

文章编号 :0254 - 5357(2008)04 - 0241 - 04

锍镍试金富集 – 等离子体质谱法测定煌斑岩中铂族元素

石贵勇 , 孙晓明 * , 张 燕 , 韦慧晓 , 刘 邦
(中山大学地球科学系 , 广东 广州 510275)

摘要 : 试金配料中适量加入铁粉 , 控制硫化铁在锍扣中的含量在 20% ~ 40% , 获得的锍扣直接用水浸泡粉化后加盐酸分解 , 分解结束后趁热过滤 , 沉淀用 1 mL 王水溶解 , 定容后上机测定 , Cs 作内标。改进后的办法空白水平进一步降低 , 检出限得到显著改善 , 分析流程简化。采用改进后的锍镍试金富集 – 等离子体质谱法测定了云南哀牢山金矿带煌斑岩和国家一级标准物质 GBW 07288(GPt - 1)、GBW 07290(GPt - 3)中的铂族元素(PGEs)含量 , 方法检出限为 0.001 ~ 0.01 ng/g 精密度(RSD n = 5)为 7.49% ~ 16.6% 。

关键词 : 锰镍试金 ; 电感耦合等离子体质谱法 ; 铂族元素 ; 煌斑岩

中图分类号 :O657.63 ; O614.82 ; P588.12 文献标识码 :A

Determination of Platinum Group Elements in Lamprophyre Sample by Nickel Sulfide Fire Assay-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

SHI Gui-yong , SUN Xiao-ming * , ZHANG Yan , WEI Hui-xiao , LIU Bang

(Department of Earth Sciences , Sun Yat-sen University , Guangzhou 510275 , China)

Abstract : Iron powder was mixed with assaying ingredient and the quantity of FeS was adjusted to 20% ~ 40% in nickel sulfide button. The button was pulverized by water dipping and then dissolved by hydrochloric acid. The solution was filtered and the precipitate was dissolved with aqua regia. Platinum group elements(PGEs) in the solution were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) with Cs as internal standard. The modified method reduced the total procedure blank value and improved the detection limits of PGEs remarkably. The method has been verified by determination of PGEs in National Standard Reference Materials(GBW 07288 , GBW 07290) and has been applied to the determination of PGEs in lamprophyres of Ailaoshan gold belt , Yunnan province with satisfactory results. The detection limits of the method for PGEs are 0.001 ~ 0.01 ng/g with the precision of 7.49% ~ 16.6% RSD (n = 5).

Key words : nickel sulphide fire assay ; inductively coupled plasma-mass spectrometry ; platinum group element ; lamprophyre

铂族元素(PGEs)由于具有的特殊地球化学性质 , 其配分模式一般不会受到蚀变等地质作用的影

响 , 因此目前已被广泛用于岩石成因和演化以及与其有关的成矿作用的示踪研究。铂族元素在各类

收稿日期 :2007-12-28 ; 修订日期 :2008-02-25

基金项目 : 国家自然科学基金资助项目(40473024 , 40673045); 国际海底区域研究开发“十五”课题资助项目(PY105 - 2-01-04-13 , DY105-01-02-1); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040558049)

作者简介 : 石贵勇(1966 -) , 男 , 云南玉溪人 , 讲师 , 在读博士 , 主要从事地球化学分析工作。

E-mail : eessgy@mail.sysu.edu.cn

通讯作者 : 孙晓明(1963 -) , 男 , 江苏如皋人 , 教授 , 博导 , 从事矿床地球化学研究。 E-mail : eessxm@mail.sysu.edu.cn

岩石样品中的丰度值很低,一般在(0.1~xx)ng/g范围,因此如何快速而准确地测定岩石中铂族元素的含量显得至关重要。在目前国内外测定铂族元素的各种方法中,锍镍试金预富集-等离子体质谱法(ICP-MS)倍受关注^[1-14]。在降低空白值和简化方法流程方面,前人也做了许多工作^[2-7];但分析流程不够简化,空白值仍未得到有效的降低,从而制约了该方法的适用范围。

大量的金矿研究发现,煌斑岩与金矿体有着密切的时空关系。煌斑岩形成物质来源于地幔,是富挥发组分岩浆经部分熔融而形成,为岩浆活动最晚期的产物。煌斑岩中铂族元素的分析测试目前尚未见报道,其铂族元素信息对深入研究煌斑岩与金矿成因关系有着重要意义。本文采用改进后的锍镍试金预富集-ICPMS法对采自云南哀牢山金矿带中煌斑岩脉体的铂族元素组成进行分析,以考察方法的准确性和适用性。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

PE Elan 6000型等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司)射频功率1000W,雾化器氩气流量1.14L/min,等离子体气(氩气)流量15L/min,辅助气(氩气)流量1.2L/min,透镜电压为自动聚焦,质谱扫描方式为跳峰方式,每个质量积分时间为100ms,数据测量组数为2组。

1.2 主要试剂

铂族元素基准为光谱纯试剂,¹⁹⁰Os同位素稀释剂为美国橡树岭国家实验室(ORNL)提供。羰基镍(进口优级纯),铁粉(进口优级纯)。硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O):于100℃烘烤脱水备用。

HCl、HNO₃:优级纯;其他试剂为分析纯。

1.3 试金配料

煌斑岩是一种暗色脉岩,其主要化学组成见表1。针对样品化学组成,经反复试验,选择试金配方(按称样量20g计)硼砂24g、无水碳酸钠12g、羰基镍0.8g、铁粉1.0g、升华硫1.0g、面粉0.5g,可获得理想镍扣。

1.4 分析流程

称取20g0.074mm(200目)待测样品与24g硼砂、12g无水Na₂CO₃、0.8g羰基镍、1.0g铁粉、1.0g升华硫、0.5g面粉于锥形瓶中混合均匀,转入

黏土坩埚中,加入适量¹⁹⁰Os同位素稀释剂,加少许覆盖剂后,于1050℃高温炉内熔融1h,冷却后砸碎黏土坩埚取出镍扣,将其放入高脚烧杯中,用少许水浸泡粉化松散后,加入30mL浓HCl低温微沸分解至溶液清亮无小气泡冒出,稍冷后进行抽滤,将沉淀物置于聚四氟乙烯微量瓶中,准确加入10μL Cs作内标,用1mL王水于100℃密封溶解1h,冷却后定容于10mL试管中。按照1.1节的测量条件用ICP-MS法测定Os、Ir、Ru、Rh、Pt和Pd,其中Os用同位素稀释等离子体质谱法(ID-ICPMS)测定^[7]。

表1 煌斑岩主要化学成分^①

Table 1 Composition of lamprophyre

| 组分 | w _B /% | 组分 | w _B /% |
|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| SiO ₂ | 46.32 | MgO | 7.47 |
| TiO ₂ | 1.87 | CaO | 9.60 |
| Al ₂ O ₃ | 14.62 | Na ₂ O | 2.70 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.91 | K ₂ O | 2.11 |
| FeO | 6.76 | H ₂ O ⁺ | 3.43 |
| MnO | 0.38 | P ₂ O ₅ | 0.60 |

^①据孙鼐和彭亚鸣主编的《火成岩石学》第192页数据整理改编。

2 结果与讨论

2.1 试金配料中铁粉的加入量

试金配料的合理组成是能否获得准确分析结果的重要环节。因此,对不同种类地质样品中的主要化学成分应有大致的了解,以便掌握配料中各成分的加入量。配方中适当加入铁粉,控制锍扣中硫化铁的含量(质量分数)在20%~40%,所获得的锍扣放入水中很快自行松散和粉化,可以省去锍扣机械砸碎环节,不但节省时间,简化操作流程,而且避免了锍扣破碎时所造成的机械损失和样品的交叉污染^[1]。针对煌斑岩样品中铁含量较高的特点,本方法选择加入1g铁粉即可获得理想的镍锍扣粉化效果。

2.2 硒共沉淀所带来的问题讨论

硒共沉淀可以提高铂族元素的回收率,但是,在运用前期方法^[7]对甘肃金川和云南白马寨铜镍硫化物样品中铂族元素的测试过程中发现,在进行硒共沉淀时,会形成大量铜的硫化物黑色颗粒状沉淀,给铂族元素测定带来不同程度的干扰。实验表明,锍试金环节可以把样品中的Cu、As、Se等元素捕集进入锍扣中,用HCl分解粉化后的锍扣时,Cu进入溶液,在还原剂SnCl₂作用下,溶液中Cu²⁺会与共沉淀剂Te同

时形成沉淀 从而导致后续待测溶液中总溶解固体量(TDS)显著增加 不同程度地造成基体效应和多原子离子干扰⁶³Cu⁴⁰Ar对¹⁰³Rh,⁶⁵Cu⁴⁰Ar对¹⁰⁵Pd(见表2)。同时 还会引起质谱仪采样锥孔的逐渐堵塞。此外,还原剂SnCl₂和共沉淀剂碲酸钠(Na₂TeO₄·2H₂O)的引入,也会不同程度带来空白的增加。铂族元素的分析化学性质表明,锍扣中铂族元素金属硫化物在HCl介质中并不溶解。经过大量不同种类地质样品测试表明,在HCl分解粉化后的锍扣至溶液变清(无小气泡冒出)后,省略Te共沉淀环节,趁热抽滤,虽可导致铂族元素回收率略微偏低,但可避免上述问题的产生。用本法对两个国家标准物质的分析结果与标准值对比表明,该环节可以省略。

表2 铂族元素同量异位素干扰和多原子离子干扰^①

Table 2 The interference from isobaric ions and polyatomic ions of platinum group elements

| 待测元素 | 选用的同位素 ^① | 干扰同位素(同量异位素) | 多原子离子 |
|------|---------------------------|--|---|
| Ru | ⁹⁹ Ru(12.72%) | | |
| Rh | ¹⁰³ Rh(100%) | ⁶³ Cu ⁴⁰ Ar, ⁸⁷ Sr ¹⁶ O, ⁸⁶ Sr ¹⁶ O ¹ H | |
| Pd | ¹⁰⁵ Pd(22.23%) | | ⁶⁵ Cu ⁴⁰ Ar |
| Os | ¹⁹⁰ Os(26.4%) | ¹⁹² Pt(0.78%) | ¹⁷⁴ Hf ¹⁶ O, ¹⁷⁴ Yb ¹⁶ O; |
| | ¹⁹² Os(41.0%) | | ¹⁷⁶ Yb ¹⁶ O, ¹⁷⁶ Hf ¹⁶ O, ¹⁷⁶ Lu ¹⁶ O |
| Ir | ¹⁹³ Ir(62.7%) | | ¹⁷⁷ Hf ¹⁶ O |
| Pt | ¹⁹⁵ Pt(33.8%) | | ¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O, ¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O ¹ H |

^①括号内数值为同位素丰度。

2.3 待测元素同位素选择及干扰消除

Ru测定同位素的选择,样品测试环节中,捕集剂羰基镍与等离子体中的Ar形成一系列多原子离子:⁶⁰Ni⁴⁰Ar、⁶¹Ni⁴⁰Ar、⁶²Ni⁴⁰Ar和⁶⁴Ni⁴⁰Ar,从而分别对¹⁰⁰Ru、¹⁰¹Ru、¹⁰²Ru和¹⁰⁴Ru的测试带来干扰。因此,选择⁹⁹Ru作为Ru的测定同位素。

利用ID-ICPMS测定Os时,其中¹⁹²Os受到¹⁹²Pt(丰度0.78%)的干扰,通过测定无干扰同位素¹⁹⁵Pt,间接计算出¹⁹²Pt的贡献。计算公式如下:

$$A(\text{192总计数}) = A(\text{192 Os}) + A(\text{192 Pt})$$

$$A(\text{192 Os}) = A(\text{192总计数}) - A(\text{192 Pt})$$

$$A(\text{192 Pt}) = A(\text{192 Pt}) / A(\text{195 Pt}) \times A(\text{195 Pt})$$

$A(\text{192 Pt}) / A(\text{195 Pt})$ 即为¹⁹²Pt和¹⁹⁵Pt两同位素的自然丰度比值($0.78\% / 33.8\% = 0.0231$),为常数。

$$A(\text{192 Os}) = A(\text{192总计数}) - 0.0231 \times A(\text{195 Pt})$$

因此,利用仪器自带软件进行¹⁹²Os干扰校正,直接输入: $-0.0231 \times ^{195}\text{Pt}$ 。

经预富集处理后,铂族元素与样品中其他基体元素得到有效分离。因此,在最终测定时,没有发现表2中的多原子离子干扰。

2.4 方法检出限

按样品处理步骤进行空白试验,将8次试验空白值按检出限定义(空白值+空白值标准偏差的3倍),以20 g称样质量计算得各铂族元素的检出限(L_D)结果见表3。

表3 方法检出限

Table 3 Detection limits of the method

| 元素 | $w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$ | | | | $L_D/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$ | 地球化学要求 检出限 ^[15] |
|----|---------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------------|-------------------------------|
| | 本法分次测定值 | | 平均值 | | | |
| Ru | 0.004 | 0.007 | 0.042 | 0.021 | 0.014 | 0.003 |
| | 0.009 | 0.014 | 0.004 | 0.007 | | |
| Rh | 0.003 | 0.006 | 0.014 | 0.005 | 0.006 | 0.001 |
| | 0.007 | 0.005 | 0.003 | 0.004 | | |
| Pd | 0.051 | 0.147 | 0.025 | 0.085 | 0.061 | 0.01 |
| | 0.093 | 0.051 | 0.001 | 0.034 | | |
| Os | 0.007 | 0.014 | 0.021 | 0.016 | 0.011 | 0.001 |
| | 0.010 | 0.006 | 0.008 | 0.007 | | |
| Ir | 0.001 | 0.004 | 0.069 | 0.008 | 0.014 | 0.004 |
| | 0.006 | 0.013 | 0.002 | 0.006 | | |
| Pt | 0.015 | 0.026 | 0.074 | 0.098 | 0.04 | 0.005 |
| | 0.020 | 0.054 | 0.018 | 0.016 | | |

与前人结果相比,本实验方法检出限与文献[3]的报道值相近似,但文献[3]中试剂提纯手续较为繁琐,而显著低于文献[4,6]的报道值。低于地球化学要求检出限一个数量级,方法检出限可满足各类地质样品测试要求。

2.5 标准物质和实际样品分析及方法精密度

按分析流程,对铂族元素地球化学成分分析标准物质GBW 07288(冲洪积成因粉砂质土壤)进行分析,由表4可见,其测试结果与标准值基本吻合。

称取5份铂族元素地球化学成分分析标准物质GBW 07290(富镁超基性橄榄岩),进行精密度试验,表4结果可见,方法精密度(RSD)为7.49%~16.6%。

按分析流程,对煌斑岩实际样品进行分析,测定结果见表5。

从表4和表5可看出,煌斑岩样品分析结果的精密度与不同地质成分标准物质分析结果的精密度相近,两个标样的分析结果与标准值相吻合,证明本法可满足煌斑岩样品的铂族元素测试要求。

表4 标样分析及方法精密度

Table 4 Analytical results of PGEs in standard samples and precision tests of the method

| 元素 | GBW 07288 | | GBW 07290 | | $w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$ | | RSD/% |
|----|------------------|-------|----------------|----------------------------|---------------------------------------|-------|-------|
| | 标准值 ^① | 测定值 | 标准值 | 本法分次测定值 | 平均值 | | |
| Ru | (0.02) | 0.028 | 14.8 ± 2.7 | 14.21, 14.41, 14.67, 14.81 | 10.47 | 12.08 | 12.38 |
| Rh | (0.017) | 0.018 | 1.3 ± 0.3 | 1.42, 1.30, 1.40, 1.46 | 1.22 | 1.36 | 7.49 |
| Pd | 0.26 | 0.23 | 4.6 ± 0.6 | 4.91, 3.77, 3.73, 3.89 | 3.13 | 3.89 | 16.6 |
| Os | (0.05) | 0.087 | 9.6 ± 2.0 | 8.12, 7.12, 7.78, 8.14 | 9.43 | 8.12 | 10.34 |
| Ir | (0.04) | 0.08 | 4.3 ± 0.5 | 5.85, 5.49, 5.90, 6.16 | 4.72 | 5.62 | 9.96 |
| Pt | 0.26 | 0.33 | 6.4 ± 0.9 | 7.25, 7.17, 7.12, 7.44 | 6.02 | 7.00 | 8.01 |

①()内数据为参考值。

表5 烜斑岩实际样品测定

Table 5 Analytical results of PGEs in practical lamprophyre sample

| 元素 | $w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$ | | | | | | RSD/% |
|----|---------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| | 本法分次测定值 | | | 平均值 | | | |
| Ru | 0.25 | 0.23 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.22 | 10.45 |
| Rh | 0.20 | 0.19 | 0.18 | 0.20 | 0.18 | 0.19 | 5.26 |
| Pd | 0.94 | 1.15 | 1.33 | 1.29 | 1.02 | 1.15 | 14.6 |
| Os | 0.26 | 0.27 | 0.26 | 0.25 | 0.29 | 0.27 | 5.9 |
| Ir | 0.21 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | 0.19 | 0.20 | 5.0 |
| Pt | 1.10 | 1.18 | 1.05 | 1.60 | 1.16 | 1.22 | 18 |

3 结语

针对不同的地质样品,在镍锍试金配方中适量加入铁粉,获得的锍扣直接加水浸泡粉化后加盐酸分解,省去以往方法中对锍扣的机械破碎环节,避免了锍扣破碎时所造成的铂族元素损失和样品的交叉污染。盐酸分解锍扣结束后直接趁热抽滤,减去碲共沉淀带来的必要麻烦,进一步简化了分析流程,降低了空白。通过大量样品的测试表明,改善后的方法不仅流程简单,而且检出限也得到显著改善,为大多数地质样品中痕量铂族元素的准确测定提供了便捷可靠手段。采用该方法,可以满足大多数地质样品中的铂族元素测定要求,方法更加简便快速。

致谢 实验中得到了中国科学院广州地球化学研究所孙亚莉研究员的热情指导和帮助,特表谢忱!

4 参考文献

- [1] 蔡树型,黄超.贵金属分析[M].北京:冶金工业出版社,1984:108~113.
- [2] 李冰,史世云,周肇茹,吕彩芬,何红蓼.锍镍试金—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 I. 分析流程的简化[J]. 岩矿测试,2001,

20(3):191~194.

- [3] 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,张勤,支辛辛,李冰.锍镍试金—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 II. 分析流程空白的降低[J]. 岩矿测试,2002,21(1):7~10.
- [4] 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):267~271.
- [5] 任静,屈文俊,刘华,杜安道.铂族元素稀释剂溶液的制备及标定[J].岩矿测试,2007,26(5):351~355.
- [6] 孙亚莉,管希云,杜安道.锍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.
- [7] 石贵勇,孙晓明,屈文俊,薛婷,张美,熊德信,王生伟.锍镍试金富集—等离子体质谱法测定西太平洋富钴结壳中的铂族元素[J].岩矿测试,2007,26(2):113~116.
- [8] Qi Liang, Zhou Mei-Fu, Wang Christina Yan. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS[J]. J Anal At Spectrom, 2004, 19: 1335~1339.
- [9] McLaren J W D Beauchemin, Berman S S. Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments[J]. Anal Chem, 1987, 59: 610~613.
- [10] Ddte A R, Davis A E, Cheung Y Y. The potential of fire assay and inductively coupled plasma source mass spectrometry for the determination of platinum group elements in geological materials[J]. Analyst, 1987, 112(9): 1217~1222.
- [11] Kiwamu O, Gen S, Yoshiyuki T. Quantitative determination of gold and platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire assay and tellurium co-precipitation with inductively coupled plasma mass spectrometry(ICPMS)[J]. Chem Geol, 1999, 157: 189~197.
- [12] Jackson S E, Fryer B J, Gosse W, Healey D C, Longerich H P, Strong D F. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICPMS) with nickel sulphide fire assay collection and tellurium coprecipitation[J]. Chem Geol, 1990, 83(1/2): 119~132.
- [13] Paukert T, Rubeska I. Effect 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(1): 125~136.
- [14] Denoyer E, Ediger R, Hager J. The determination of precious metals in geological samples by ICP-mass spectrometry[J]. Atom Spectrosc, 1987, 10: 97~103.
- [15] 王小如.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005:210.