

文章编号: 0254-5357(2005)03-0167-04

铂族元素中子活化分析的 微型镍铑试金预富集方法研究

李晓林¹, M. Ebihara²

(1. 中国科学院上海应用物理研究所核分析研究室, 上海 201800; 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397, Japan)

摘要: 建立了适用于小样品(≤ 1 g)中铂族元素分离富集的微型镍铑试金流程。讨论了试金熔剂、捕集剂的用量和比例, 以及熔炼条件。化学回收实验显示铂族元素全流程回收率 $\geq 90\%$, 分析精密度(RSD, $n=6$)为 $4.3\% \sim 7.7\%$ 。标准参考物质分析显示分析值与标准值基本吻合, 表明所建立的微型镍铑试金流程是可靠的。

关键词: 铂族元素; 镍铑试金; 中子活化分析

中图分类号: O614.82; O652.6; O657.4

文献标识码: A

铂族元素是一组具有重要环境化学、地球化学、宇宙化学意义的元素, 其准确测定一直是分析化学中的难点。传统的镍铑试金是目前广泛应用于地质样品铂族元素分析的预富集技术^[1~4]。镍铑试金预富集结合中子活化分析是地质样品中铂族元素测定的高灵敏度、高精度方法^[5~7]。同其它仪器分析方法相比, 中子活化分析方法的优点是, 无需溶解铂族元素硫化物残渣, 直接分析酸溶镍铑扣后的铂族元素硫化物残渣, 完成全部6个铂族元素的测定。常规的镍铑试金是为大样品量(20 g左右)设计的, 其试金配方需用大量的熔剂(40~60 g)和镍捕集剂(1~2 g)^[7,8], 经高温熔炼可得到理想的熔渣和镍铑扣。然而, 在地球科学和环境科学研究中, 常常要求测定一些微小样品(≤ 1 g)中的痕量和超痕量铂族元素, 如陨石、硅酸盐单矿物、岩石包体和大气颗粒物等样品。对于微小样品, 若仍采用常规的镍铑试金, 用大量的熔剂和镍捕集剂, 则会造成试金流程的空白值相对于样品含量大大提高。同时, 也造成化学试剂的浪费。因此, 常规的镍铑试金不能满足微小样品中痕量和超痕量铂族元素分析要求。本文作者曾研究并建立

了适合大样品分析的常规镍铑试金预富集中子活化分析方法^[7,8]。本次工作在过去已有的方法基础上, 研究建立微型镍铑试金流程, 以适用于微小样品的铂族元素中子活化分析。

1 实验部分

1.1 试剂与器材

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 SiO_2 、高纯羟基镍粉、升华硫, 均为分析纯(日本 WAKO 纯化学工业有限公司生产); 12 mol/L HCl, 电子工业级(日本 KANTO 化学工业有限公司生产); 去离子水, 电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 由 Millipore 纯水器(Milli-Q 型)制得。

亲水性特氟隆滤膜(日本 ADVANTEC 公司产品), 直径 25 mm, 孔径 0.2 μm , 耐高通量中子辐照, 且无杂质元素; VT-500 真空抽滤器(日本 ADVANTEC 公司产品); Model 550-14 马弗炉(美国 Fisher Scientific Isotemp® 公司生产), 温控精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

1.2 标准

经过质量认证的 SPEX 单元素化学标准液(美国 SPEX 公司提供): Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au 浓度各为 1000 $\mu\text{g/mL}$, 1.2 mol/L HCl 介质; 经过质量认

收稿日期: 2004-11-23; 修订日期: 2005-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10375084)

作者简介: 李晓林(1955-), 男, 山西襄垣人, 博士, 从事核分析技术研究与应用。

证的 Alfa® 单元素化学标准液: Os 1 000 μg/mL, 2.4 mol/L HCl 介质。用上述单元素化学标准液, 配制 3 种工作液: ① Pt、Pd、Ru、Os、Ir 混合标准液, 浓度各为 1 μg/mL; ② Rh 标准液, 浓度为 1 μg/mL; ③ Au 标准液, 浓度为 1 μg/mL。取 10 μL 工作液, 滴在小滤纸片上, 自然干燥后封入聚乙烯小袋, 外包高纯铝箔, 作为仪器中子活化分析标准。

1.3 微型镍铑试金

试金配方: 针对微小样品, 经多次熔炼实验, 确定微型镍铑试金配方: 样品量 ≤ 1 g (超基性岩石、沉积岩), 2 g Na₂B₄O₇, 1 g Na₂CO₃, 0.16 g SiO₂, 0.1 g 羟基镍粉, 0.06 g 升华硫, 0.1 g 面粉。

试金熔炼: 将试金配料放入 5 mL 瓷坩埚, 混合均匀, 覆盖少量熔剂。马弗炉升温至 900 ℃, 坩埚入炉, 在 850 ℃ 恒温 20 min 后, 炉温升温 60 min 至 1050 ℃, 在 1050 ℃ 恒温 15 min。取出坩埚, 待冷却后敲碎, 取出镍铑扣。熔渣为玻璃质, 镍铑扣约重 0.12 g。

镍铑扣溶解: 将镍铑扣粉碎后, 转移至 25 mL 烧杯内, 加入 15 mL 6 mol/L HCl, 盖上表面皿, 置于电热板上加热溶解。酸溶液保持微沸状态, 待溶液澄清, 当只有少量 H₂S 气泡冒出时, 停止加热。趁热过滤酸溶液, 残渣收集在亲水性特氟隆滤膜上, 用去离子水冲洗滤膜数次。将滤膜折叠成小块, 干燥后封入聚乙烯小袋, 外包高纯铝箔, 用于中子活化分析。

1.4 中子活化分析

中子辐照: 样品送日本原子力所 JRR4 研究型核反应堆辐照。长照射 (6 h) 在 T 孔道的 B 位置进行, 中子注量率为 4.9 × 10¹³ n · cm⁻² · s⁻¹, 金-镉比 (未包镉箔金标准的放射性与包镉箔金标准的放射性之比) 4.8。短照射 (30 s) 在快速气动传输孔道进行, 中子注量率为 4.5 × 10¹³ n · cm⁻² · s⁻¹, 金-镉比 3.6。

放射性测量: 分析选用的核数据见表 1。短照射样品的 γ 谱测量在日本原子力所进行, HPGe 半导体探测器, 能量分辨率 1.80 keV (1330 keV), 相对效率 20%, 接 Canberra 多道分析器。长照射样品的 γ 谱测量在日本东京都立大学放射性同位素中心进行, HPGe 半导体探测器, 能量分辨率 1.69 keV (1330 keV), 相对效率 20%, 接 Ortec 多道分析器。γ 谱测量方案: 冷却 120 ~ 300 s, 测量

^{104m}Rh, 谱收集 300 s; 冷却 20 ~ 30 h, 测量 ¹⁰⁹Pd, 谱收集 4 000 s; 冷却 6 ~ 7 d, 测量 ¹⁹⁹Au (¹⁹⁹Pt, β⁻), ¹⁹¹Os, 谱收集 6 000 s; 冷却 30 d, 测量 ¹⁰³Ru、¹⁹²Ir, 谱收集 8 000 s。

表 1 分析选用的核参数^[9]

Table 1 Nuclear data for the radioisotopes used in this study

元素	核反应	半衰期	γ 射线能量 E/keV
Rh	¹⁰³ Rh(n, γ) ^{104m} Rh	4.36 min	51.4
Pd	¹⁰⁸ Pd(n, γ) ¹⁰⁹ Pd	13.43 h	88.0
Pt	¹⁹⁸ Pt(n, γ) ¹⁹⁹ Pt(β ⁻) ¹⁹⁹ Au	3.14 d	158.4
Os	¹⁹⁰ Os(n, γ) ¹⁹¹ Os	15.4 d	129.4
Ru	¹⁰² Ru(n, γ) ¹⁰³ Ru	39.24 d	497
Ir	¹⁹¹ Ir(n, γ) ¹⁹² Ir	73.83 d	468
Au	¹⁹⁷ Au(n, γ) ¹⁹⁸ Au ¹⁹⁷ Au(n, γ) ¹⁹⁸ Au(n, γ) ¹⁹⁹ Au	2.69 d	411.8

在中子活化分析中, 铂族元素之间相互存在着干扰核反应。研究表明, 除 Au 的双俘获干扰反应 [¹⁹⁷Au(n, γ) ¹⁹⁸Au(n, γ) ¹⁹⁹Au] 外, 大多数干扰核反应的影响都可忽略^[10]。实验中, 采用 Au 化学标准测定干扰系数, 扣除 Au 对 Pt 分析的干扰。本次工作测定的干扰系数 (m_{Pt}/m_{Au}, ng) 为 3.2 。

2 结果与讨论

2.1 镍铑试金

① 熔剂: 镍铑试金的熔剂主要是由 Na₂B₄O₇ 和 Na₂CO₃ 组成。为了保证样品与熔剂混合均匀, 溶剂需加工成 0.175 mm (80 目) 的粉末。镍铑扣的生成与熔体的酸度有关, 酸性熔体有利于镍扣的生成。通过实验, 熔剂中 Na₂B₄O₇ 和 Na₂CO₃ 的质量比定为 2 : 1。这样比例的熔剂, 熔炼生成的溶渣呈玻璃质, 镍铑扣成形良好。对于 1 ~ 0.1 g 的样品量, 熔剂用量确定为 3 g (2 g Na₂B₄O₇ + 1 g Na₂CO₃)。熔剂用量过多造成流程空白值增高和试剂的浪费, 熔剂用量过低会使镍铑扣成形不好。如: 对于 1 ~ 0.1 g 的样品量, 当熔剂用量为 2 g 时, 熔炼得到的镍铑扣常呈许多细小颗粒, 难于同熔渣剥离。因此, 对于 1 ~ 0.1 g 的样品量, 熔剂用量定为 3 g 较为合适。

② 捕集剂: 镍铑试金的捕集剂主要是镍粉与

硫在高温生成的 NiS。试金配方中镍、硫的比例是重要的。硫比例过低,不能保障镍全部进入镍钼扣,影响铂族元素的回收。硫比例过高,会使较多的硫进入镍硫扣,妨碍扣的 HCl 溶解,因为 HCl 难于溶解含硫量过高的扣。通过实验,试金配方中的镍、硫质量比定为 1 : 0.6。对于 1~0.1 g 的样品量,熔剂 3 g,镍粉用量确定为 0.1 g。镍粉用量过多造成流程空白值增高和试剂的浪费,镍粉用量过少会使镍钼扣成形不好,且重量也偏低。如:当镍粉用量为 0.05 g 时,熔炼得到的扣重量仅为 0.03 g 左右,镍的回收明显偏低。因此,对于 1~0.1 g 的样品量,熔剂用量 3 g 的体系,0.1 g 镍粉用量较为合适,熔炼得到的扣重量在 0.13 g 左右。

③ 熔炼:试金熔炼中,试样的分解与铂族元素富集是同步进行的。镍钼的熔点为 790℃,熔剂的造渣温度约 850℃。样品入炉后在 850℃ 恒温 20 min,此时,熔剂与试样造渣,生成粘稠的熔融体,而镍钼形成细微的小熔珠,分布在熔体中,捕集铂族元素。因此,在 850℃ 保温 20 min,有利于镍钼捕集铂族元素。随后升温至 1050℃,此时,熔体变稀,流动性增大,镍钼熔珠聚集变大,下沉至坩埚底部成扣。因此,在 1050℃ 保温 15 min,有利于镍钼成扣。熔炼时间过长会使铂族元素明显损失^[11]。

2.2 化学回收率

用 1 g 高纯石英砂代替样品,将配制好的铂族元素标准液加入到石英砂中(见 1.2 节标准),按照上述分析流程(见 1.3 节微型镍钼试金和 1.4 节仪器中子活化分析),作全流程铂族元素回收实验。六份平行样,每份样中铂族元素 Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir 的加入量分别为 0.02 μg,结果见表 2。六个铂族元素回收率(R)≥90%,分析精密度(相对标准偏差,RSD)为 4.3%~7.7%。

钼扣在酸溶解过程中,有少量的铂族元素进入溶液,造成损失。而铂族元素的损失量与 H₂S 有关。酸溶钼扣时,若将 H₂S 赶尽,铂族元素的回收率明显降低^[2]。酸溶钼扣时保留一定量的 H₂S 气可避免铂族元素的明显损失,保证铂族元素的回收率。具体步骤是,在酸溶钼扣时,当只有少量 H₂S 气泡冒出时,停止加热,趁热过滤酸溶液,收集残渣。

表 2 铂族元素回收率^①
Table 2 Recovery of platinum-group elements

元素	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)	RSD/%	元素	$\bar{R} \pm \sigma$ (%)	RSD/%
Pt	93 ± 5	5.4	Rh	92 ± 4	4.3
Pd	91 ± 7	7.7	Os	90 ± 5	5.5
Ru	90 ± 6	6.6	Ir	93 ± 4	4.3

① $\bar{R}$ 表示平均回收率,σ 表示标准偏差,n=6。

2.3 标准物质和实际样品分析

为检验方法的可靠性,按照上述分析流程(见 1.3 节微型镍钼试金和 1.4 节中子活化分析),分别测定了铂族元素地球化学标准参考物质 GBW 07290(GPt-3,橄榄岩)、GBW 07291(GPt-4,辉石橄榄岩)、FC-1(丹麦地球化学标准参考物质,粘土)和 FC-2(丹麦地球化学标准参考物质,粘土)中铂族元素的含量。由表 3 数据可知,本法测定值与标准值相符,并且空白值远低于样品值。这说明所建立的铂族元素微型镍钼试金预富集流程是可靠的。

为了进一步检验方法的实用性,分析了三个来自中国东部上地幔的地幔包体样。样品用量约 1 g,分析结果见表 4。结果表明,本方法可用于分析微小样品(≤1 g)中的痕量和超痕量铂族元素。

表 3 标准参考物质中铂族元素分析结果^①
Table 3 Analytical results of platinum-group elements in standard reference materials $w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$

元素	GBW 07290			GBW 07291			FC-1			FC-2			流程空白
	标准值 ^[12]	本法	RSD/%	标准值 ^[12]	本法	RSD/%	参考值 ^[13]	本法	RSD/%	参考值 ^[13]	本法	RSD/%	
Pt	6.4±0.9	6.3±0.7	11.1	58±5	59±9	15.2	45±4	47±7	14.9	52±3	51±4	7.8	<1
Pd	4.6±0.6	4.1±0.7	17.1	60±9	59±11	18.6	31±3	31±4	12.9	43±3	44±3	6.8	<1
Ru	14.8±2.7	13.5±2.0	14.8	2.5±0.2	2.4±0.3	12.5	47±2	45±2	4.4	57±3	55±2	3.6	<1
Rh	1.3±0.3	1.2±0.2	16.7	4.3±0.8	4.4±0.8	18.2	6.0±0.6	6.5±0.4	6.2	8.1±0.2	8.0±1	12.5	0.1±0.08
Os	9.6±2.0	8.8±1.0	11.4	2.4±0.6	2.3±0.3	13.0	33±4	30±3	10.0	42±4	40±2	5.0	<0.3
Ir	4.3±0.5	4.4±0.4	9.1	4.7±1.1	5.0±0.9	18.0	33±0.5	34±2	5.9	41±0.4	42±3	7.1	0.01±0.006

① 6 份平行样,样品用量:GBW 07290 和 GBW 07291 各为 1 g,FC-1 和 FC-2 各为 0.1 g。

表4 地幔包体中铂族元素分析结果
Table 4 Analytical results of platinum-group elements in mantle-derived xenoliths

样品	$w_B/(ng \cdot g^{-1})$					
	Pt	Pd	Ru	Rh	Os	Ir
N-7	5.01	3.22	6.03	0.83	1.69	2.98
N-8	3.65	2.38	4.13	0.61	1.33	2.00
N-13	4.27	1.91	6.53	1.02	3.27	2.90

3 参考文献

[1] 四川省地质局矿产综合利用研究所贵金属分析组. 镍试金和锑试金富集贵金属光谱法测定铜镍硫化矿中微量铂族元素[J]. 分析化学, 1974, 2(2): 31—35.

[2] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 镍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.

[3] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 等. 镍锑试金—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I. 分析流程的简化[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 191—194.

[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 Different Types of Geological Samples[J]. *Talanta*, 2002, 58: 595—603.

[5] Hoffman E L, Naldrett A J, Vanloon J-C. The Determination of All the Platinum Group Elements and Gold in Rock and Ore by Neutron Activation Analysis after Preconcentration by A Nickel Sulphide Fire-assay Technique on Large Samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1978, 102: 157—166.

[6] Shazali I, Vantdack L, Gijbels R. Determination of Precious Metals in Ores and Rocks by Thermal Neutron Activation/ γ -Spectrometry after Preconcentration by Nickel Sulphide Fire Assay and Coprecipitation with Tellurium[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1987, 196: 49—58.

[7] Li X, Ebihara M. Determination of All Platinum-group Elements in Mantle-derived Xenoliths by Neutron Activation Analysis with NiS Fire-assay Preconcentration[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2003, 255(1): 131—135.

[8] 李晓林. 地质样品的铂族元素中子活化分析研究[J]. 核技术, 1995, 18(1): 20—23.

[9] Walker W, Miller D G, Feiner F. Chart of the Nuclides[M]. California: General Electric, 1984. 30—41.

[10] LI Xiaolin, TONG Chunhan, ZHU Jieqing, et al. Interference by Neutron Induced Second Order Nuclear Reaction in Platinum Group Elements after a Nickel Sulphide Fire Assay Preconcentration[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1995, 198(2): 385—392.

[11] Kolesov G M, Sapozhnikov D Y. Neutron Activation Determination of Noble Metals in Samples of Terrestrial and Cosmic Origin using Microfire Assay Concentration[J]. *Analyst*, 1995, 120: 1461—1464.

[12] Yan Mingcai, Wang Chunshu, Gu Tiexin, et al. Platinum-group Element Geochemical Certified Reference Materials (GPT1-7)[J]. *Geostand Newsl*, 1998, 22(2): 235—246.

[13] Mao Xueying, Hou Xiaolin, Li Chungsheng, et al. Determination of Platinum-group Elements and Forty Two Other Elements in Two Candidate Danish Cretaceous-Tertiary Boundary Clay Reference Materials by INAA, ENAA and RNAA[J]. *Geostand Newsl*, 2003, 25(1): 167—171.

Study on Micro Fire Assay with Nickel Sulphide for Determination of Platinum-group Elements by Neutron Activation Analysis

LI Xiao-lin¹, M. Ebihara²

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 210800, China;
2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397, Japan)

Abstract: The procedure of micro fire assay with nickel sulphide was developed for the determination of platinum-group elements (PGEs) in small samples ($\leq 1\text{ g}$). The amount and ratios of flux mixture to collector and fusion conditions were discussed. The recoveries of the PGEs were measured. The results showed that the recoveries were $\geq 90\%$ with the precision of $4.3\% \sim 7.7\%$ RSD ($n = 6$). Analyses of standard reference materials (SRM) indicted that the results are in good agreement with the certified values, showing that the procedure of micro fire assay with nickel sulphide is reliable.

Key words: platinum-group elements; nickel sulphide fire assay; neutron activation analysis