

论文分类号： O652.6

单位代码： 10183

密 级： 内部

研究生学号： 4990103

吉 林 大 学

硕 士 学 位 论 文

峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态分析

Analysis of Platinum Group Elements (PGE)

Occurrence States in EMEI Basalt

作者姓名： 来 雅 文

专 业： 分析化学

导师姓名： 甘 树 才

导师职称： 教 授

论文起止年月： 2000 年 5 月 至 2002 年 5 月

目 录

提要	1
前言	2
一、概述	2
二、研究现状	8
三、本文研究的目的和内容	11
第一章 离子交换树脂富集 Au、Pt、Pd 预处理技术	13
1.1 主要试剂	13
1.2 树脂交换原理	13
1.3 实验方法	14
1.3.1 Au、Pt、Pd 标准溶液的配制	14
1.3.2 Au、Pt、Pd 工作液的配制	14
1.3.3 树脂预处理	14
1.3.4 装柱	14
1.3.5 树脂交换实验	15
1.4 结果与讨论	15
1.4.1 溶液酸度的选择	15
1.4.2 溶液流出速度的选择	16
1.4.3 标准回收实验	17
1.4.4 共存离子的影响	18
第二章 ICP-MS 技术	20
2.1 工作原理	20
2.2 工作参数及同位素选择	22
2.3 干扰及其校正	22
2.3.1 质谱干扰及其校正	22
2.3.2 非质谱干扰及其校正	23
2.4 方法检出限的测定和精密度统计	23
2.5 样品分析	24
第三章 峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态分析	26
3.1 峨嵋玄武岩铂族元素矿物组成	26
3.2 Pt、Pd 赋存状态分析工艺流程	29
3.2.1 实验试剂	29
3.2.2 单矿物浸取实验	29

3.2.3 Pt、Pd 赋存状态分析工艺流程图.....	30
3.3 查定峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态.....	31
3.4 结果与讨论	32
结论	33
参考文献.....	34
致谢.....	38
中文摘要	
英文摘要	

前 言

一、概述

1、 峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态分析的意义

元素在自然界具有量和质两种不同的属性，量的属性表现为元素的含量多少，通常称为元素的丰度^[1]。而质的属性则表现为其存在状态的不同。在全球范围内，以评价分散晕异常为手段的化探方法，是寻找金属矿床的重要技术途径并取得了可观的经济效益。但是该方法存在的主要问题在于所有的化探方法都是以元素丰度的高低和异常规模的大小为判据，而未反映出元素存在状态的不同。元素不同质的异常，其重要性在于它指示矿化或非矿化异常的差异（找矿异常是指化探样品中反映成矿元素以可利用的矿石矿物相存在的异常，否则称为非找矿异常）。然而迄今为止国内外的化探找矿工作中，不区分质的差异而皆以元素丰度异常为判据。这必将导致大量工作与资金的误导和误投。峨嵋玄武岩中存在大规模的铂族元素地球化学异常，对其进行赋存状态研究尤为必要，藉以判断该异常的有效性，具有重要的理论和实际的意义。

相态分析是化学物相分析和元素状态分析两者的简称^[2]。化学物相分析又称合理分析或成分分析。在研究实际地质样品时，有物理和化学两种方法，前者主要依据各种元素和化合物的物理性质进行鉴定区别，而后者主要是依据各种元素和化合物的化学性质的差异，采用选择性溶解分解的方法来研究各种相态的组成及其含量。元素状态分析也称之为赋存状态分析。

通常矿石是由多种矿物组成的,对某一(些)元素来说,可以在多种矿物中存在。赋存状态分析就是要查清它们以什么形式存在于这些矿物中,其含量多少,并计算出分配率。在各种地质物料研究对象中,由于元素存在形式的复杂性,用相态分析就更为全面,更合理^[3],更能提高化探找矿的有效性。

铂族元素在地壳中的丰度很低,Au 为 0.9×10^{-9} 、Pt 为 0.42×10^{-9} 、Pd 为 0.35×10^{-9} 、Os 为 0.75×10^{-9} 、Ir 为 0.02×10^{-9} 、Ru 为 0.035×10^{-9} 、Rh 为 0.04×10^{-9} 。基性-超基性岩类可以看作铂族元素的成矿母岩,然而铂族元素在这些岩石中的含量极微,那么如此微量的铂族元素在岩石中究竟以何种形式存在呢?这也正是我们所关心的问题。

铂族元素在自然界中主要以自然金属、金属互化物、半金

属互化物、硫化物和硫砷化物等形式存在,同时还以类质同象的形式进入其他矿物晶格或以离子吸附态的形式存在。在已查明的含铂族元素的矿床或矿化区中,铂族元素一般都具有两种赋存状态:一是呈矿物相,二是呈类质同象状态分散在硫化物、氧化物及其它矿物内,但矿物相是主要赋存状态。铂族矿物包括自然元素及金属互化物、化合物及含铂族元素矿物三大类型,其中化合物矿物占目前所知铂族矿物总数的三分之二以上,自然元素及金属互化物矿物不到三分之一。

川—滇—黔 Pt、Pd 地球化学巨省位于扬子地台西南缘,区域的南端为扬子地台和华南褶皱系的碰撞带,即盘江造山带,并形成右江盆地。区域北部为北西向的对接变形带,亦即水城-紫云断裂带,区域西端为南北向的纵深大断裂,区内大型多层次席状逆冲-推覆构造、高角度网格状断裂系统均较发育。区内的构造演化主要涉及扬子陆块的形成和印支-燕山碰撞造山两个阶段,受印支-燕山运动影响,区内广泛发育一系列强烈的褶皱及断裂构造变形,岩浆活动主要以二叠纪的大陆溢流相拉斑玄武岩为主,习称“峨嵋山玄武岩”^[4-6]。峨嵋山玄武岩在云南省西北部最厚,分布范围遍及云、贵、川三省接壤地带大约 $(30 \sim 50) \times 10^4$ (km)^[5]。区内 Pt 平均 1.39×10^{-9} , Pd 1.12×10^{-9} , 区域浓集比率 Pt 3.32, Pd 为 3.04,有明显的区域富集。尤其是南部川滇黔毗邻地区,Pt 和 Pd 富集度更高。平均 Pt 1.82×10^{-9} , Pd 1.48×10^{-9} , 区域浓集比率分别为 4.3 和 4.0^[7]。统计表明,这是我国已经发现的含铂矿床和铂族矿床最集中、数量最多的地区。

川—滇—黔 Pt、Pd 地球化学巨省的显著特征之一就是峨嵋

山玄武岩大面积分布，并且高背景值区与峨嵋山玄武岩分布区具有很好的吻合性。该区域的 Pt、Pd 地球化学巨省可以看成是一种地球原始组成物质不均一性在现代地质环境中的表现形式，Pt、Pd 的高背景值说明该地区地壳的原始组成物质是 Pt、Pd 富集的地球化学块体。近年的研究表明，地球原始组成物质不均一性应看成是矿化集中区和超大型矿床形成的化学基础，而后期不同形式的构造和化学作用仅为其提供了一种过程机制^[8、9]。因此深入研究峨嵋山玄武岩铂族元素丰度异常的成因及峨嵋山玄武岩与已探明的铂族元素矿床间的关系具有十分重要的意义。

通过相态分析，我们可以确定在此区域内，同一待测元素组成的不同物相在地质样品中的含量，查明每个元素在地质样

品中的赋存状态及其定量分配。从而确定铂族元素究竟是以独立矿物状态、以类质同象状态、吸附状态存在，还是呈显微和超显微的包裹体状态。以此对该区地球化学异常进行评价。

2、 铂族元素的物理、化学性质

铂族元素包括铂、钯、铑、钇、铱和铱，属周期表第 族的两个三元素组合，具有重要的工业用途和经济价值，其物理化学常数见表 1-1。其最大用处是用来制造自动发射控制系统和电子元件，其它方面的应用是在化学和石油工业、汽车制造业和珠宝业中，以及作为贵金属储备等^[7、10]。据统计，自 20 世纪 80 年代以来，铂族金属的消费量以平均年递增 3% 左右的幅度上升。现今全世界铂族元素的年消耗量约 235t。伴随科学技术的发展，先进的自动发射标准装置需大量铂族元素作为催化转化剂，较长时期内，预计电能生产、燃料电池的广泛使用也对其需求产生很大冲击，其需求量还会大幅度上升。工业化国家都把铂族金属作为重要的战略物资。

表 1-1 贵金属的物理化学常数

元素	Ru	Rh	Ag	Pd	Os	Ir	Pt	Au
原子序数	44	45	46	47	76	77	78	79
原子质量	101.1	102.9	106.4	107.9	190.2	192.2	195.1	197.0

原子结构	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$	$5d^7 6s^1$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$
未成对电子数	4	3	0	1	4	3	2	1
原子半径/nm	0.125	0.125	0.128	0.134	0.126	0.127	0.130	0.134
密度(g/cm ³)	12.3	12.4	11.4	10.5	22.48	22.42	21.45	19.3
熔点/	2250	1966	1552	960.8	3000	2443	1763	1063

目前铂族元素的产品供应，主要来自南非和俄罗斯，如南非的布什维尔德麦林斯基层、俄罗斯的诺里尔斯克等。南非拥有世界 80% 以上的铂族资源，俄罗斯占 17%，其余的 3% 左右分布在美国、加拿大、哥伦比亚等国。我国的铂族矿储量居世界第六位，主要为硫化铜镍矿等的伴生铂族矿床，总储量不及世界总资源的 0.5%。

3、 铂族元素矿物种类

铂族元素的地球化学亲合性在地球深部（地幔或地核）呈强的亲铁性，而在地壳岩浆体中由于铁氧化主要显示亲硫性。在自然界的成矿作用中，铂族元素比铁具有更强的亲硫性。铂族元素的矿物主要分为四类：自然金属类：自然钯、自然铂、自然铱和自然铑等；金属互化物类：钯铂矿、铑铱矿、钨铑铱矿等，另外，铂族元素还可与 Fe、Ni、Cu、Au、Ag、Pb、Zn 及 Sn 等形成金属互化物，如粗铂矿、镍铂矿、钯金矿—钯银金矿、钯铜金矿、铅钯矿、锡钯矿等；半金属互化物：Pt、Pb、Os、Ir 等与 Bi（铋）、Te（碲）、Se（硒）、Sb（锑）等形成半金属互化物；硫、砷及砷硫化物：该类矿物种类繁多，也是铂族元素矿物的主要形式^[11]。

铂族元素的矿物主要分布在与超基性岩—基性岩相伴生的铜镍、铬铁、钼、钛铁等的矿床中，少数见于单铂型矿床及与铬或钛矿化有关的砂矿床中^[12]。据不完全统计，铜镍硫化矿床中铂族元素矿物种类最多，各类矿物都有出现，所赋存的铂族元素主要为 Pt 和 Pd，并且以 As、Sb、Te 的化合物的矿物类型

为特征；铜硫化物及单铂型矿床中铂族元素矿物的种类和数量仅次于铜镍硫化矿床，但以 Pt、Pd 的硫化物矿物居多；铬铁矿床的原生矿及砂矿床中所见的铂族元素矿物种类比较单一，主要为自然元素及金属互化物和硫及硫砷化物两大类、主要铂族元素为 Os、Ru 和 Pt。

铂族元素的主要工业矿物是粗铂矿、铱铂矿、钯铂矿、钯铂矿、铱钨矿、砷铂矿及硫铂矿等^[13]。

各类铂族元素矿床中的矿物类型见表 1-2，与铂族相结合的元素除表 1-3 所列外，还有 Hg、In、Sn、Pb 等，但结合能力很弱^[14]。

表 1-2 各类铂族元素矿床中的主要矿物种类

矿床或矿化类型	主 金 属 矿 物			铂 族 矿 物	
	类 别	阳离子	阴离子	类 别	阴离子
含铂 铬铁矿型	铬铁矿	Cr、Fe Mg、 Al	O	铂族金属互化物	
				铂族硫化物、 硫砷化物	S、As
含铂钨 钛磁铁矿型	钨钛磁铁矿	Fe、Ti	O	铂族砷化物、 铂族砷锑化物	As、Sb
铜镍 铂矿型	磁黄铁矿、 镍黄铁矿、 黄铜矿	Fe、 Ni、Cu	S	铂族砷化物、 碲、铋、锑化物	As、Sb Te、Bi
单铂型				铂族金属互化物	
				铂族的硫化物、 砷化物、锑化物、 碲铋化物	S、As、 Sb、Te、 Bi
硫化铜 型	黄铁矿、 黄铜矿	Fe、Cu	S	铂族砷化物、 碲、铋、锑化物	S、As、 Sb、Te、 Bi

表 1-3 组成铂族元素矿物的主要元素种类

PGE	与 铂 族 元 素 相 结 合 的 化 学 元 素																		
	族									族			族			族			
	Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Cu	Ag	Au	As	Sb	Bi	O	S	Se	Te
Pt	**	*	*	*	**	**	*	**	**	**	*	*	**	**	*		**		**
Pd			*	*	*	**	*	*	**	*	*	**	**	**	**	*	**	*	**
Ir	**		*	**	*	*	**	**	**	*		*	*				**		
Rh	*	*	*	*	**	*	*	*	**		*	*	*				*		
Os	*		*	**	*	*	**	**	*	*		*	*				*		
Ru	*		*	**	*	*	**	**	*				*				**		

注：** — 主要；* — 少量

二、研究现状

1、贵金属物料分析的分离与富集技术

贵金属物料分析是贵金属资源开发和利用的重要组成部分。贵金属物料是指 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ag、Au 的各类矿石、矿物、选冶中间产物，富集物以及各种回收再生的边角废料、废渣、废液等。分析的目的是准确、快速地测定其贵金属含量。这些物料成分复杂，故对分析方法提出了严格要求，以满足灵敏度、准确度、精密度和选择性需要^[15]。为了改善贵金属物料分析的灵敏度和选择性，往往需经分离与富集，因此一些成熟的分离与富集方法，至今仍应用于实际分析之中。

1.1 火试金法

常用的火试金法有铅试金法、硫化镍试金法、铜试金法、锡试金法、铈试金-锑试金法^[16-19]。以氧化铅为捕集剂的铅试金法，可将试样中的 8 种贵金属元素全部定量地富集于所得的铅扣中，大量的共存元素虽被分离除去，但是贵金属并未得到有效的富集，只有灰吹除去 Pb，使贵金属富集于合粒中，才能达到富集的目的。但实际上，灰吹后贵金属元素含量均会不同程度损失。且铅试金本身还存在铅蒸气的污染；在锡试金中，锡可以与铂族元素生成金属互化物，捕集效果较好，但在熔炼过程中，铜也同锡形成合金，且不溶于浓 HCl，故对铂族元素的分析带来干扰。而且其熔炼过程也较为繁琐；铈试金可实现铂族元素的分离富集，但若矿样中含有较多铁，则需经三氯化铁处理，此时铂族元素的损失率将增大^[20-22]；同样在锑试金法中，尽管已用于某些矿样中铂族元素的分离富集，获得了良好的结果，但是由于锑试金法同时能捕集 Cu、Co、Ni、Bi 和 Pb 等元素，因而只适用于某些组成较简单的样品。

1.2 溶剂萃取法^[23-26]

除银外的贵金属元素萃取分离的有效介质是 HCl。在适宜条件下，贵金属常呈不同价态的氯络合物，即 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{AuCl}_4]^{-}$ 等。

贵金属离子与一些简单配位体（如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SnCl_3^- 、 SCN^- 、 NH_3 、吡啶等）形成的络合物，能被一些含氧原子的有机溶剂（如醇、醚、酯、酮等）萃取。最早用于铂族元素的萃取剂是磷酸三丁酯（TBP），但该萃取剂选择性很差。铂族金

属的萃取主要是用于分离测定，但是很难找到合适的萃取剂。例如：TBP 是一种较好的试剂，但它有严重的水解倾向，水解后形成的磷酸二丁酯可使分离复杂化。开发寻找新的有效萃取剂一直是溶剂萃取法面临的主要问题。

1.3 化学共沉淀法

采用无机的或有机的捕集剂共沉淀或沉淀痕量贵金属，与大量基体分离，这是富集与分离贵金属的一种重要方法。为了使痕量贵金属共沉淀，往往利用活性表面积大的无定形沉淀——氢氧化物^[27]、硫化物等。无机捕集剂通常有： HgS 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 CuS 、 Na_2S 、 PbS 、 S 、 Te 、 Se 、 MnO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MoBr_2 等。因为铂族元素的硫化物溶解度相当小，用盐酸氧化酸浸贵贱金属的混合硫化物时，只有贱金属溶解而使贵、贱金属分离，但在很多情况下因存在干扰现象而限制了其应用。如：盐酸介质中，用 Na_2S 共沉淀铂族元素时，铜产生干扰现象，等等。

有机捕集剂种类很多，如：对-二甲氨基苯叉罗丹宁、罗丹宁-2，4-二硝基苯胺、三聚苯胺-二苯胺、双硫脲、硫酰胺-二苯胺、-二苯代乙二胺，等等。

然而沉淀分离法的典型缺陷在于繁杂冗长，回收率不高，因此实际应用不多。

1.4 离子浮选法

离子浮选法是利用加入与待测贵金属离子生成疏水性缔合物并附着在气泡上浮的方法。影响离子浮选效率的主要因素为待测离子的电荷、络合性质、溶液 pH 值、表面活性剂的性质等。浮选物是化学计量的，若过量加入，则产生大体积的泡沫，影响富集因子，操作不便。季铵盐是贵金属常用的离子浮选捕集剂，但其形成的泡沫的稳定性过大，导致表面活性剂被束缚于泡沫中，降低了浮选效率。有关离子浮选法在贵金属富集中的应用还相对较少，有待于进一步深入研究。

1.5 蒸馏法

此方法是贵金属分析中分离 Ru、Os 的一种特殊手段。一般是在分离与富集其它贵金属之前采用，应用较为局限。

1.6 离子交换法

50 年代就有人开始用离子交换法分离铂族元素，通过控制溶液中 Cl^- 浓度和酸度，将铂族金属离子转化为络阴离子，而贱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得到分离^[28、29]。铂族金属的氯络阴离子与季铵型阴离

子交换树脂的亲合性很强，洗脱困难，可将树脂灰化，王水提取，而达到分析目的。若将体系通过强酸型阳离子交换树脂，则贱金属的阳离子被树脂吸附，而铂族元素留在流出液中，从而可达到分离富集^[30-33]。

螯合树脂是近年来出现的一种新型离子交换剂，它能选择性地从溶液中吸附铂族金属离子。目前已有多种螯合树脂应用于铂族元素的分离富集过程中了^[34-41]。由于螯合树脂选择性强，易洗脱等因素，应用较为广泛。

另外还有用巯基棉^[42]，泡沫塑料^[43、44]来分离富集铂族元素。

2、贵金属分析的测试技术

目前测定铂族元素的仪器分析方法主要有分光光度法、原子吸收光度法、等离子体发射光谱法、等离子体原子荧光光谱法、电化学分析法、化学计量学方法、等离子体质谱法等。

2.1 分光光度法

分光光度法是目前测定贵金属的重要方法之一^[45]。近年来，人们合成了许多新显色剂和提出了新的测定方法。如：4，4-双（二甲胺基）硫代二苯甲酮（TMK）和 4，4-双（二乙胺基）硫代二苯甲酮（TEDTA）是测定 Au、Pt、Pd、Ag 的重要显色剂。灵敏度较高，选择性较好，但由于对试剂、溶剂的纯度要求高；介质的酸度，反应的温度范围窄，使其应用受到限制。

2.2 原子吸收光度法（FAAS 和 GFAAS）

原子吸收光度法测定贵金属具有灵敏、快速、准确、适应性宽、干扰少等优点，已广泛地应用^[33、46]。FAAS 近年来采用一些新的雾化技术，使待测贵金属的灵敏度有进一步的提高。GFAAS 测定灵敏度高于 FAAS，它采用平台原子化技术测定 Pt、Pd，灵敏度可提高 2~3 倍。

2.3 原子发射光谱法（AES）

发射光谱法测定各种物料中贵金属时，常需化学手段预先进行必要的分离、富集。近年来，人们对激发源进行了许多重要的研究和改进，并迅速有效地应用于贵金属分析^[47、48]。如：ICP-AES 具有检出限低、精密度高、基体效应小、覆盖元素多、测量范围宽等优点，已应用于贵金属测定。

2.4 电化学分析法

电化学分析历史悠久，十八世纪就出现了电解及库仑法。

其中库仑法是以法拉第定律为定量基础的一种电分析方法，如恒电流库仑法、恒电位库仑法。近年来，离子选择性电极、化学修饰电极、极谱吸附催化波^[49]、伏安法等电化学分析法在贵金属分析中发挥了重要作用。

2.5 化学计量学

化学计量学是七十年代才发展起来的新兴化学分支学科。它在贵金属分析中已逐渐发挥作用。应用偏最小二乘法建立模型并进行预测，可使多元素相互干扰的测定同时进行^[50]。

2.6 等离子体质谱法 (ICP-MS)

等离子体质谱法是一种新的元素及同位素分析技术^[51-53]。是八十年代发展起来的一种很有发展前景的痕量分析方法。

等离子体质谱法是通过测定样品离子的质量和强度的测定来进行成分和结构分析的一种分析方法。被分析的样品首先要离子化，然后把离子按荷质比分开，分析按荷质比排列得到的谱图，即可实现对样品和结构的测定。

等离子体质谱法具有如下特点：

应用范围广：质谱仪种类很多，应用范围很广。它既可以同位素分析，又可进行化学分析。在化学分析中，既可做无机成分分析，又可做有机成分分析；被分析的样品既可是气体和液体，又可是固体。

灵敏度高，样品用量小。

分析速度快，可实现多组分同时检测。

检出限低，质谱图简单，谱线干扰少，基体效应小，分析可靠性最好。

但是，与其他仪器相比，等离子体质谱仪结构复杂，价格较贵。

根据上述特点，等离子体质谱法在地质样品分析中具有其他方法无法比拟的优越性，很有潜力，已成为铂族元素测定的有力工具。

三、本文研究的内容

1、建立 Pt、Pd 和伴生元素 Au 的定量分析方法

首先对 ICP-MS 仪器测试条件进行优化，然后采用离子交换分离富集技术，进行铂族元素定量分析。

2、峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态分析

首先根据光薄片确定该区内岩石的矿物组成，建立铂族元素赋存状态分析的工艺流程，再进一步查定峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态。

第一章 离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au 预处理技术

1.1 主要试剂

C-410 哌啶树脂粒度 60 目,是由核工业总公司北京化工冶金研究院研制合成的一种含氮的强碱性阴离子交换树脂,在酸性介质中具有较好的吸附性能;

DT-1016 型阴离子交换树脂 为核工业总公司北京化工冶金研究院最新研制,粒度 80 目;

1mg/mL Pt、Pd、Au 标准溶液;

由于超痕量分析过程中试剂纯度及空白控制至关重要,故常规试剂 HCl、HNO₃、HF 均为优级纯;

蒸馏水为石英蒸馏器二次蒸馏。

1.2 树脂交换原理

阴离子交换树脂的活性基团是碱性基团,如季胺基[-N(CH₃)₃]、伯胺基(-NH₂)、仲胺基[-NH(CH₃)]、叔胺基[-N(CH₃)₂]等,它们水化后,分别形成可以离解 OH⁻离子的基团:-N(CH₃)₃OH、-NH₃OH、-NH₂CH₃OH、-NH(CH₃)₂OH。这些基团都具有碱性,都含有可离解的 OH⁻离子,能与溶液中的阴离子进行交换。C-410 型阴离子交换树脂和 DT-1016 型阴离子交换树脂均属于强碱性阴离子交换树脂树脂上的-OH⁻离子可被-Cl⁻代替,-Cl⁻型比-OH⁻型更稳定。这些树脂对酸、碱、氧化剂、某些有机溶剂都比较稳定。可与溶液中强酸根、弱酸根、络阴离子等所有阴离子发生交换反应,在酸性、中性和碱性溶液中都能进行交换。

在离子交换过程中,树脂内活性基团上可离解的离子和外部溶液中的离子发生了交换反应。由于树脂相中固定离子的排斥作用,所以,阳离子交换树脂只能交换阳离子,而不能交换阴离子;同样,阴离子交换树脂只能交换阴离子,而不能交换阳离子。

各种离子交换树脂相当于各种酸和碱,如果用 R 代表树脂骨架,强碱型树脂的典型反应可概括如下,其中强碱树脂相当于季胺,则:



Pt、Pd、Au 在盐酸介质中能形成 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 等氯络阴离子，当有过剩的氯离子存在时，这些络阴离子在溶液中是稳定存在的。而 C-410 树脂和 DT-1016 树脂均为阴离子交换树脂，所以能够很好地与铂族氯络阴离子交换，进行铂族元素的富集。铂族元素的氯络阴离子与 C-410 树脂、DT-1016 树脂的亲合力很强，极易吸附。通过采用树脂灰化，王水溶解，将富集在树脂上的铂族金属转入溶液，再用 ICP-MS 测定，此方法可成功应用于地质样品中痕量 Pt、Pd、Au 的测定。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

金标准溶液 称取 1.0000g 光谱纯金，置于 50mL 烧杯中，加入新配制的王水 20mL。放在沸水浴上溶解并蒸发至小体积，移入 1000mL 容量瓶中加氯化钾 2g，王水 200mL，用水稀释至 1000mL、摇匀。此溶液中金的浓度为 1mg/mL。

钯标准溶液 称取 0.1000g 光谱纯钯，置于 100mL 烧杯中，用王水溶解后加入 0.2g 氯化钠，在水浴上蒸干。用 8mol/L 盐酸赶走硝酸 3 次。加入浓盐酸 10mL，待盐类溶解后移溶液入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液中钯的浓度为 1mg/mL。

铂标准溶液 配制与浓度皆于钯相同。

1.3.2 工作液的配制

分别取 Pt、Pd、Au 标准溶液 10 mL 于 3 个 100mL 容量瓶中，用 10% 的 HCl 溶液稀释至 100mL，摇匀后继续分取 10 mL 试液于 100mL 容量瓶中，再用 10% 的 HCl 溶液稀释至 100mL，摇匀后继续再分取 10 mL 试液于 100mL 容量瓶中，用二次蒸馏水稀释至刻度，摇匀。则工作液中 Pt、Pd、Au 的浓度分别为 100 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3.3 树脂预处理

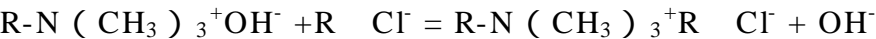
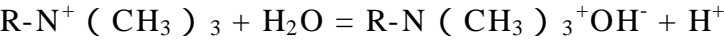
将干树脂置于干净的烧杯中，用去离子水浸泡 24h，使其充分溶胀，多次漂洗除去粉末及杂质。然后用 5% NaOH 溶液浸泡 4~5h，再用去离子水冲洗数次至中性，弃去溶液。后再用 4mol/L HCl 溶液浸泡 5h 以上转型后，再用去离子水洗至中性，水浸泡备用。

1.3.4 装柱

将处理过的两种树脂分别装入高 90mm，内径 =5.5mm 的树脂柱中，干树脂质量 0.50g。

1.3.5 树脂交换实验

将试液按实验确定的酸度、流速上树脂柱，进行交换实验。阴离子交换树脂首先起水合作用，再与阴离子进行交换。



将干燥后的树脂置于高温箱式电阻炉中，分别在温度升至 250 和 450 时，打开高温炉门，待烟冒尽后，升温至 650，恒温 2h，灰化完全后取出冷却。王水加热溶解，控制溶液酸度在 2~5%条件下，于 ICP-MS 仪上按所设参数进行测定。

1.4 结果与讨论

1.4.1 溶液酸度的选择

离子交换树脂是聚电解质，其官能团释出 H⁺或 OH⁻能力不同，因而不同的树脂有不同的酸碱度。只有标准溶液的酸碱度与树脂的酸碱度吻合，才能达到最佳的吸附效果。为了确定 C-410 树脂和 DT-1016 树脂的最佳吸附酸度，分别配制酸度为 0.025mol/L、0.50 mol/L、0.75 mol/L、1.0 mol/L、1.5 mol/L、1.75 mol/L 的标准溶液。当树脂被相应酸度的 HCl 溶液饱和之后，再分别加入相同酸度的标液进行离子交换，洗涤完毕后，将流出液浓缩定容于 10mL 容量瓶中，确保酸度控制在 2~5%，于 ICP-MS 仪器上测定，测定结果如图 1-1、1-2。

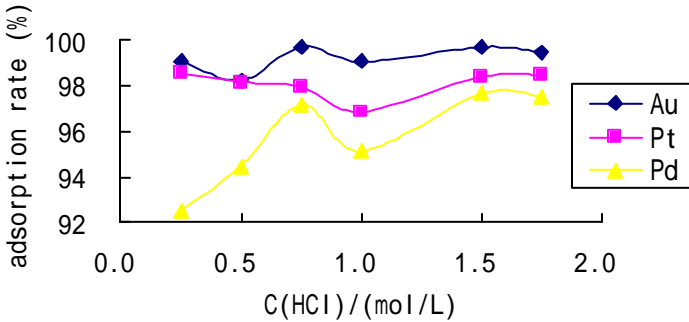


图 1-1 盐酸浓度对 C-410 树脂吸附率的影响

Fig.1-1 The effect of HCl concentration on the adsorption

由图 1-1 中曲线可见，C-410 离子交换树脂对于 Au、Pt、

Pd

的吸附率,在酸度为 1.5 mol/L 时同时达到最大值。由此选择最佳溶液酸度为 1.5mol/L。

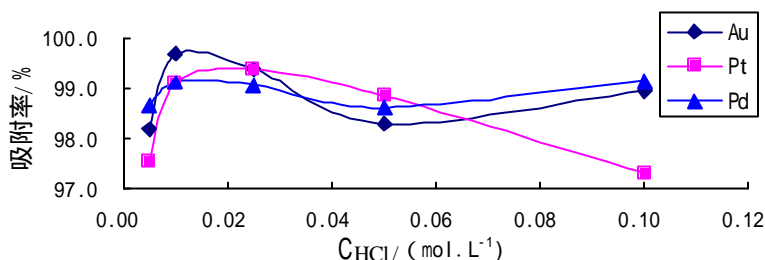


图 1-2 盐酸浓度对 DT-1016 树脂吸附率的影响

Fig.1-2 The effect of HCl concentration on the adsorption

由图 1-2 中曲线可见,酸度为 0.01~0.05mol/L 时,Pt、Pd 和 Au 基本上被 DT-1016 树脂定量吸附,故选择最佳溶液酸度为 0.025 mol/L。

1.4.2 溶液流出速度的选择

溶液准备好之后,便可进行离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au 的操作。其中控制流出速度是十分重要的。流速的选择应满足交换的质量要求,一般应选择质量保证下的最大流速。故在样品测试前要首先确定 C-410 树脂和 DT-1016 树脂吸附 Pt、Pd、Au 的最佳流速。本实验选取系列流出速度分别为 0.025 mL/min、0.5mL/min、1.0 mL/min、1.5 mL/min、2.0 mL/min、2.5 mL/min,进行流出速度选择实验,实验结果如图 1-3、1-4。

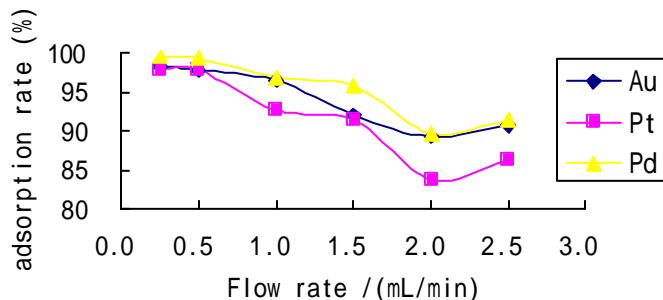


图 1-3 溶液流出速度对 C-410 树脂吸附率的影响

Fig.1-3 The effect of flow rate on the adsorption

由图 1-3 曲线可看出,C-410 阴离子交换树脂分离富集 Pt、

Pd、Au 时，溶液的最佳流出速度为 0.5mL/min。

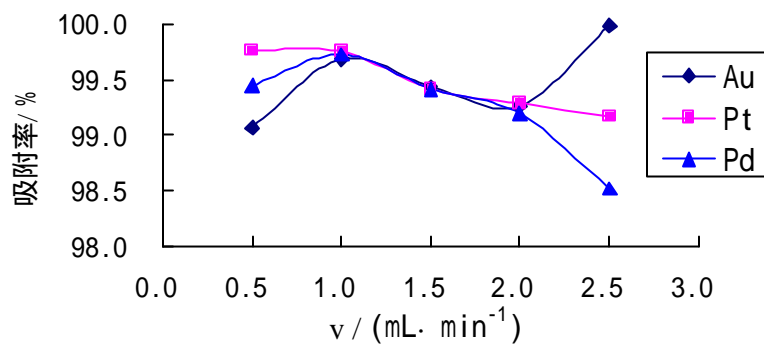


图 1-4 溶液流出速度对 DT-1016 树脂吸附率的影响

Fig.1-4 The effect of flow rate on the adsorption

由图 1-4 可看出，DT-1016 阴离子交换树脂分离富集 Pt、Pd、Au 时，随着流出速度增大，吸附率呈下降趋势，实验选择最佳流出速度为 0.5-1.0mL/min。

1.4.3 标准回收实验

准确分取 10ng/mL Pt、Pd、Au 的工作溶液 1.00 mL 于 25 mL 比色管中，余同实验方法进行吸附率测定实验，结果汇于表 1-1、1-2。实验结果表明：Pt、Pd、Au 的吸附率均大于 90%。其中 C-410 阴离子交换树脂标准回收结果汇于表 1，吸附率在 90% 以上；DT-1016 阴离子交换树脂标准回收结果汇于表 2，吸附率在 97.9% 以上。

表 1-1 C-410 阴离子交换树脂吸附率实验
Tab.1-1 Adsorption rate of Au、Pt、Pd (ng/mL)

序号	加入量			吸附量			残液含量			吸附率(%)		
	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au
1	10.0	10.0	10.0	10.5	9.57	9.11	0.34	0.01	2.05	100.0	95.7	91.1
2	10.0	10.0	10.0	10.4	9.12	9.89	0.42	0.46	1.04	100.0	91.2	98.9
3	10.0	10.0	10.0	9.33	8.67	8.07	0.19	0.19	2.99	93.3	86.7	80.7

表 1- 2 DT-1016 阴离子交换树脂吸附率实验

Tab.1-2 Adsorption rate of Au、Pt、Pd (ng/mL)

序 号	加 入 量			吸 附 量			残 液 含 量			吸 附 率 (%)		
	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au
1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.28	0.21	0.29	100.0	100.0	100.0
2	10.0	10.0	10.0	9.82	9.98	9.96	1.73	0.05	0.66	98.2	99.8	99.6
3	10.0	10.0	10.0	9.94	10.0	10.0	1.35	0.09	0.40	99.4	100.0	100.0
4	10.0	10.0	10.0	9.79	9.97	10.0	2.18	0.20	0.67	97.9	99.7	100.0

1.4.4 共存离子的影响

在含有 10ng/mL 铂钯金的工作溶液中加入以下常见元素离子：Al³⁺(1mg), Fe³⁺ (1mg), Ca²⁺(1mg), Mg²⁺(1mg), Cu²⁺(100μg), Ni²⁺(100μg), Co²⁺(100μg), Ti⁴⁺(1mg), W⁶⁺(5μg), Mo⁶⁺(10μg), Ge⁴⁺(10μg), Cr⁶⁺ (300μg), 调节酸度至 1.5mol/L , 定容于 25mL 比色管中。分别利用 C-410 阴离子交换树脂和 DT-1016 阴离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au , 测定结果见表 1-3 和表 1-4。

表 1- 3 C-410 阴离子交换树脂干扰元素影响实验

Tab.1-3 Interference of foreign ions (μg/L)

No.	1	2	3	4	5	6	7
ion	/	/	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺
(Pt)	9.69	9.76	8.28	7.53	9.84	10.5	8.81
(Pd)	10.1	10.2	10.6	10.9	9.34	9.27	10.6
(Au)	9.77	10.4	9.92	9.52	9.79	10.5	8.33

续表

No.	8	9	10	11	12	13	14
ion	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ge ⁴⁺	W ⁶⁺	Mo ⁶⁺	Ti ⁴⁺	Cr ⁶⁺
(Pt)	8.87	9.92	6.01	7.98	7.19	7.65	7.31
(Pd)	8.58	9.79	7.70	11.0	10.2	7.71	7.47
(Au)	8.81	9.32	7.97	11.5	6.56	9.39	8.84

表 1- 4 DT-1016 阴离子交换树脂共存离子干扰实验

Tab.1- 4 Interference of foreign ions (μg/L)

No.	1	2	3	4	5	6	7
ion	/	/	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺
(Au)	9.87	10.0	8.83	9.51	8.63	10.5	8.19
(Pt)	9.97	10.0	9.87	10.9	9.64	12.2	11.0
(Pd)	9.48	9.61	9.83	10.8	9.71	9.69	7.87
续表							
No.	8	9	10	11	12	13	14
ion	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ge ⁴⁺	W ⁶⁺	Mo ⁶⁺	Ti ⁴⁺	Cr ⁶⁺
(Au)	10.1	9.32	10.4	10.1	10.1	9.37	9.61
(Pt)	10.2	11.2	7.53	9.75	9.87	10.1	10.7
(Pd)	10.1	10.5	9.06	11.2	10.1	10.5	9.65

从表 1-3 可以看出，除 Ge⁴⁺、Cr⁶⁺、Ti⁴⁺外，其它离子对 C-410 树脂吸附 P t、P d、A u 无显著性影响。

从表 1-4 可以看出，各种共存离子经 DT-1016 阴离子交换树脂分离后，不影响测定。

第二章 ICP-MS 测试 Pt、Pd 技术

2.1 工作原理

ICP-MS 仪器主要由 ICP 离子源、四极质谱仪、取样接口和离子探测器所组成（见图 2-1、2-2）。

图 2-1 ICP-MS 仪器构造示意图

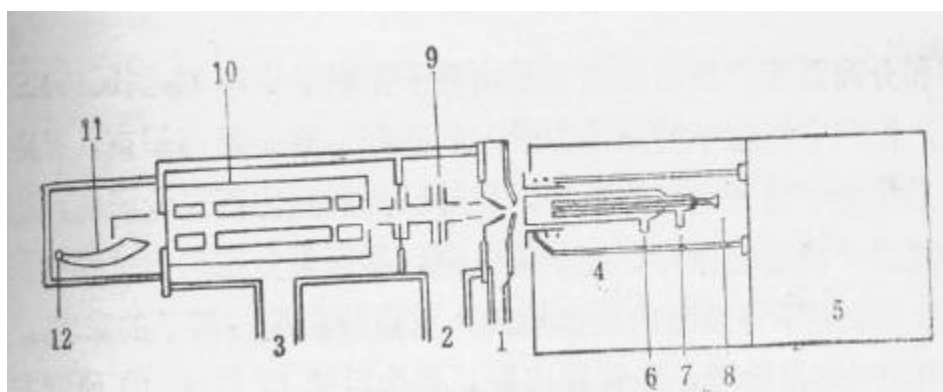
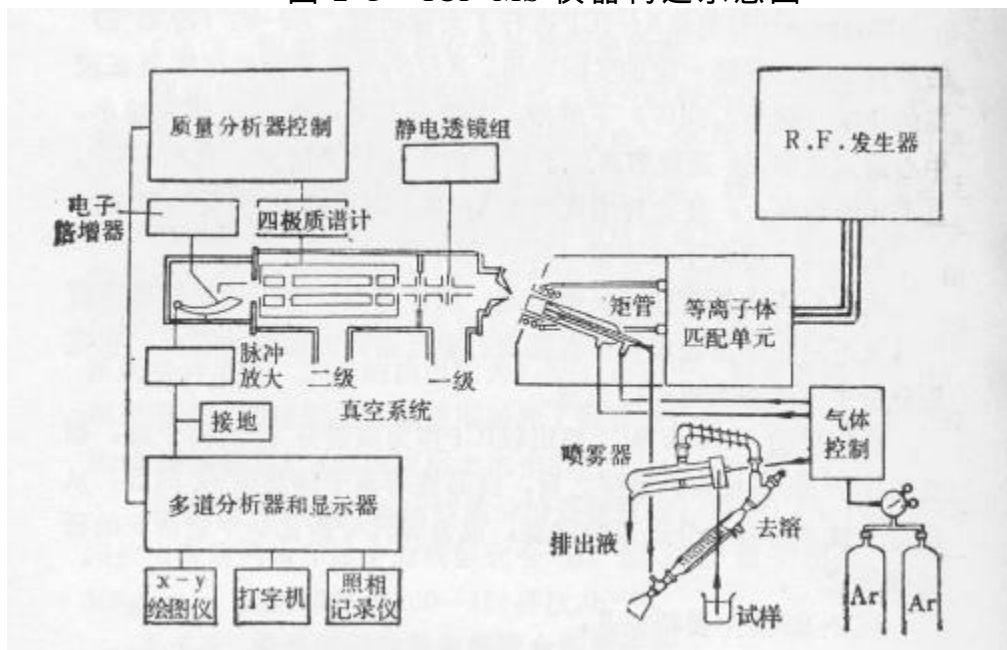


图 2-2 ICP-MS 仪器构造简图

1, 2, 3—三个真空级；4—ICP 炬管外罩；5—高频发生器 6—冷却器进口；7—等离子体气进口；8—载气及试样气溶胶进口；9—离子透镜；10—四极滤质器；11—离子探测器；12—信号输出。

试样溶液通过喷雾器系统由 8 引入等离子体炬中发生蒸发、原子化及电离，部分电离的气体通过取样接口，被引入质谱仪的真空系统中。如图 2-3，取样接口锥形采样器 7 顶端的采样孔为 0.5mm，锥形分离器 9 尖端小孔直径约为 1.0mm。由于采用两级独立的真空系统，实现了连续取样技术。锥形小孔的直径较大，能耐受 1% 浓度盐溶液，不产生堵塞现象。

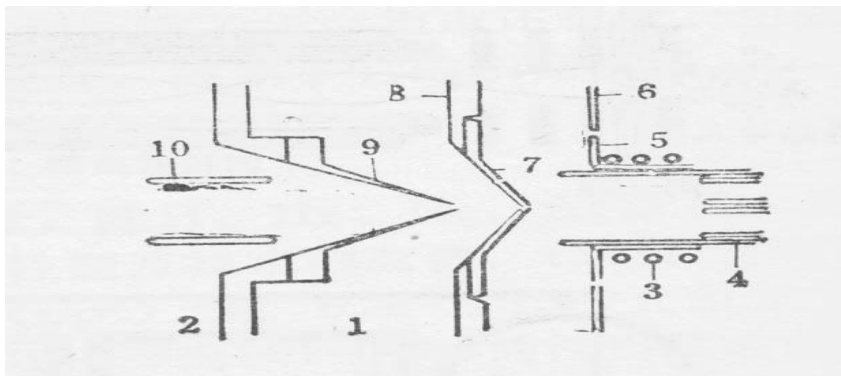


图 2-3 取样接口示意图

- 1—第 1 真空级；2—第 2 真空级；3—负载线圈；
4—等离子体炬管；5—石英保护圈；6—等离子炬外罩；
7—锥形采样器；8—水冷却板；9—锥形分离器；
10—捕获离子电极

电离气体经锥形采样小孔进入第一级真空（压力 2.9×10^3 Pa），形成一离子束，其中心部分穿过锥形分离器尖端小孔进入第二级真空（压力 6×10^{-2} Pa），在电场作用下聚焦。离子通过离子透镜系统，穿过差动泵小孔进入第三级真空（压力 3×10^{-4} Pa）即四极滤质器，实现质量分辨，由离子探测器以脉冲计数来进行检测。其中，四极滤质器结构简单，价格较低，由 4 个平行对称的圆柱形电极组成，在各电极上采用不同的高频电压，使 4 个电极内所包围的空间内产生双曲型电场。仅有选定的某种荷质比离子，以限定的振幅稳定地通过四极滤质器。其它离子的运动振幅随时间延长而加大，最后碰到电极上，不能通过四极滤质器。利用 4 个电极达到“滤质”的功能。实际上在选定仪器条件下，被检测离子与电压成线性关系，即 $V = Km/e$ 。因此，改变电压可以达到线性扫描的目的，电压扫描速度快，可以在微秒时间内迅速转换，调节不同荷质比的某种离子通过四极滤质器，到达离子检测器。以计数的形式测得离子数目总量，从而实现了定性和定量分析的目的。

2.2工作参数及同位素选择

POMES-1 型电感耦合等离子体发射质谱仪(美国 TJA 公司制造); Fassel 型炬管 ; Meihard 同心雾化室 ; 旋流雾室 (体积约为 30 mL); 蠕动泵进样 , 仪器工作条件见表 2-1 , 每次测定前均对仪器进行优化。

表 2-1 仪器工作参数
Tab.2-1 The operation parameters for POEMS- (ICP-MS)

工作参数	设定值	工作参数	设定值
入射功率	1.35W	冷却气流速	14L/min
辅助气流速	1.5L/min	载气流速	0.68L/min
样品提升量	1.48mL/min	测量方式	跳峰
每个峰测量时间	0.8s	每个峰测量点数	5
测量次数	2	采样深度	8mm
分辨率	86	操作压力 第一级	2.9×10^3 Pa
采样锥孔径	1.1mm	第二级	6×10^{-2} Pa
载气锥孔径	1.0mm	第三级	3×10^{-4} Pa

质谱仪进行元素测定时 , 通常选用同位素丰度高的主同位素。被测同位素取 ^{102}Ru (31.6%) ^{103}Rh (100%) ^{105}Pd (22.33%) ^{193}Ir (62.7%) ^{195}Pt (33.8%) ^{197}Au (100%) ^{187}Re (62.60%) ^{192}Os (41.0%) , 以 Lu 为内标 , 浓度为 50ng/mL , 旁路在线引入。

2.3 干扰及其校正

2.3.1 质谱干扰及其校正

质谱干扰是由于元素的离子或多原子离子的质谱峰与待测元素的质谱峰重叠所造成的。按其来源可分为同质异序素干扰 , 第二电离能低的元素的双电荷离子以及离解能较大的氧化物和氢氧化物离子干扰 , 以及来自等离子体气 (Ar 及其杂质 Kr 和 Xe) 样品基体 (C、Cl、H、K、Na、O、P 和 S) 空气以及处理样品所用试剂中各种元素组合而产生的多原子离子干

扰。

一般来讲,通过选择不受干扰的同位素或数学校正的方法可消除同质异序素的干扰;通过适当调节仪器工作参数往往可将双电荷离子的干扰降到可接受的水平;而氧化物、氢氧化物离子和其它多原子离子可能对一些元素的测定产生比较严重的干扰。

通过采用分离的方法或电热蒸发和氢化物发生法进样将干扰元素与被干扰元素分离,可有效的消除多原子离子干扰;采用高分辨率质谱仪将干扰的多原子离子与分析离子分开,可完全消除多原子离子干扰。

2.3.2 非质谱干扰及其校正

非质谱干扰(或称基体效应)指高浓度的基体元素对分析元素信号的抑制或增强效应。

气动雾化连续进样时,不同质量和不同电离电位的基体元素对不同质量和不同电离电位的分析元素信号的影响,多数情况下,基体效应表现为抑制效应,只有少量难电离元素(例如 Au、Cd 和 Zn)基体对质量数较大的分析元素的信号表现为增强效应。对于相同质量数的分析元素,基体元素质量数越大,对分析元素信号的抑制效应越大;对于相同质量数的基体元素,分析元素质量数越大,它的信号所受抑制越小。

采用内标法可校正基体效应。内标元素选择的主要原则是它与被测元素的质量数相近。标准加入法也是校正基体效应的有效方法之一,但这种方法使工作量明显加大。同位素稀释法也可校正基体效应,但它需要分析元素有至少两个不受干扰的同位素,显然对单同位素的元素是不适合的。最后,采取将分析元素与基体元素分离的方法可有效消除基体效应。

为消除标准化曲线后高浓度贵金属(尤其是 Au)所产生的记忆效应,样品测试前均以 2% 的硝酸溶液清洗至二次水空白值稳定。

2.4 方法检出限的测定和精密度统计

按样品处理分析步骤进行空白实验,连续测定 8 次,得出铂、钯和金的分析检出限分别为: 0.40ng/mL、0.19 ng/mL 和 0.27 ng/mL。

称取 GBW07294 标样 3 份,按分析条件进行测定,将所得结果进行统计,结果见表 2-2。由表中数据可知,本法重现

性好。

表 2-2 精密度实验
Tab 2-2 Results of precison test

项 目	GBW07294		
	Pt	Pd	Au
测定平均值	13.0	12.7	1.82
标准偏差	1.217	0.6604	0.1164
RSD%	28.1	15.6	19.2
标准值	14.7	15.2	1.8

2.5 样品分析

分别称取国家标准物质及贵州等地岩石样品 5.00g 于瓷舟中，650 焙烧两小时，取出冷却，转移至聚四氟乙烯烧杯中，加入氢氟酸 25mL，110 回流 2 小时，加热蒸干。加入（1+1）王水 40mL 溶解残渣，继续蒸发至小体积，调节 HCl 浓度约为 1.5mol/L，离心，使用 C-410 阴离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au，余同实验方法。样品分析结果见表 2-3。

对国家标准物质 GBW07289、GBW07291、GBW07293、GBW07294 进行测定，其分析结果对照见表 2-4。由表中数据可知，本法与标准值符合较好。

表 2-3 C-410 阴离子交换树脂样品分析结果
Tab.2-3 Analytical results of samples (B)/10⁻⁹

样品	本 法			其 它 方 法*			RE%		
	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au
SP-2013	13.84	9.24	8.52	13.39	10.76	10.5	18.8	3.4	14.1
SP-2037	14.34	8.10	5.84	17.52	7.17	6.01	2.8	18.1	12.9
SP-2042	6.33	7.29	5.62	7.38	8.93	6.89	18.4	14.2	18.3
SP-2057	16.67	11.71	6.16	14.85	10.09	5.95	3.5	12.2	16.1
PD-2	5.66	7.10	2.55	6.17	0.84	2.17	17.5	8.2	—

* 分析方法见参考文献 49，由中科院贵阳地球化学研究所提供。

表 2-4 分析结果对照

Tab.2-4 A comparison of analytical results (B)/10⁻⁹

样品	测 定 值			参 考 值			RE%		
	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au
GBW07289	2.10	—	10.7	1.6	2.3	10	31.2	—	7.0
GBW07289*	1.66	1.94	8.08	1.6	2.3	10	3.75	15.2	19.2
GBW07289*	1.57	2.37	10.2	1.6	2.3	10	1.88	3.04	2.00
GBW07291	51.8	52.3	4.12	58	60	4.3	10.7	12.8	4.2
GBW07293	368	484	43.0	440	568	45	16.3	14.8	4.4
GBW07294*	11.0	17.3	2.11	14.7	15.2	1.8	25.1	13.8	17.2
GBW07294	13.0	12.7	1.82	14.7	15.2	1.8	11.6	16.4	1.1

*为 DT-1016 型阴离子交换树脂实验结果

从表 2-3 样品分析结果可以看到，使用 C-410 型阴离子交换树脂富集，ICP-MS 测定地质样品中 Pt、Pd、Au，相对误差小于 18.8%。而 DT-1016 型阴离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au，ICP-MS 测定时，测定值与推荐值基本吻合，相对误差较小，可满足地球化学找矿要求。

第三章 峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态分析

3.1 峨嵋玄武岩铂族元素矿物组成

根据光薄片确定该区内 84 个化探采样岩石的矿物组成,从中选定 20 个具有代表性的地质样品作为分析对象其岩石矿物组成结果如表 3-1:

表 3-1 岩石矿物组成

序号	矿样号	颜色	岩石名称
01	SP-2001	灰绿色	块状玄武岩
02	SP-2006	灰绿色	块状玄武岩
03	SP-2010	灰色	块状玄武岩
04	SP-2013	深灰色	块状玄武岩
05	SP-2014	深灰色	块状玄武岩
06	SP-2019	深灰色	块状玄武岩
07	SP-2027	深灰色	块状玄武岩
08	SP-2031	浅灰色	块状玄武岩
09	SP-2034	灰绿色	块状玄武岩
10	SP-2037	深灰色	块状玄武岩
11	SP-2041	灰绿色	杏仁状玄武岩
12	SP-2042	黄褐色	块状玄武岩
13	SP-2046	黄褐色	玄武岩
14	SP-2054	深灰色	块状玄武岩
15	SP-2057	灰绿色	杏仁状玄武岩
16	Sy-3j	深灰绿色	块状玄武岩
17	Sy-5j	深灰绿色	块状玄武岩
18	Sy-8j	深灰绿色	块状玄武岩
19	Sy-10j	深灰绿色	块状玄武岩
20	PD-2	灰绿色	块状玄武岩

由于铂族元素的矿物主要分布在与超基性岩—基性岩相伴

生的铜镍、铬铁、钼、钛铁等的矿床中，其中铜镍硫化矿床中铂族元素矿物种类最多，各类矿物都有出现，所赋存的铂族元素主要为 Pt 和 Pd，并且以硫化物矿物及似硫化物（As、Sb、Te 的化合物）的矿物类型为特征，然而在光薄片未见硫化物，因此对选定的 20 个矿样进行 Au、Pt、Pd、As、Sb、Bi、S 含量分析。结果见表 3-2。

表 3-2 矿样分析结果 (B) / 10^{-6}

样品号	Au*	Pt*	Pd*	As	Sb	Bi	S
SP-2001	11.19	6.571	9.651	5.27	0.93	0.12	104
SP-2006	11.81	4.545	6.093	1.67	0.64	0.26	81.5
SP-2010	11.13	12.23	7.565	2.86	0.81	0.03	92.6
SP-2013	8.515	13.84	9.237	1.24	0.75	0.01	133
SP-2014	5.813	15.34	4.448	0.91	0.08	0.03	141
SP-2019	4.367	11.41	2.332	1.24	0.28	0.03	122
SP-2027	0.7974	9.324	1.446	0.97	0.17	0.01	59.3
SP-2031	3.121	9.390	6.344	1.94	0.16	0.04	107
SP-2034	4.112	7.836	7.468	2.32	0.16	0.05	77.8
SP-2037	5.845	14.34	8.101	1.35	0.05	0.07	77.8
SP-2041	1.098	/	4.206	0.09	0.10	0.22	59.3
SP-2042	5.618	6.328	7.294	1.63	0.08	0.02	92.6
SP-2046	2.088	0.682	5.346	0.36	0.19	0.01	85.2
SP-2054	7.208	22.80	9.022	2.26	0.03	0.06	64.8
SP-2057	6.160	16.67	11.71	0.28	0.05	0.04	109
Sy-3j	11.82	17.48	17.94	0.49	0.06	0.11	122
Sy-5j	5.864	4.550	7.692	2.26	0.40	0.11	48.1
Sy-8j	10.44	6.810	14.73	1.22	0.11	0.12	95.6
Sy-10j	5.672	2.460	9.623	0.87	0.12	0.13	96.3
PD-2	2.548	5.656	7.100	34.6	2.75	0.20	88.9

* (B) / 10^{-9}

表 3-2 分析结果表明：该区内地质样品中硫化物及似硫化

物含量不高，说明铂族元素不仅以硫化物状态存在，而且还会存在于互化物及硅酸盐类质同像等其它状态中。

根据 20 个代表样品的矿物组成结果，选择 12 个样品进行硅酸盐全分析，以了解岩石内部组成的含量变化，元素在地壳内的迁移情况和变化规律、元素的集中和分散，结果见表 3-3。

表 3-3 矿样硅酸盐全分析结果

	SP-2001	SP-2006	SP-2010	SP-2019	SP-2027	SP-2037
SiO ₂	48.68	46.38	48.00	46.02	48.00	46.02
Al ₂ O ₃	13.26	12.59	12.11	13.01	14.14	12.89
TiO ₂	2.28	4.34	4.53	3.87	4.69	3.91
Fe ₂ O ₃	12.44	14.05	14.38	14.52	12.18	13.99
FeO	0.76	2.39	0.42	0.67	1.81	1.29
P ₂ O ₅	0.28	0.60	0.53	0.58	0.52	0.48
MnO	0.24	0.27	0.20	0.25	0.18	0.25
CaO	7.62	7.76	7.24	8.82	4.39	9.01
MgO	7.75	6.27	6.04	6.50	3.93	5.01
K ₂ O	0.38	0.53	1.32	0.65	0.88	0.87
Na ₂ O	3.58	2.73	2.56	2.36	4.65	2.76
LOI	2.71	2.42	3.23	2.77	4.23	3.09
TOTAL	99.98	100.3	100.6	100.0	99.60	99.57

续表

	SP-2041	SP-2054	Sy-3j	Sy-5j	Sy-10j	PD2
SiO ₂	42.96	49.48	47.26	54.72	49.74	43.54
Al ₂ O ₃	11.99	12.55	12.75	12.23	12.83	14.08
TiO ₂	3.57	4.36	3.33	3.98	4.72	2.19
Fe ₂ O ₃	14.78	13.78	12.08	12.38	12.79	9.12
FeO	0.45	0.88	3.17	0.92	1.37	1.52

P ₂ O ₅	0.64	0.53	0.45	0.43	0.53	0.41
MnO	0.27	0.24	0.26	0.14	0.28	0.06
CaO	6.93	8.36	7.95	4.53	8.87	6.84
MgO	6.53	4.62	7.46	2.38	3.93	8.21
K ₂ O	1.30	1.10	0.63	0.10	1.49	1.20
Na ₂ O	2.88	2.07	2.09	4.10	2.16	0.19
LOI	7.25	2.18	2.08	3.55	1.42	13.04
TOTAL	99.55	100.2	99.51	99.46	100.1	100.4

从表 3-3 分析结果表明，该区内所选 12 种硅酸盐矿物属于基性岩范畴。

3.2 Pt、Pd 赋存状态分析工艺流程

3.2.1 实验试剂

浸取液：2g/L NH₄Cl 溶液，称取 2.0g 优级纯 NH₄Cl 溶解于 200mL 二次蒸馏水中，用 0.01mol/L HCl 和 0.01 mol/L NH₃·H₂O 调至 pH=7.0±0.1，然后用二次蒸馏水稀释至 1.0L。

浸取液：pH=3 的缓冲溶液，称取 200g 一氯乙酸溶解于 200 mL 二次蒸馏水中，加入 40g 优级纯氢氧化钠溶解后，稀释至 1.0L。使用时，与 30%H₂O₂（AR）按体积比（2+1）混合。

浸取液：HNO₃（GR）-HCl（GR）

浸取液：HF（GR）-HNO₃（GR）-HCl（GR）

3.2.2 单矿物浸取实验

分别称取辉石长石、硫化镍矿单矿物样品各 5g，依次采用浸取剂、浸取剂、浸取剂和浸取剂进行浸取实验，实验结果见表 3-4。

表 3-4 单矿物浸取结果 ng/g

项 目	辉 石 长 石			硫 化 镍 矿		
	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au
浸取剂	0.0289	0.0907	0.0636	/	2.133	0.652
浸取剂	0.3972	0.4850	0.4681	2720	1891	2124
浸取剂	0.9853	0.5831	1.017	48.09	32.18	31.51
浸取剂	6.077	5.964	9.474	2.501	3.216	2.317
合 计	7.488	7.122	11.02	2770	1928	2158
全 量	6.922	6.726	10.82	2657	1903	2217
RE%	8.17	5.89	1.84	4.25	1.31	2.66

由表 3-4 结果可以看出采用浸取剂 、浸取剂 、浸取剂 、浸取剂 对单矿物浸取效果较好，可满足分析需要。

3.2.3 Pt、Pd 赋存状态分析工艺流程图

根据单矿物浸取实验结果，从而确定了 Pt、Pd 赋存状态分析的工艺流程图（如图 3-1 所示）。

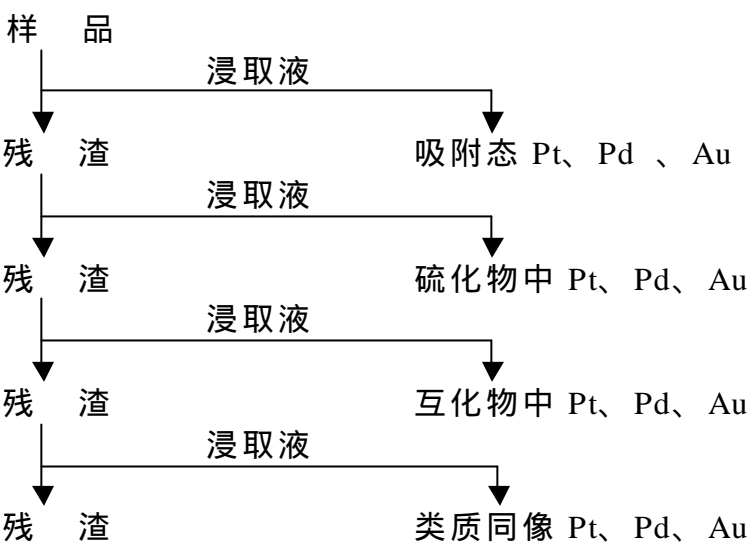


图 3-1 Pt、Pd 赋存状态分析工艺流程图

3.3 查定峨嵋玄武岩铂族元素赋存状态

吸附态 Au、Pt、Pd 的分析 准确称取 5g 试样后，置于 150mL 烧杯中，加入 50mL 2.0g/L NH_4Cl 溶液，加盖表皿，室温电磁搅拌 4h，放置过夜，取下，真空抽滤，二次蒸馏水洗涤烧杯及沉淀 4~5 次，残渣用于测定下一相，滤液中加入 (1+) HCl ，调节酸度为 2~5%，置于电热板低温蒸发浓缩至体积小于 10mL，定容至 10mL，摇匀，ICP-MS 待测定。

硫化物中 Au、Pt、Pd 的分析 将步骤 1 中真空抽滤后的残渣，转于 150mL 烧杯中，加入 50mL (1+2) H_2O_2 - CH_2ClCOOH 缓冲溶液。加盖表皿，置于沸水浴中浸取 2h，取下，真空抽滤，用淀帚细心地擦净烧杯，并用二次蒸馏水洗涤烧杯及沉淀 5-6 次后，残渣用于测定下一相。在滤液中加入 (1+1) HCl 溶液，调节酸度为 1.5mol/L，上树脂柱，待富集完全后，取下树脂，干燥，灰化，王水溶解，调节酸度为 2~5%，控制体积为 10mL，ICP-MS 测定。

互化物中 Au、Pt、Pd 的分析 将步骤 2 中真空抽滤后的残渣，转入瓷舟中，置于马弗炉中低温升至 650 灼烧 2h，取出冷却后，残渣扫入 150mL 烧杯中，少许水润湿，加入 (1+1) 王水 40 mL，加热溶解至小体积，冷却，取下，真空抽滤，二次蒸馏水洗涤后，调节试液酸度为 1.5mol/L，上树脂柱，待富集后，取下树脂，干燥，灰化，王水溶解，调节酸度为 2~5%，控制体积为 10mL，ICP-MS 测定。

类质同像 Au、Pt、Pd 的分析 将步骤 3 中真空抽滤后的残渣，置于聚四氟乙烯烧杯中，加入 HF 酸 40 mL，于 110 回流 2h，放置过夜，后于 140 蒸干。再加入 (1+1) 王水 20 mL，于 140 蒸干后，继续加入 (1+1) 王水 40 mL，于 180 加热溶解至小体积，冷却，取下，真空抽滤，二次蒸馏水洗涤后，调节试液酸度为 1.5mol/L，上树脂柱，待富集后，取下树脂，干燥，灰化，王水溶解，调节酸度为 2~5%，控制体积为 10mL，ICP-MS 测定。

3.4 结果与讨论

分别称取 HH-01、HH-02、HH-03、HH-04 样品各 5g，按铂族元素赋存状态分析步骤进行分析，结果见表 3-5。

表 3-5 样品分析结果：(ng/g)

样品号	分析项目	吸附态	硫化物态	互化物态	类质同像	合计	全量
HH-01	Pt	/	7.108	6.503	0.423	14.03	13.39
	Pd	0.0618	5.562	3.286	0.404	9.314	10.76
	Au	0.0757	4.897	4.070	0.223	9.266	10.50
HH-02	Pt	/	7.875	8.620	0.201	16.70	17.52
	Pd	0.0861	5.503	2.704	0.556	8.849	7.17
	Au	0.0527	4.387	1.214	0.328	5.982	6.01
HH-03	Pt	/	8.203	6.437	0.842	15.48	14.85
	Pd	0.0589	6.498	3.030	0.765	10.35	10.09
	Au	0.0105	3.624	3.010	0.864	7.509	5.95
HH-04	Pt	/	6.299	4.823	0.437	11.56	13.20
	Pd	0.0159	6.715	4.137	0.868	11.74	13.71
	Au	0.0063	4.472	2.703	0.105	7.286	7.86

由表 3-5 中样品分析结果可见，峨嵋玄武岩中 Pt、Pd 的赋存状态以硫化物和互化物为主要存在形式，少量呈吸附态和类质同像态存在。

结 论

本文针对川-滇-黔地球化学巨省铂族元素化探异常的存在, 对有代表性的化探地质样品进行了 Pt、Pd 及伴生元素 Au 的赋存状态的系统研究, 得出以下结论:

1、在定量分析方法中, DT-1016 型阴离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au 的最佳酸度为 0.025mol/LHCl, 最佳流出速度为 0.5~1.0 mL/min, 适用于痕量及超痕量贵金属分析, 尤其适合于环境样品及水样分析。

2、C-410 型阴离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au 的最佳酸度范围为 1.0~1.5mol/LHCl, 最佳流出速度为 0.5~1.0 mL/min, 可满足各类地质样品中痕量及超痕量贵金属分析的要求, 结合 ICP-MS 测定, 有很好的推广应用价值。

3、实验条件下, 两种阴离子交换树脂富集 Pt、Pd、Au 的过程中, 共存离子除 Ge^{4+} 、 Cr^{6+} 、 Ti^{4+} 外, 无显著干扰。用 ICP-MS 测定, 检出限 Pt 为 0.40 ng/mL, Pd 为 0.19 ng/mL, Au 为 0.27ng/mL。%RSD (n=8) Pt=28.7、Pd=15.6、Au=19.2。

4、建立了 Pt、Pd 硫化物态、互化物态、吸附态和类质同像态四种赋存状态研究的新工艺流程, 首次查定了峨嵋玄武岩中 Pt、Pd 及伴生元素 Au 的赋存状态, 结果表明该区域铂族元素是以硫化物和互化物为主要存在形式, 少量呈吸附态和硅酸盐类质同像态存在。

参 考 文 献

- [1] 戚长谋等, 关于元素丰度问题 长春科技大学学报 2000, 30 (4): 336-337。
- [2] 龚美菱,《相态分析与地质找矿》 地质出版社 1993 年。
- [3] 甘树才等, 元素相态分析 世界地质 1998, 17 (4): 93-97。
- [4] 成杭新等, 初论盘江流域铂、钯地球化学巨省 长春科技大学学报 2000, 30 (3): 226-229。
- [5] 王旺章等, 峨眉山玄武岩母岩浆的性质及其成因类型 矿物岩石 1996, 3 : 17-23。
- [6] 张云湘等,《攀西裂谷》地质出版社 1988 年。
- [7] 张洪 陈方伦编著 《铂族元素分析方法矿床地球化学及地球化学勘察》 地质出版社 1996 年。
- [8] 欧阳自远等, 地球的化学不均一性及起源和演化 矿物岩石地球化学通讯 1995, (2): 88-91。
- [9] 徐义刚等, 峨眉山大火成岩省: 地幔柱活动的证据及其熔融条件 地球化学 2001, 30 (1)。
- [10] L.J.赫尔泊特等著 《铂族元素的地质环境》 地质出版社 1990 年。
- [11] 刘英俊等,《元素地球化学导论》北京:地质出版社 1987 年。
- [12] 梁有彬等,《中国铂族元素矿床》冶金工业出版社 1998 年。
- [13] 牟保磊 《元素地球化学》北京大学出版社, 1999 年。
- [14] 中国科学院地球化学研究所 《中国含铂地质体铂族元素地球化学及铂族矿物》北京:科学出版社, 1981 年。
- [15] 王道隆等,《贵金属分析》冶金工业出版社 2000 年。
- [16] 孙亚莉等, 铈试金富集贵金属元素 等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素 岩矿测试 1997, 16 (1): 12-17。
- [17] J.H.Crocket. Implication of composition for experimental partitioning of platinum-group elements and gold between sulfide liquid basalt melt:The signifucance of nickel content M.E.FLEET
- [18] Min Sun, Jinesh Jain, Meifu Zhou, and Robert Kerrich A Procedural Modification for Enhanced Recovery of Precious Metals (Au,PGE) Following Nickel Sulphide Fire Assay and Tellurium Co-Precipitation:Applications for Analysis of Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

[19] M.E.FLEET J.H.CROCKET Partitioning of Platinum-group elements (Os,Ir,Ru,Pt,Pd)and gold between sulfide liquid and basalt melt *Geochimica et Cosmochimica Acta*.Vol.60.No.13,PP.2397-2412.

[20] 曾英等, 铂族元素的分离富集 冶金分析 1997, 17(1) 26~28。

[21] 刘时杰, 铂族金属提取冶金技术进展 贵金属 1997, 18(3): 53-57。

[22] R.R.Barefoot,J.C.Van Loon Recent advances in the dertermination of the Platinum group elements and gold *Talanta* 44 (1999) 1-14.

[23] 程飞, 溶剂萃取分离金川料液中的金钯铂中国有色金属学报 96,6(2).-32-35。

[24] 吴立生, 非有机溶剂萃取分离贵金属的研究-聚乙烯基吡咯烷酮-盐-水固-液萃取分离分析试验室 98,17(3).-81-83。

[25] 陈淑群, 用苯基硫脲-磷酸三丁酯体系连续萃取分离钯(II),铂(IV),铑() 分析化学 97,25(6).-667-670。

[26] 陈真龙, CL-N263 萃淋树脂分离金与铂, 钯的研究 冶金分析 98,18(5).-5-7。

[27] 曾惠芳等, 硼氢化钠还原共沉淀-感耦等离子体质谱法测定岩石样品中痕量钨铈钯铑金和铂 岩矿测试 1996, 15(2):92-96。

[28] 陆九芳等, 《分离过程化学》 北京: 清华大学出版社, 1993 年。

[29] 曾英, 离子交换法分离富集铂钯四川冶金 96,18(2):81-82。

[30] 柯家骏等, C410 哌啶树脂吸附和解吸金的性能研究 黄金 1991, 12(10): 37~41。

[31] 于道成等, C411 树脂在酸性介质中吸附和解吸金性能的研究 黄金 1991, 12(1): 38~42。

[32] M.Rehkamper,A.N.Halliday Development and application of new ion-exchange techniques for the separation of the Platinum group and other siderophile elements from geological samples *Talanta* 44 (1997)663-672.

[33] Ian Jarvis Assessment of Dowex1-X8-based Anion-exchange Procedures for the Separation and Determination of Ruthenium, Rhodium,Palladium, Iridium, Platinum and Gold in Geological

Samples by Inductively Coupled Plasmas Mass Spectrometry

Analyst .January 1997 vol.122(19~26).

[34] 张凯等, 用刚果红离子缔合负载形成树脂分离 Rh、Ir、Pt、Pd、Au 的研究 分析试验室 1997, 16(6): 40-43。

[35] 李梦耀, D401 螯合树脂在盐酸介质中对铂、钯的吸附性能及分离研究西安地质学院学报 97,19(2): 87-90。

[36] 秦永超, 螯合树脂静态富集/电热蒸发(ETV)-ICP-AES 测定铂族元素 Pt,Pd 和 Os 分析试验室 97,16(4): 5-8。

[37] 李增文, 茜素红 S 螯合树脂分离富集测定地质样品中的痕量金、铂和钯 高等学校化学学报 98,19(7): 1062-1064。

[38] 张凯, 金橙 G 螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量贵金属 分析化学 97,25(6): 659-662。

[39] 张凯, 双硫脲螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量金、铂、钯及其测定 分析化学 97,25(4): 404-407。

[40] 唐晓初等, 用 Amberlyst A-26 树脂分离金、钯、铂的研究 李焕然, 分析试验室 96,15(2): 1-5。

[41] 张宏志等, 大孔阳离子交换树脂分离贱金属石墨炉原子吸收测定地质样品中的铂钯铑铱 分析化学 1996, 24(1): 121。

[42] Z Aneva et al. Mikrochim Acta, 1986, I (516): 341

[43] 熊昭春等, 痕量价态金的载炭泡塑吸附分离研究 岩矿测试 1993, 12(4): 255-258。

[44] 邹海峰等, 聚氨酯泡塑对不同价态金吸附性能的研究及应用 岩矿测试 2001, 20(3): 187-190。

[45] 李焕然, 用硫代米 Chi 酮分光光度法同时测定铂钯贵金属 97,18(3): 42-48。

[46] J.P.Byrne D.C.Greco Vaporization and atomization of the platinum group elements in the graphite furnace investigated by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry Spectrochimica Acta Part B 52(1997)1575-1586.

[47] 邱红莲, ICP-AES 法分析 Au-Be 合金 光谱学与光谱分析 99,19(1): 70-71。

[48] 段玉然等, 螯合树脂富集-激光气化等离子体发射光谱测定地质样品中铂族元素和金 分析化学 1994, 22(4): 366~369。

[49] 董守安, 贵金属, 1996, 17(4): 32-37。

[50] 陈淑桂等, 阳离子交换树脂分离-偏最小二乘光度法测定地质样品中的金、铂,... 分析化学 96,24(9): 1056-1058。

[51] 漆亮等, 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 岩矿测试 1999, 18(4)。

[52] V.Balaram,S.M.Hussain,B.Vday.Raj, Determination of Gold,Platinum,palladium,and Silver in Rocks and Ores by ICP-MS for Geochemical Exploration Studies Atomic Spectroscopy Vol.18(1),Jan/Feb,1997.

[53] D.G.Pearson Solvent extraction / anion exchange separation and determination of PGEs (Os.Ir.Pt.Pd.Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS Chemical Geology 165(2000)87~107.

致 谢

本文是在导师甘树才教授的精心指导下完成的。甘老师严谨的工作作风，一丝不苟的工作态度，忘我的工作精神，渊博的科学知识，耳濡目染，令我受益匪浅。三年硕士学习期间，甘老师给了我无尽的关心与支持，谆谆教诲，似在昨日，难忘的记忆将永伴我的一生，也必将激励指导我今后的工作学习。

感谢科研项目组戚长谋先生、郝立波老师、李晓敏老师在我论文完成期间给予我的指导与帮助。

还要感谢中科院长春应用化学研究所 ICP-MS 室陈航亭老师、段太成同学在测试过程中给予的大力帮助。

同时，我要对吉林大学测试中心的王松君老师、常平老师、刘红艳老师等诸位老师们为我提供的良好的实验环境条件表示感谢。

在论文完成之际，再次对吉林大学化学学院朝阳校区的王洪艳老师、姜桂兰老师、张振森老师、鲍长利老师、李红英同学、以及其他各位关心支持我的老师、同学们表示衷心的感谢。

最后，我要把最真挚的爱奉献给辛勤养育我，盼我成长的父母和关心、体贴，默默支持我的丈夫。