

铂族元素测试分析中试样预处理方法研究

The method of sample-pretreatment in the determination of platinum group elements

汪小妹^{1,2}, 刘长华^{1,2}, 殷学博¹, 王晓媛^{1,2}

(1. 中国科学院 海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

中图分类号: P59 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2007)10-0092-05

铂族元素(简称 PGE)包括 Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Os 6 个元素, 在自然界中含量极低, 且分布不均匀, 一般是 $10^{-9} \sim 10^{-12}$, 研究其痕量和超痕量的分析方法具有重要意义。试样的预处理效果直接影响到仪器测试分析数据的质量, 针对具体样品采用适当的样品消解方法并辅之合适的分离富集手段, 是铂族元素测试分析取得成功的关键。作者系统地总结了铂族元素测试分析中试样的消解方法和铂族元素分离富集方法, 包括试样消解一般采用的火试金法、酸溶法、碱熔法和氯化法; 分离富集方法中的吸附法、溶液萃取法、离子交换法、沉淀法和共沉淀、蒸馏法和流动注射等, 目的是在进行铂族元素的测试分析过程中比较选择不同的预处理方法, 以获得更好的测试分析数据。

1 试样消解方法

1.1 火试金法

火试金法是比较古老的预富集金的手段, 它借助固体试剂与岩石、矿石等样品混合, 在坩埚中加热熔融, 生成的试金扣在高温时捕集到 Au 和 PGE, 其比重大, 下沉到坩埚底部, 样品中贱金属的氧化物和脉石与二氧化硅、硼砂、碳酸钠等熔剂反应生成比重小的熔渣浮在上面。

在铂族元素分析中, 最常用的是铅试金(Pb-FA)法和镍铈试金(Ni-FA)法。铅试金是经典的试金方法, Hall 等^[1]用铅试金富集地质样品中 Au, Pt 和 Pd, 取样量在 10~30 g, 再用等离子电感耦合质谱仪(ICP-MS)进行测定, Au, Pt 和 Pd 的检测限分别为 2×10^{-9} , 0.1×10^{-9} , 0.5×10^{-9} , 结果令人满意。但是由于铅试金法高温下会产生氧化铅蒸汽, 污染环境, 且不能富集所有的铂族元素, 所以现在很少应用。

镍铈火试金法(Ni-FA)一般是将 10~50 g 样品与 20~60 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、10~30 g 无水

Na_2CO_3 、2~10 g SiO_2 、2~16 g Ni、1~10 g 硫粉及少许面粉充分混合, 然后在 1 100 的试金炉中熔融约 2 h, 冷却, 从熔渣中分离出硫化镍扣, 用浓 HCl 加热溶解, 过滤出黑色残余物, 将黑色残余物进行适当的处理后可用于中子活化法(NAA)、原子吸收光谱法(AAS)或等离子电感耦合质谱法测定其中的 PGE。镍试金法最大的优点就在于可以富集包括 Os, Ru 在内的所有 PGE, 且能够处理大量的样品, 可有效克服“粒径效应”^[2~4], 满足铂族元素分析的需要, 和碲共沉淀结合可以极大提高 PGE 的回收率。但是 Ni-FA 法的缺陷也很明显, 如试剂消耗量大、空白值高^[5,6]。因此, 在这种方法建立之后, 很多研究者对方法进行了研究和改进, 主要可以归纳为以下几个方面: (1) 改进试金熔剂配方, 减小硫化镍扣重量, 从而降低试剂空白^[7~10]; (2) 纯化试剂, 降低试剂空白^[11]; (3) 采用同位素稀释法, 使易挥发元素 Os 能被准确测定^[12]; (4) 改进硫化镍扣的溶解条件, 控制易挥发元素 Os 和 Pd 的损失^[13]; (5) 两次碲共沉淀, 提高回收率^[14]。

1.2 酸溶法

酸溶法广泛应用在铂族元素分析测试中^[15~17]。酸溶法通常不能完全提取贵金属^[5], 在酸溶处理后需要加上其它的纯化和预富集步骤, 溶剂萃取、离子交换树脂以及共沉淀都是重要的富集方法。酸溶法最合适的样品重量是 0.5~5 g, 比试金法(FA)或者氯化法要少得多, 因此会有因“粒径效应”带来分析误差

收稿日期: 2007-05-24; 修回日期: 2007-07-27

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-223)

作者简介: 汪小妹(1982-), 女, 湖北黄冈人, 博士研究生, 研究方向: 海洋地球化学, E-mail: wangxiaomei2001@126.com

的可能。相对于火试金法,用酸溶法提取 PGE 和 Au 更为快速,同时也更经济。适用于大量样品半定量数据的获取^[5]。

酸溶法包括一般的常压酸提取、高压密闭消解和卡洛斯(Carius)管消解^[18],常用的酸有盐酸、硝酸、王水、高氯酸、氢氟酸等^[19]。在这些方法中,应用较多的是高压密闭消解中的微波消解酸溶法和 Carius 管消解法。

微波消解酸溶法,因其消解速度快、试剂用量少等优点^[20],近年来受到重视。Niemi 等^[21]将微波强化溶解用在分析环境样品中的铂族元素上,取得了较好的结果。Djingova 等^[22]探讨了环境物质中 Pt, Pd, Rh, Ru 和 Ir 的测试分析中可能有的干扰,提供了一种经微波消解后再用 ICP-MS 测试的方法。但多数微波消解仪器对处理样品的样品量有一定限制,一般小于 1 g。对于成分复杂,分布极不均匀的样品来讲,样品的处理量太少容易造成较大的误差^[19]。

Carius 管是一种古老的技术,但最近才开始用于 PGE 的分析测试中。Carius 管消解对于低含量的 PGE 分析,最大的优点在于过程空白低。Rehkämper 等^[23]在一种改进的石英 Carius 管中用酸来溶解地质样品,用同位素稀释-多接收器-等离子质谱仪(ID-MC-ICP-MS)测定 PGE。这种方法避免了使用较难纯化的固体熔剂,比如 Ni-FA 中用的镍、硼酸钠、碳酸钠等,并在整个流程中只用较少量易于纯化的 HCl, HNO₃ 和 HF,因此极大地降低了试剂空白。Carius 管消解测定 PGE 的缺陷在于其具有潜在的危险性,容易对操作人员造成伤害,且样品容易丢失^[24]。此外,该法的样品处理量小(因样品类型而异,最大可处理 5 g)。考虑到 PGE 在岩石中的非均匀分布,这可能带来很多问题。

1.3 碱熔法

采用 Na₂O₂ 或者 Na₂O₂-NaOH 混合物,与待测样品混合放入坩埚,加热熔融,再将熔融产物用酸处理,富含铂族元素的金属相被酸溶解,经过净化和富集后直接用仪器测试^[25]。碱熔法的特点是:熔样所用的坩埚很小,是其与火试金法的区别;分解物质原料形成可溶于水的贵金属盐类;碱熔法一般适用于铂族元素在各相中分布比较均匀的样品分析,和酸溶法相比,溶解较完全;和试金法相比,试剂的空白也比较低;因此碱熔法被广泛应用。

漆亮等^[26]研究了在刚玉坩埚中用 Na₂O₂ 熔融分解样品,王水浸取后蒸发脱水去除 SiO₂,碲共沉淀富集 PGE 和 Au,用 ID-ICP-MS 测定 Ru, Pt, Ir 和 Pd,内标法测定 Rh 和 Au。实验表明:所用试剂都具

有很低的空白值,方法检出限低,操作过程简单。靳新娣和朱和平^[27]采用 Na₂O₂ 熔融样品、碲共沉淀法,以 Lu 做内标,采用 ICP-MS 测定了 PGE 和 Au,检出限为 $1 \times 10^{-12} \sim 9 \times 10^{-12}$,回收率 > 90%。

碱熔法还通常和酸溶法结合使用^[28],常用于进一步消解酸溶后的残余。Totland 等^[20]分别研究了微波消解、碱熔法以及两者相结合的样品处理方法,用 ICP-MS 测定地质样品中 PGE 和 Au,用 HNO₃-HCl-HF-HClO₄ 的混合酸在封闭的微波消解皿中溶解 0.5 g 样品,不溶残渣用少量 1:1 的 Na₂O₂-Na₂CO₃ 或 Na₂O₂ 处理,再用 0.5 mol/L HCl 溶解。认为两者相结合是处理难溶样品的最佳方法。

碱熔法的不足在于样品处理量比较少,当分析铂族元素分布不均匀的样品时,容易受取样误差的影响,同时样品溶液中还有大量钠盐存在,以及来自化学药品和坩埚壁的污染^[5,19]。和酸溶法相同,试样经碱熔后,需进一步纯化和预富集,如 Te 共沉淀、离子交换和熔剂萃取^[5,25]。

1.4 干氯化法

一般以单质、合金和硫化物形态存在的铂族元素易溶于 NaCl 中,把粉末样品与 NaCl 混和,在氯气环境中加热到 580℃,所得产物再溶解于稀盐酸中,过滤,可富集铂族元素^[6,18,25]。干氯化法突出的优点是试剂空白非常低,样品消耗量在 25~250 g,如此的样品消耗量可以克服 PGE 在样品中分布不均匀的问题^[5,6,18,29],是一种地质样品中 PGE 和 Au 测试分析的有效前处理方法。但是该法的局限性在于只能提取样品中以金属、自然合金或者硫化物形式存在的贵金属,而样品中的不溶于氯化相和非金属相物质内也可能含有贵金属,故该法是一种偏提取方法。

2 分离富集方法

2.1 吸附法

吸附法主要是在盐酸介质中,用 SnCl₂ 溶液作为载体,用活性炭吸附溶液中的铂族元素,可以有效地吸附 Pt, Pd 和 Au。然后灼烧富集物,进行测量。这种方法不能富集所有的铂族元素,且回收率不高,很少采用。

2.2 蒸馏法

主要用于铂族元素中的 Os 和 Ru。这两个元素在强氧化的条件下很容易形成挥发性氧化物,其它的方法很难对这两个元素定量回收。在 Os 同位素的分析中,蒸馏法更是得到了广泛应用。如王建新等^[30]使用 H₂SO₄ + KMnO₄ 体系成功地蒸馏分离出

Os 和 Ru, 克服了 Os 和 Ru 在强氧化剂存在时易形成挥发性物质, 而常用的分离富集方法难以将其回收的困难。杨刚等^[31]用 Carius 管法以逆王水作为溶剂溶解样品, 蒸馏法分离 Os, 丙酮萃取 Re, 用 ICP-MS 对金川地区硫化镍铜铂族矿床的块状硫化物矿石进行了 Re-Os 定年。

2.3 沉淀法和共沉淀

沉淀法是在样品溶液中加入适当的沉淀剂, 利用沉淀反应, 使被测组分沉淀出来或将干扰组分沉淀出去, 从而达到分离目的。沉淀分离法繁杂冗长, 回收率不高, 但发展比较成熟, 可与溶剂萃取法及离子交换法组合使用以提高回收率, 故仍受到很多研究者的关注。

共沉淀是利用一种物质和所要富集物质同时沉淀而进行富集的一种方法, 通常是硫脲作为沉淀剂或碲共沉淀。硫脲法是在硫酸的介质中加入硫脲, 加热分解后析出硫化物沉淀, 硫脲和铂族元素形成稳定的络合物, 能够将 6 种铂族元素从大量贱金属中分离出来。碲共沉淀法是在溶液中加入 1 g/L 碲溶液和 1 mol/L 的 SnCl₂ 溶液, 加热到沸腾并保持一段时间, 形成 Te 和 PGE 的共沉淀物。硫脲沉淀法的选择性比较差, 对痕量的铂族元素而言, 实用性也比较差。而碲共沉淀由于回收率比较高, 操作简单, 则得到越来越广泛的应用^[2,9,32]。目前铈镍试金-碲共沉淀法已成为一种常规的分离富集技术, 它可以对 PGE 的 6 个元素和金同时分离富集。

2.4 溶剂萃取法

由于铂族元素具有特殊的原子结构, 存在多种氧化态, 可以形成多种络合物, 非常适合用溶剂萃取, 因此铂族元素的溶剂萃取研究和应用发展很快。在铂族元素分离富集过程中, 通常选择一个和水不混溶的含氮、硫或者氧的有机溶剂来萃取水溶液中的铂族元素, 而把高含量的基体元素保留在水溶液中以达到分离富集的目的。

Pearson 等^[24]利用液-液萃取和同位素稀释, 通过 ICP-MS 测定铬铁矿中的铂族元素取得良好的效果。也有学者将几种方法结合起来, 各取所长, 使得分析应用范围扩大。如李华昌等^[33]采用萃淋树脂技术分离铂族元素。将溶剂萃取的高选择性和离子交换的简便、高效性结合起来, 克服了溶剂萃取污染严重、分相、离子交换树脂合成困难、成本高等一系列缺点, 成为一种简便、高效的分离技术, 为铂族元素的分离开拓了一条新的途径。

然而, 利用溶液萃取法定量分离铂族元素较费力, 且没有一种萃取体系能够同时定量的富集所有

铂族元素。

2.5 离子交换法

离子交换法一直是分析化学中重要的分离富集手段。在溶液中通过控制氯离子的浓度和酸度, 将铂族金属离子转化成络阴离子, 而其它金属以阳离子形式存在, 利用电荷的差异使它们在离子交换柱上分离。林立等^[34]采用王水溶矿, 减压抽滤后用阴离子树脂分离富集, 树脂灰化后用王水溶解灰分, 所得试液用质谱测定, 可以满足地质矿产综合评价要求, 并成功用于某硫化铜镍矿中 Pt, Pd, Au 的测定。阴离子交换树脂对不同的 PGE 吸附能力是有差别的, 高氧化状态的 PGE 能被阴离子树脂更强烈地吸附, 而低氧化状态的则弱得多。因此, 为了获得最好的树脂吸附效果, 有必要在样品通过树脂柱之前, 将 PGE 转变为高氧化状态^[35]。氯气空白低, 是较好的氧化剂。Dai 等^[35]采用上述离子交换优化步骤, 分析了地质样品中低含量的 PGE, 取得了较好的结果。和溶液萃取法相同, 到目前为止还没有一种离子交换体系对所有的铂族元素都适用, 所以对于不同铂族元素的分离富集需要针对性地采用不同的方法。

2.6 流动注射

流动注射分析技术(FIA), 可以与多种检测手段相结合。由于分离富集技术的自动化程度高, 重现性较好, 因此具有快速、简便、节省试剂等优点, 同时减小了有毒试剂对人体的危害。李中玺和周丽萍^[36]建立了流动注射在线同时分离富集, 无火焰原子吸收法测定地球化学样品中 Au, Pt, Pd 的分析方法, 得到了较好的结果。

3 结语

不同的试样消解方法和铂族元素分离富集方法有其各自的优缺点, 所适用的样品类型也不尽相同。国内外目前较多采用的试样消解方法是镍钎火试金法(Nr-FA)和酸溶法(微波消解、Carius 管酸溶); 铂族元素分离富集中应用较为广泛的是共沉淀法和离子交换法。但不可一概而论, 在实际的应用中, 应针对样品的具体特点来选取合适的试样消解及铂族元素分离富集方法。同时, 不同的样品消解、分离富集方法, 对于后期的仪器测试具有不同影响。因此, 在选择使用何种消解、分离富集方法时要优先考虑样品特点及仪器测试的要求。此外, 一些早期建立的预处理方法, 因限于当时实验室和仪器条件, 较难满足样品中铂族元素高精度测试的需要, 但是如果结合目前新的实验设备和实验条件, 可以大大提高其预处理效果, 这将成为未来铂族元素测试分析中试样预处理方

法研究的重点之一。

参考文献:

- [1] Hall G E M, Pelchat J C. Analysis of geological material for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire assay-ICP mass spectrometry [J]. *Chem Geol*, 1994, **115**(1-2): 61-72.
- [2] Li X L, Ebihara M. Determination of all platinum-group elements in mantle-derived xenoliths by neutron activation analysis with NiS fire-assay preconcentration [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, **255**(1): 131-135.
- [3] Rao C R M, Reddi G S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, **19**(9): 565-586.
- [4] 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 [J]. *Talanta*, 2002, **58**: 595-603.
- [5] Barefoot R R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom*, 1998, **13**: 1 077-1 084.
- [6] Barefoot R R, Van Loon J C. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold [J]. *Talanta*, 1999, **49**: 1-14.
- [7] Paukert T, Rubeška I. Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button [J]. *Anal Chim Acta*, 1993, **278**: 125-136.
- [8] Asif M, Parry SJ. Nickel sulphide fire assay for the collection of the platinum group elements and gold from chromitites using reduced bead size [J]. *Mineralogy and Petrology*, 1990, **42**(1-4): 321-326.
- [9] Reddi G S, Rao C R M, Rao T A S, *et al.* Nickel sulphide fire assay—ICP-MS method for the determination of platinum group elements: a detailed study on the recovery and losses at different stages [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, **348**(5-6): 350-352.
- [10] 孙亚莉, 孙敏, 巩爱华. 小铈试金铂族元素富集方法 [J]. *分析化学*, 2000, **28**(8): 1 010-1 012.
- [11] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 等. 铈镍试金-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. 分析流程空白的降低 [J]. *岩矿测试*, 2002, **21**(1): 7-11.
- [12] Ravizza G, Pyle D. PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration [J]. *Chem Geol*, 1997, **141**: 251-268.
- [13] Gros M, Lorand J P, Luguët A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited [J]. *Chem Geol*, 2002, **185**(3-4): 179-190.
- [14] Oguri K, Shimoda G, Tatsumi Y. Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Chem Geol*, 1999, **157**(3-4): 189-197.
- [15] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 化学溶解和电感耦合等离子体质谱法研究地质样品中铂族元素的物相分布 [J]. *分析化学*, 1998, **26**(3): 267-270.
- [16] 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): 15-19.
- [17] Chwastowska J, Skwara W, Sterli ska E, *et al.* Determination of platinum and palladium in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent [J]. *Talanta*, 2004, **64**: 224-229.
- [18] 袁倬斌, 吕元琦, 张裕平, 等. 电感耦合等离子体在铂族元素分析中的应用 [J]. *冶金分析*, 2003, **23**(2): 24-30.
- [19] 施燕支, 贺闰娟, 王娟, 等. 敞口消解 ICP-MS 同时测定北京地区环境尘土样品中痕量铂、铑、钯的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(4): 741-746.
- [20] Totland M M, Jarvis I, Jarvis K E. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS [J]. *Chem Geol*, 1995, **124**(1-2): 21-36.
- [21] Niemelä M, Perämäki P, Piispanen J, *et al.* Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, **521**(2): 137-142.
- [22] Djingova R, Heidenreich H, Kovacheva P, *et al.* On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion [J]. *Anal Chim Acta*, 2003, **489**: 245-251.
- [23] Rehkämper M, Halliday A N, Wentz R F. Low-blank digestion of geological samples for platinum-group element analysis using a modified Carius Tube design [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, **361**: 217-219.
- [24] Pearson D G, Woodland S J. Solvent extraction/ani-

- on 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: 87-107.
- [25] 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.
- [26] 漆亮, 胡静. 等离子体质谱法快速测定地质样品中的痕量铂族元素和金[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 267-270.
- [27] 靳新娣, 朱和平. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂、钯、钌、铑、铱和金[J]. 分析化学, 2001, 29(6): 653-656.
- [28] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K E. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography [J]. **Chemical Geology**, 1997, 143(1-2): 27-42.
- [29] Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques [J]. **Analytical sciences**, 2002, 18: 737-750.
- [30] 王建新, 柴之芳. 一种 Os 和 Ru 的放射化学中子活化分析方法[J]. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 239-245.
- [31] 杨刚, 杜安道, 卢记仁, 等. 金川镍-铜-铂矿床块状硫化物矿石的 Re-Os (ICP-MS) 定年[J]. 地球科学, 2005, 35(3): 241-245.
- [32] 漆亮, 胡静. 同位素稀释-等离子体质谱法快速测定铬铁矿中的铂族元素[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 414-415.
- [33] 李华昌, 周春山, 符斌. 铂族元素分离中的萃淋树脂技术[J]. 贵金属, 2001, 22(4): 49-53.
- [34] 林立, 刘忠胜, 周晓磊. 树脂分离富集质谱法测定矿石中痕量铂、钯、金[J]. 吉林地质, 2005, 24(3): 81-83.
- [35] Dai X X, Koeberl C, Fröschl H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration [J]. **Analytica Chimica Acta**, 2001, 436: 79-85.
- [36] 李中玺, 周丽萍. 流动注射在线分离富集-电热原子吸收法测定地球化学样品中的痕量金、铂、钯[J]. 分析试验室, 2003, 22(3): 8-12.