	Au	0.278	0.272	-2.16	2.73
	Pt	0.531	0.537	1.13	4.29
GBW07737	Pd	0.530	0.550	3.77	6.92
	Au	0.348	0.333	-4.31	5.59
	Pt	2.43	2.37	-2.47	4.14
GBW07194	Pd	1.68	1.70	1.19	3.23
	Au	2.31	2.27	-1.73	3.68
	Pt	10.61	10.76	1.41	1.91
GBW07195	Pd	0.60	0.59	-1.67	5.92
	Au	1.43	1.45	1.40	3.14

明,标准物质测定结果与认定值的相对误差(RE)为-4.31%~3.77%,相对标准偏差(RSD)均小于6.92%。

3 结论

采用铋试金富集黑色岩中铂、钯、金时,对
 g样品,试金配方中适当增加氧化铋用量(40g),

使用较高量的硝酸钾(15g),加入铁粉(8g),可避免 灰吹时出现镍皮,试金扣质量较好。

 2) 配料中加入硝酸银和亚碲酸钾,铂、钯、金 更好地富集在银碲合粒中;一次灰吹至铋扣约为 5 mm 时,迅速倒入盛有熔融硼砂的瓷坩埚中进行二 次灰吹,冷却后即可得到圆整光亮的碲银合粒。

 3) 合粒溶解后采用 ICP-AES 法测定,基本无 杂质干扰。方法检出限 Pt 0.020 μg/g、Pd 0.020 μg/g、 Au 0.021μg/g。

4) 铋试金 - 二次灰吹 - ICP-AES 测定黑色岩 中铂、钯、金的方法,氧化铋试剂毒性小,熔渣的 性质得到改善,成扣质量好,二次灰吹合粒成珠好, 易溶解,测定结果重现性好、准确度高。适合大批 量黑色岩样品中微量、痕量铂、钯、金的测定。

参考文献:

[1] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

DONG S A. Modern precious metals analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.

[2] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版 社, 1988.

CAI S X, HUANG C. Precious metals analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.

[3] 张苺. 世界铂族金属矿产资源及开发[J]. 矿产勘查, 2010, 1(2): 114-121.

ZHANG M. Platinum group metal mineral resources and their development in the world[J]. Mineral Exploration, 2010, 1(2): 114-121.

- [4] 王君玉,毋喆,胡家祯,等.黑色岩系样品中铂族元素的分析方法[J]. 黄金, 2011, 31(8): 723-726.
 WANG J Y, WU Z, HU J Z, et al. Analysis method of platinum group elements in black rock series samples[J]. Gold, 2011, 31(8): 723-726.
- [5] 赵素利,张欣,温宏利,等.硫镍试金富集-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(6):723-726. ZHAO S L, ZHANG X, WEN H L, et al. Determination of

the platinum group elements in black shale by inductively coupled plasma-mass spectrometry with nickel sulphide fire-assayt[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 723-726.

[6] 韩涛,朱笑青,陈南生.贵州遵义黑色岩系多金属层中 铂族元素的赋存状态[J].矿物岩石地球化学通报,2011, 30(2):142-149. HAN T, ZHU X Q, CHEN N S. Occurrence of PGE in the polymetallic layer of black shales, Zunyi, Guizhou, China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, 30(2): 142-149.

[7] 吴建政, 王琳, 唐志中, 等. 螯合树脂分离富集-电感耦
 合等离子体质谱法测定矿石中铂、钯[J]. 黄金, 2012, 33(8): 53-55.

WU J Z, WANG L, TANG Z Z, et al. Determination of platinum and palladium in ore samples by inductively coupled plasma-mass spectroscopy combined with the chelating resin separation and preconcentration [J]. Gold, 2012, 33(8): 53-55.

- [8] 孙爱琴,姚文生, 王烨,等. 石墨炉原子吸收测定岩石 样品中超痕量铂[J]. 贵金属, 2006, 27(3): 40-44.
 SUN A Q, YAO W S, WANG Y, et al. Determination of ultra-trace platinum in rock samples by GF-AAS method
 [J]. Precious Metals, 2006, 27(3): 40-44.
- [9] 王琳, 唐志中, 来新泽, 等. 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[J]. 岩 矿测试, 2013, 32(3): 420-426.

WANG L, TANG Z Z, LAI X Z, et al. Determination of platinum, palladium and gold in geological samples by bomb-inductively coupled plasma-mass spectroscopy after separation and preconcentration with composite adsorbent[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 420-426.

[10] 孙红林, 王琳, 陈浩凤, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地质样品中铂钯金[J]. 冶金分析, 2015, 35(11): 8-15.

SUN H L, WANG L, CHEN H F, et al. Determination of platinum, palladium and gold in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(11): 8-15.

[11] 闫红岭, 李志伟, 王敏捷, 等. 黑色岩系中贵金属八元素同时测定[J]. 贵金属, 2016, 37(3): 66-71.
YAN H L, LI Z W, WANG M J, et al. Simultaneous determination of eight precious metal elements in black rock samples[J]. Precious Metals, 2016, 37(3): 66-71.

 [12] 石贵勇, 孙晓明, 张燕, 等. 锍镍试金富集-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.

SHI G Y, SUN X M, ZHANG Y, et al. Determination of platinum group elements in lamprophyre sample by nickel sulfide fire assay-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(4):

241-244.

[13] 赵素利,张欣,李曼,等. 锍镍试金-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, 2011, 30(4): 412-415.

ZHAO S L, ZHANG X, LI M, et al. Determination of platinum group elements in pyrite samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with nickel sulphide fire assay[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 412-415.

[14] 毛香菊,肖芳,刘璐,等. 锍镍试金-高分辨率连续光源 石墨炉原子吸收光谱法测定铬铁矿中铂族元素[J]. 冶 金分析, 2020, 40(7): 40-46.

MAO X J, XIAO F, LIU L, et al. Determination of platinum group elements in chromite by nickel sulfide fire assay-high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 40-46.

[15] 倪文山, 孟亚兰, 姚明星, 等. 铅试金富集-塞曼石墨炉 原子吸收光谱法测定矿石样品中铂钯铑铱[J]. 冶金分 析, 2010, 30(3): 23-26.

NI W S, MENG Y L, YAO M X, et al. Determination of platinum, palladium, rhodium and iridium in mineral samples by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry after the preconcentration with lead fire assaying[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(3): 23-26.

[16] 赵伟, 尤雅婷, 徐松, 等. 火试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定铜精矿中金钯铂[J]. 冶金分析, 2011, 31(10): 41-45.

ZHAO W, YOU Y T, XU S, et al. Determination of gold, palladium and platinum in copper concentrates by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with fire assay preconcentration[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(10): 41-45.

[17] 李志伟, 郝胜涛, 孙自军, 等. 锡试金-电感耦合等离子 体质谱法测定铬铁矿石中铂族元素[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 7-12. LI Z W, HAO S T, SUN Z J, et al. Determination of platinum group elements in chromite by inductively coupled plasma mass spectrometry with tin fire assay[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 7-12.

[18] 李志伟,黄杰,孙勇,等.锡试金-电感耦合等离子体质 谱法测定铅精矿中贵金属元素[J]. 冶金分析,2020, 40(7): 22-28.

LI Z W, HUANG J, SUN Y, et al. Determination of precious metal elements in lead concentrate by inductively coupled plasma mass spectrometry with tin fire assay[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 22-28.

- [19] 李可及, 刘淑君, 邵坤. 铋锑试金测定硫化铜镍矿中钌 铑钯铱铂[J]. 分析化学, 2014, 42(6): 909-912.
 LI K J, LIU S J, SHAO K. Determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium and platinum in copper-nickel sulfide ores by bismuth-antimony fire assay[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(6): 909-912.
- [20] 张福元,张广安,徐娟,等. 铋试金富集检测废汽车尾 气催化剂中的钯[J]. 分析化学. 2020, 48(11): 1590-1596.
 ZHANG F Y, ZHANG G A, XU J, et al. Determination of palladium in spent automobile exhaust catalysts by bismuth fire assay preconcentration[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry. 2020, 48(11): 1590-1596.
- [21] 张石林,屠惠民. 铋试金富集矿石中贵金属的研究[J]. 矿产与地质, 1981(2): 90-102.
 ZHANG S L, TU H M. Study on the enrichment of precious metals in ore with bismuth assay[J]. Mineral Resources and Geology, 1981(2): 90-102.
- [22] 李可及,赵朝辉,范建雄. 铋试金-电感耦合等离子体质 谱法测定贫铂矿石中痕量金铂钯[J]. 冶金分析, 2013, 33(8): 19-23.

LI K J, ZHAO Z H, FAN J X. Determination of trace gold, platinum and palladium in lean-platinum ores by bismuth fire assaying-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(8): 19-23.