

大洋多金属结核和深海沉积物标准物质中 铂族元素的中子活化分析^①

李晓林^{②*} 童纯菡^{* *} 朱节清^{*}

* 中国科学院上海原子核研究所核分析技术开放研究室 上海 201800

* * 成都理工学院核技术应用研究所 成都 610059

摘要 采用镍铈试金预富集-中子活化分析方法,测定了大洋多金属结核标准物质 GSPN-2、GSPN-3 和深海沉积物标准物质 GSMS-2、GSMS-3 中的铂族元素;根据大洋样品成分特征,对常规的镍铈试金配方和熔炼条件作了改善;计算了活化分析中的铂族元素干扰核反应,校正了 Au 对 Pt 的二级干扰;选用羰基化镍粉配料,降低了铂族元素空白值。用国家一级标准物质 GBW 07102 作了对照分析,结果与标准值相符。

关键词 铂族元素 中子活化分析 镍铈试金

大洋多金属结核标准物质 GSPN-2、GSPN-3 和大洋深海沉积物标准物质 GSMS-2、GSMS-3,是国家地质实验测试中心继多金属结核标准物质 GBW 07249(GSPN-1)和海洋沉积物标准物质 GBW 07313(GSMS-1)研制之后,新制备的一批大洋地质标准物质。在该批标准物质的定值分析中,铂族元素是测试难度最大的一组元素。参加合作分析的 32 家中外实验室,仅少数几家提交了铂族元素数据。

目前,中子活化分析被公认为分析灵敏度高、准确度好的铂族元素分析方法之一。结合镍铈试金预富集,中子活化分析方法可完成地质样品中六个铂族元素的分析,且分析检出限达 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ 水平^[1~4]。

本次工作,采用镍铈试金预富集-中子活化分析方法,测定了大洋多金属结核标准物质 GSPN-2、GSPN-3 和深海沉积物标准物质 GSMS-2、GSMS-3 中 Pt、Pd、Os、Ru、Ir 五个铂族元素。

1 实验

1.1 镍铈试金预富集

镍铈试金预富集主要包括试金配料、高温熔炼、HCl 溶扣三个步骤。

1.1.1 试金配料

与陆地岩矿样品相比,大洋地质样品具有含水高、失水和吸水变化大的特性。因此,本次分析取样按大洋标准物质研制课题组建议称取风干样,并同时取样作 H_2O^- 测定。干燥温度 $110^\circ C$,最终分析结果转换成干基含量。风干样取 25 g,每种样称取三份平行样。

镍铈试金预富集中,铈扣的生成与熔体的酸度有关。多金属结核样中 SiO_2 含量较低,需在试金配料中增加 SiO_2 的量,否则,熔渣不成玻璃质,镍扣重量偏低,或不成扣。通过反复试验,采用表 1 所列的试金配方,可获得理想的熔渣和镍扣。

① 中国大洋矿产资源研究与开发协会八五综合研究课题(DY-85-05-03)资助。

② 李晓林 男,博士后,从事核分析技术方法研究。

表1 大洋标准物质试金配料

Table 1 Fire assay mixtures for the polymetallic nodules and deep marine sediments		m_B/g					
序号 ^① No.	样品 sample	$Na_2B_4O_7$	Na_2CO_3	SiO_2	Ni	S	面粉 wheaten flour
1	25	40	20	4	2	1.2	2
2	25	50	25	12	2	1.2	2

① No. 1 为 GSMS 系列, No. 2 为 GSPN 系列。

在一般的镍钼试金配方中,捕集剂(镍粉)用量多在 10~20 g。试验证明,采用 1~2 g 镍粉,也能完全捕集 20~50 g 样品中的铂族元素^[5,6]。因此,本次工作取镍粉用量为 2 g。实践表明,减少镍粉用量会使流程的铂族元素空白值降低,酸溶扣的体积减小,时间减少,也使活化 γ 能谱较为干净。按上述配方,获得的镍扣重 2.5 g 左右。

1.1.2 试金熔炼

将上述配料同样品装入塑料袋中,封口后,不断抖动和滚动塑料袋约 5 min,使样品与配料均匀混合。然后,转移到 150 mL 瓷坩锅内,加盖一层覆盖剂($m_{Na_2B_4O_7}:m_{Na_2CO_3}=1:1$),备熔炼。

由于大洋地质样品,特别是多金属结核样品含有较高的结构水、胶体水和孔隙水,同时,具有强的吸水性。采用常规的试金熔炼方案 900~1000℃进炉,会出现强烈的喷射、冒泡和溢出现象。经多次摸索,采取下述熔炼方案,可避免喷射、冒泡和溢出发生。

先将装有试金样的瓷坩锅放入电烘箱内,在 130℃烘 1~2 h。马弗炉升温至 750℃,直接把瓷坩锅从电烘箱转入马弗炉,在 750℃恒温 20 min;再把炉温升至 850℃,恒温 30 min;最后炉温升至 1050℃,恒温 30 min,熔炼结束。

1.1.3 HCl 溶扣

将镍扣粉碎,用 6 mol/L 的 HCl 100 mL 加热溶解。保持溶液微沸状态 1 h 左右,酸

液变清亮,无小泡冒出,溶扣结束。趁热过滤,残渣收集在 $\phi 7$ cm 定量滤纸上。分别用 0.6 mol/L HCl 和纯水,冲洗滤纸数次。将滤纸折叠、烘干,用液压机制成 $\phi 9$ mm 小圆片。备仪器中子活化分析。

对上述镍钼试金预富集流程作了化学回收率测定。其方法是将 4~8 μ g 铂族元素(化学标准溶液)加入到空白样中,测定全流程的铂族元素回收率。结果分别是:Pt 95%,Pd 96%,Os 94%,Ru 95%,Ir 98%。

1.2 仪器中子活化分析

1.2.1 分析条件

采用相对分析法,分析标准由铂族元素的光谱纯化学物质配制。将靶样同铂族元素化学标准物质包在一起,送反应堆照射。在西南核物理与核化学研究所游泳池式反应堆活性区孔道照射,中子注量率为 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,照射时间为 10 h。

照射后,样品的 γ 谱分析,在成都理工学院核技术应用研究所活化分析实验室进行。测量装置:微机多道 γ 能谱仪,接同轴型 PHGe 探测器。对 ^{60}Co 1332 keV 峰的能量分辨率为 1.90 keV,相对效率 20%。

本次工作选用的分析核参数见表 2。 γ 能谱测量条件是:冷却 20 h,测量 Pd,谱数据收集时间 3 ks;冷却 7 d,测量 Pt,谱数据收集时间 4 ks;冷却 14 d,测量 Os、Ru 和 Ir,谱数据收集时间 5 ks。最后,用 SAQC 软件完成谱分析及定量计算。

1.2.2 干扰核反应

经镍钼试金预富集,铂族元素中子活化分析的大部分干扰元素被除掉。铂族元素(包括部分 Au、Ag 元素)都富集在同一靶样中。在中子活化分析时,这些贵金属元素间会发生干扰核反应(见表 3)。因此,有必要对干扰的程度作一估计。

一些活化分析研究人员计算过铂族元素干扰核反应的影响系数,但他们计算所选用

的实验条件与本次工作不相符,且一些干扰核反应也未考虑。因此,本次工作按照分析的具体条件,计算了铂族元素干扰核反应的影响系数。有关计算公式的推导及详细讨论,见作者的有关论文^[7]。

表 3 列出了计算结果。由表 3 可知,在本次工作条件下,铂族元素干扰核反应的影响系数大都很低,在 10^{-6} 水平以下,对分析不构成明显干扰。但 Au 对 Pt 的二级干扰不可忽略,其理论计算的影响系数为 2.17。这就是说,当样品中 Au 和 Pt 的质量分数比为 1 时,由 Au 二级干扰核反应引入的 Pt 伪浓度是样品中 Pt 真实浓度的 2.17 倍。

因此,在分析工作中采用实验方法,扣除 Au 对 Pt 的二级干扰。其方法是:在样品分析的同时,用 Au 的化学单标准,准确测定

Au 的二级干扰影响系数和样品中 Au 的质量分数。从分析结果中扣除 Au 对 Pt 的干扰。实验测得的 Au 对 Pt 的二级干扰影响系数为 1.82 ± 0.62 。

表 2 铂族元素分析所用核参数

Table 2 Nuclear parameter of platinum group elements by neutron activation analysis

元素 El.	待测核素 radionuclides	半衰期/d half life	E_{γ}/keV
Pt	$^{199}\text{Au} (^{199}\text{Pt})$	3.15	159
Pd	^{109}Pd	0.56	88
Os	^{191}Os	14.6	129
Ir	^{192}Ir	74	468
Ru	^{103}Ru	38.9	497

表 3 铂族元素中子活化分析的干扰核反应及影响系数^①

Table 3 Nuclear interferences and their degree of platinum group elements by neutron activation analysis

待测元素 El.	分析核素 radionuclides	干扰核反应 nuclear interferences	影响系数 degree
Pt	^{199}Au	$^{197}\text{Au}(\text{n}, \gamma) ^{198}\text{Au}(\text{n}, \gamma) ^{199}\text{Au}$	2.17
Pd	^{109}Pd	$^{107}\text{Ag}(\text{n}, \gamma) ^{108}\text{Ag}(\beta^+) ^{108}\text{Pd}(\text{n}, \gamma) ^{109}\text{Pd}$ $^{109}\text{Ag}(\text{n}, \text{p}) ^{109}\text{Pd}$	4.7×10^{-7} 2.3×10^{-6}
Os	^{191}Os	$^{191}\text{Ir}(\text{n}, \text{p}) ^{192}\text{Os}$ $^{194}\text{Pt}(\text{n}, \alpha) ^{191}\text{Os}$	2×10^{-7} 9×10^{-10}
Ru	^{103}Ru	$^{103}\text{Rh}(\text{n}, \text{p}) ^{103}\text{Ru}$ $^{106}\text{Pd}(\text{n}, \alpha) ^{103}\text{Ru}$	2.1×10^{-5} 2×10^{-7}
Ir	^{192}Ir	$^{190}\text{Os}(\text{n}, \gamma) ^{191}\text{Os}(\beta^-) ^{191}\text{Ir}(\text{n}, \gamma) ^{192}\text{Ir}$ $^{190}\text{Pt}(\text{n}, \gamma) ^{191}\text{Pt}(\text{EC}) ^{191}\text{Ir}(\text{n}, \gamma) ^{192}\text{Ir}$ $^{192}\text{Pt}(\text{n}, \text{p}) ^{192}\text{Ir}$	5.3×10^{-9} 4.1×10^{-10} 4×10^{-11}
Rh	$^{104\text{m}}\text{Rh}$	$^{102}\text{Ru}(\text{n}, \gamma) ^{103}\text{Ru}(\beta^-) ^{103}\text{Rh}(\text{n}, \gamma) ^{104\text{m}}\text{Rh}$ $^{102}\text{Pd}(\text{n}, \gamma) ^{103}\text{Pd}(\text{EC}) ^{103}\text{Rh}(\text{n}, \gamma) ^{104\text{m}}\text{Rh}$ $^{104}\text{Pd}(\text{n}, \text{p}) ^{104\text{m}}\text{Rh}$	9.8×10^{-14} 2.3×10^{-14} 2×10^{-7}

① 计算条件: 中子注量率为 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 核反应堆中子谱参数 $R_{\text{Au/Cd}} = 4.5$, 照射时间为 10 h。

2 结果与讨论

2.1 分析结果

表 4 给出了大洋标准物质的铂族元素分析结果。如前所述,由于参加该系列标准物

质中铂族元素定值分析的实验室和方法都较少,本工作报出的全部数据,仅作为信息值被录用。

表4 大洋标准物质中铂族元素分析结果

 $w_B/10^{-9}$

Table 4 Analytical results of platinum group elements in pacific manganese nodule and sediment reference materials

元素 EL	GSM-S-2		GSM-S-3		GSPN-2		GSPN-3	
	$\bar{x} \pm s$	RSD/ %	$\bar{x} \pm s$	RSD/ %	$\bar{x} \pm s$	RSD/ %	$\bar{x} \pm s$	RSD/ %
Pt	4.35 ± 0.79	18.2	3.43 ± 0.37	10.9	111 ± 12	10.5	59.8 ± 4.55	7.6
Pd	3.7 ± 0.54	14.4	2.6 ± 0.29	11.2	6.9 ± 0.84	12.2	8.3 ± 0.75	9.0
Os	0.13 ± 0.03	23.0	0.06 ± 0.01	16.7	0.33 ± 0.09	27.3	0.24 ± 0.08	33.3
Ir	0.11 ± 0.01	10.0	0.07 ± 0.007	10.0	1.38 ± 0.16	11.6	0.71 ± 0.04	6.0
Ru	0.41 ± 0.07	17.1	0.49 ± 0.19	38.8	8.9 ± 1.23	13.8	5.8 ± 0.78	13.4

2.2 GBW 07102 对照分析

为了检验工作的可靠性,对标准参考物质作对照分析。由于缺乏铂族元素含量数据齐全的大洋标准参考物质,本次工作选用国家一级标准参考物质——超镁铁岩石标样 GBW 07102 (DZS-2) 作对照分析。尽管 GBW 07102 同大洋地质样品在基体上有一定差异,但在试金预富集和仪器分析过程中,GBW 07102 同分析样品基本上是完全平行。因此,选用 GBW 07102 作对照分析,对检验分析工作的可靠性还是具有一定意义的。

表5给出了 GBW 07102 的分析结果。由表5可知,全部分析值落入标准值的95%置信区内,且分析精度 RSD 在12%内,说明本次工作是可靠的。

表5 GBW 07102 的分析结果

Table 5 Analytical results of GBW 07102 $w_B/10^{-9}$

元素 EL	标准值 CV	本法 this method	RSD/ %
Pt	6 ± 1	6.5 ± 0.7	11
Pd	2 ± 1	2.5 ± 0.3	12
Ir	3 ± 1	4.0 ± 0.2	4.5
Os	6 ± 1	5.5 ± 0.6	11
Ru	10 ± 1	8.4 ± 0.7	8

2.3 空白值

在镍钨试金预富集流程中,不可避免地会引入一些铂族元素空白值。流程空白值的

高低,直接影响方法的实际检出能力。特别对于铂族元素质量分数为 10^{-9} 水平的样品,过高的空白值将使分析工作失败。

镍试剂是诸试剂中铂族元素空白值的主要来源。工作中采取两个途径降低流程空白值。其一,选用铂族元素杂质含量较低的镍试剂。一般的镍钨试金多采用 NiO,但市售的 NiO 含有较高的铂族元素杂质,实验测定其铂族元素杂质量在 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 水平。本次工作采用羰基化镍粉,其铂族元素杂质含量在 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 水平^[6]。羰基化镍粉国外有市售,目前国内尚无市售。其二,减少镍粉用量,每件样品镍粉用量在 1~2 g。

本次工作的全流程空白值,按 20 g 样品量计算,分别为: Pt 0.5、Pd 1、Os 0.03、Ru 0.16、Ir 0.006 ng/g。该空白值对于铂族元素浓度在 10^{-9} 水平的样品,是不可忽略的。工作中,对分析结果按实测的平行空白值作校正。

3 结语

镍钨试金预富集与仪器中子活化分析相结合,为地质样品中痕量、超痕量铂族元素的准确测定提供了有力工具。采用该方法,完成了大洋标准物质中铂族元素的定值分析,显示出方法具有高灵敏度、高准确度和多元素同时测定的优点。

目前,本法参加定值分析的样品 GSPN-

2, 3 和 GSMS-2, 3 已被国家技术监督局批准成为国家一级标准物质。编号分别为 GBW 07295, GBW 07296, GBW 07315 和 GBW 07316。

致谢: 本次工作得到了国家地质实验测试中心王毅民研究员的大力支持, 在此表示感谢!

4 参考文献

- Hoffman E L, Naldrett A J, Vanloon J C. The Determination of All the Platinum Group Elements and Gold in Rocks and Ores by Neutron Activation Analysis after Preconcentration by a Nickel Sulphide Fire Assay Technique on Large Sample. *Analytical Chimica Acta*. 1978, 102: 157.
- Parry S J, Asif M, Sinclair I W. Radiochemical Fire assay for Determination of the Platinum Group Elements. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*. 1988, 123(2): 593.
- Li Xiaolin, Tong Chunhan. Neutron Activation Analysis after a Nickel Sulphide Fire Assay Preconcentration for Determination of All Platinum Group Elements in Rocks. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*. 1995, 196(1): 11.
- Li Xiaolin, Tong Chunhan. Determination of All Platinum Group Elements in Six New Chinese Geochemical Standard Reference Samples Using Neutron Activation Analysis after a Nickel Sulphide Fire Assay Preconcentration. *Geo-standards Newsletter*. 1995, 19: 25.
- Asif M, Parry S J. Elimination of Reagent Blank Problems in the Fire Assay Preconcentration of the Platinum Group Elements and Gold with a Nickel Sulphide Bead of Less than One Gram Mass. *Analyst*. 1989, 114: 1057.
- 李晓林. 地质样品的铂族元素中子活化分析研究. 核技术. 1995, 18(1): 20.
- Li Xiaolin, Tong Chunhan, Zhu Jieqing, et al. Interference by Neutron Induced Second Order Nuclear Reaction in Activation Analysis of Platinum Group Elements after a Nickel Sulphide Fire Assay Preconcentration. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*. 1995, 198(2): 385.

(收稿日期: 1997-07-21 修回日期: 1998-01-07)

Determination of Platinum Group Elements in Polymetallic Nodules and Deep Marine Sediments Reference Materials by Neutron Activation Analysis

Li Xiaolin^{*}, Tong Chunhan^{**}, Zhu Jieqing^{*}

(^{*} Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Science, Shanghai, 201800)

(^{**} Institute of Applied Nuclear Techniques, Chengdu Institute of Technology, Chengdu, 610059)

A method for determination of platinum group elements (PGE) in geostandard reference materials of polymetallic nodules (GSPN-2 and GSPN-3) and deep marine sediments (GSMS-2 and GSMS-3) by neutron activation analysis after nickel sulfide fire assay preconcentration was developed. According to the characteristics of marine sample components, the reagents and melting conditions used in common nickel sulfide fire assay preconcentration were modified. Interference from nuclear reactions on PGE analysis were studied. The background of the procedure for PGE was improved remarkably by using hydroxylated nickel powder as a collector. The method has been verified by determination of PGE in national standard ultrabasic rock (GBW 07102). The results are in good agreement with certified values.

Key words: platinum group elements(PGE), neutron activation analysis, nickel sulfide fire assay preconcentration