文章编号: 0254 - 5357(2007)02 - 0113 - 04

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

石贵勇[1], 孙晓明[1*], 屈文俊[2], 薛 婷[1], 张 美[1], 熊德信[1], 王生伟[1]
(1. 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 根据西太平洋麦哲伦海山富钴板状结壳样品的成分特征,对常规的锍镍试金配方作了改进;酌情减少捕集剂羰基镍的加入量,可显著降低铂族元素的空白值。富集后的样品,采用电感耦合等离子体质谱测定铂族元素(PGE)。其中, Ru、Rh、Pd、Ir 和 Pt 用常规外标法测定, ^{175}Lu 作内标; Os 用同位素稀释法测定。用国家一级标准物质 GBW 07290 和 GBW 07291 作监控分析质量的参考样,结果满足要求。

关键词: 富钴结壳; 铂族元素; 锍镍试金; 电感耦合等离子体质谱法
中图分类号: O657.63; O614.82 **文献标识码:** B

Determination of Platinum Group Elements in Cobalt-rich Crusts from the West Pacific Ocean by Nickel Sulphide Fire Assay-ICPMS

SHI Gui-yong[1], *SUN Xiao-ming*[1*], *QU Wen-jun*[2], *XUE Ting*[1], *ZHANG Mei*[1], *XIONG De-xin*[1], *WANG Sheng-wei*[1]
(1. Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. National Reseach Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: According to mineralogical and chemical characteristics of cobalt-rich crust samples from the west Pacific ocean, the reagent formula used in common nickel sulfide fire assay preconcentration for PGE analysis were modified. The background of the procedure for PGEs was improved remarkably by reducing the quantity of the collector of carbonyl nickel powder. Ru, Rh, Pd, Ir and Pt was determined by ICP-MS with ^{175}Lu as internal standard. Os was determined by isotope dilution-ICPMS. The method has been verified by determination of PGEs in National Standard Reference samples (GBW 07290 and GBW 07291) with satisfactory results.

Key words: cobalt-rich crust sample; platinum group element(PGE); nickel sulphide fire assay; inductively coupled plasma mass spectrometry

富钴结壳是继大洋铁锰结核之后发现的又一种重要的海底矿产资源,其中富集有较高含量的铂族元素(PGE)。作为一种矿产资源, PGE 具有极高的经济价值。同时, PGE 的地球化学组成和各项参数可作为成矿物质来源的良好示踪剂。因此,分析测定富钴结壳中的铂族元素具有重要意义。

收稿日期: 2006-05-17; **修订日期:** 2006-09-11
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40473024, 40343019);国际海底区域研究开发"十五"课题资助项目(PY 105 - 2 - 01 - 04 - 13, DY 105 - 01 - 04 - 13); 中国科学院广州地球化学研究所南海海洋研究所边缘海地质重点实验室研究基金课题资助项目(MSGLCAS 03 - 4); 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,云南玉溪市人,讲师,主要从事地球化学分析工作。E-mail: sgyzs@ tom. com。
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。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

铂族元素是测试难度最大的一组元素,在传统的分析中,Pt 和 Pd 采用湿法分解,活性炭富集,原子发射光谱法测定;Os、Ru 采用碱熔分解,蒸馏分离,催化分光光度法测定;Rh、Ir 采用锍试金富集,催化分光光度法和催化极谱法测定[1]。上述方法劳动强度大,取样量多,分析周期长,而且"块金效应"显著。目前,在铂族元素的分析中,锍镍试金富集 – 电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)是国内外公认的灵敏度高、准确度好的分析方法之一,因此在各类地质样品的铂族元素分析中被广泛应用[2-12]。但是,ICP – MS的优良检测限仍被全流程的试剂空白水平所制约。因此,有效降低试剂特别是作为捕集剂的镍的空白成为实现超痕量铂族元素分析的关键。

本文在前人所作工作[5]的基础上改进了锍镍试金的配方,酌量减少捕集剂羰基镍的用量,使全流程的空白值进一步降低。首次采用本方法对西太平洋麦哲伦海山富钴板状结壳中的 Pt、Pd、Os、Ru、Ir、Rh 六个铂族元素进行了测定,结果令人满意。

1　样品来源及其主要成分

本次测试所用样品为国土资源部广州海洋地质调查局"海洋四号"DY 105 – 11 航次调查船在西太平洋麦哲伦海山区拖网获得的板状富钴结壳,采样区水深一般超过 2000 m。该区是我国目前富钴结壳勘查和研究的重点区域。

样品采用重量法测定 SiO_2 和烧失量;原子吸收光谱法测定 K_2O 和 Na_2O;容量法测定 MgO、CaO 和 FeO;分光光度法测定 Fe_2O_3、TiO_2、Al_2O_3、MnO 和 P_2O_5。结果见表 1。

表 1　板状富钴结壳主要成分①

Table 1　Composition of major elements in the platy ferromanganese crust

组分	w_B/%	组分	w_B/%	组分	w_B/%
SiO_2	15.53	MnO	21.87	P_2O_5	0.74
TiO_2	1.17	MgO	1.17	烧失量	33.19
Al_2O_3	0.50	CaO	2.89	总计	98.94
Fe_2O_3	19.38	Na_2O	1.94		
FeO	0.08	K_2O	0.48		

① 中国科学院贵阳地球化学研究所李荪蓉测定。

2　测试方法

2.1　仪器及工作条件

TJA PQ ExCell 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP – MS,美国 Thermo 公司)。

工作条件为:ICP 离子源入射功率 1250 W,反射功率 <5 W;冷却气(氩气)流量 15 L/min;载气(氩气)流量 0.8 L/min。测量条件:跳峰,3 点/u;停留时间 10 ms/点;扫描次数 100 次;测定时间30 s。Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 用常规标准溶液标准化测定,^{175}Lu 作内标;Os 含量根据测定的 $^{192}Os/^{190}Os$ 计数比值,用同位素稀释法[7-8]计算求出。

2.2　主要试剂

铂族元素基准为光谱纯试剂;^{190}Os 同位素稀释剂为美国国家橡树岭实验室提供。其他试剂为分析纯和优级纯。

HCl、$SnCl_2$ 和碲沉淀剂的提纯参照文献[5]。

2.3　试金配料

通过反复试验,采用试金配料组成为:硼砂 20 g;无水碳酸钠 15 g;羰基镍 0.8 g;升华硫 2 g;SiO_2 7 g;面粉1 g。用此配方,可获得理想的镍扣和熔渣。

2.4　实验步骤

称取 5 g 样品于锥形瓶中,按试金配方分别加入试金配料,充分摇动混匀后转入黏土坩埚中,倾斜坩埚,在试金物料的中央部位准确加入 550 μg/L ^{190}Os 同位素稀释剂 15 μL,放置平坩埚,使试金物料放平,加盖一层覆盖剂,将坩埚置于 1100 ℃高温电阻炉中进行熔融 1 h。取出坩埚,将熔体倒入预先准备好的铁模中冷却,取出镍扣。将镍扣砸碎后转移至高脚玻璃烧杯中,加入 40 mL 浓 HCl(分析纯),盖上表面皿加热分解并保持微沸状态至无小气泡产生。取下稍冷,加入 0.5 mL 1 g/L Te 和适量 2 mol/L $SnCl_2$ 共沉淀,放置过夜。将共沉淀后的溶液进行抽滤,沉淀物小心转入聚四氟乙烯瓶中,加入新配制的王水 1 mL,旋紧瓶盖,于100 ℃烘箱中加热分解 1 h,冷却,将溶液转入 10 mL 比色管中,用超纯水定容,上机平行 5 份样品测定。

3　结果与讨论

3.1　分析结果

样品 5 次平行测定结果和所带标样(GBW 07290 和 GBW 07291)结果见表 2。

本方法分析结果中 Os、Ir 和 Pt 的测定值与信息值相差较大,可能是由于样品的"块金效应"所致。信息值为单次测试结果,仅供本次测试参考。

经过碲共沉淀并用王水溶解沉淀物后,仍然会有少量的 Cu、Zr、Hf 以及 Mo 等元素与 PGE 共存。为减少和消除同量异位素和多原子干扰,测试时选择 ^{101}Ru、^{103}Rh、^{105}Pd、^{193}Ir 和 ^{195}Pt 进行测定[13]。关于大量 Cu 对 PGE 的干扰问题,将另文讨论。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

表 2　西太平洋板状富钴结壳铂族元素分析结果

Table 2　Analytical results of PGEs in the platy ferromanganese crust from the western Pacific Ocean

编号及项目		$w_B/10^{-9}$					
		Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
分次测定	1	18.3	15.9	1.8	0.23	5.9	254.3
	2	19.9	18.1	2.4	0.33	4.4	285.5
	3	22.4	17.9	2.1	0.15	5.0	277.3
	4	17.9	18.0	1.8	0.28	5.2	284.0
	5	19.4	17.4	2.6	0.42	4.8	283.2
	$\bar{w}_B \pm \sigma$①	19.6 ±1.8	17.5 ±0.9	2.1 ±0.4	0.28 ±0.1	5.1 ±0.5	276.9 ±13.0
	信息值②	18.35	12.46	1.04	1.57	1.84	444.49
GBW 07290	测定值	15.8	1.6	5.6	11.3	5.5	7.5
	标准值	14.8 ±2.7	1.3 ±0.3	4.6 ±0.6	9.6 ±2.0	4.3 ±0.5	6.4 ±0.9
GBW 07291	测定值	2.5	5.1	72.7	1.8	6.3	55.6
	标准值	2.5 ±0.2	4.3 ±0.8	60 ±9	2.4 ±0.6	4.7 ±1.1	58 ±5
	空白值	0.023	0.014	0.025		0.034	0.066

① $\bar{w}_B$ 为分次测定的平均值, σ 为标准偏差;
② 结果为 2004 年河南郑州综合岩矿测试中心采用传统方法测定。

3.2　样品称样量及试金配料调整

与其他样品相比,富钴结壳是海底沉积作用形成的,样品均匀性好,无明显“块金效应”;但样品中铁含量较高。为避免在熔融时部分铁形成铁钠冰铜相进入熔渣而导致锍镍扣与熔渣难以分离,减少称样量以控制铁对镍扣形成的不利影响。实验选取称样量为 5 g。

锍镍试金预富集过程中,镍扣的形成好坏与样品的组成和试金配料关系密切。由于富钴结壳具有 SiO_2 和 S 含量低(<1%),烧失量和 Fe_2O_3 高的特点(表 1),因此,在试金配料中适当增加 SiO_2 和 S 的加入量。

3.3　还原剂 $SnCl_2$ 的加入量

富钴结壳中含有大量的 Fe^{3+},将消耗部分 $SnCl_2$。实验采取先加 $SnCl_2$ 还原 Fe^{3+} 黄色褪尽刚出现碲沉淀时,再补加 0.5 mL $SnCl_2$ 溶液,对溶液中的 PGE 进行共沉淀。

3.4　Os 的测定

采用同位素稀释法测定样品中 Os 含量时,同位素稀释剂 ^{190}Os 的加入量应大致与样品中 Os 保持一致,以保持同位素交换平衡,加入过多或过少均会导致测试结果的误差[14]。因此,其加入量由同位素最佳稀释比公式[8]计算得出:

$$(N/S)_{OPT} = \sqrt{R_X \times R_S}$$

式中,N 和 S 分别为样品和稀释剂的原子个数;R_X 为样品中 ^{192}Os 与 ^{190}Os 的同位素丰度比;R_S 为稀释剂中 ^{192}Os 与 ^{190}Os 的同位素丰度比。

在满足这一条件时,分析结果的误差最小。本实验所用 ^{190}Os 稀释剂最佳稀释比为 0.165。

本方法中, Os 在溶液中是以 OsO_4 形态被测定,虽然该形态的仪器响应值比较高,但是 Os 的“记忆效应”也非常严重。实验发现,交替使用低浓度的 H_2O_2 和 HNO_3 反复清洗毛细管可以消除 Os 的“记忆效应”。必要时,可在样品测试前取下毛细管和玻璃雾化器,在稀 HNO_3 中进行长时间浸泡;否则会使样品中 Os 的测试结果偏高和精密度变差。

3.5　试剂空白问题

针对痕量 – 超痕量 PGE 的分析,ICP – MS 的检出限完全能满足测试要求,但全流程的测定下限仍受试剂空白水平的制约。研究表明,在锍试金配料中,捕集剂镍是导致铂族元素空白值高的主要原因。因此,本实验采用低空白值的羰基镍取代传统锍试金中的高空白值镍粉。但是,由于羰基镍也存在不确定的空白值,因此,在保证完全捕集铂族元素进入镍扣的前提下尽量减少羰基镍的加入量,以降低试剂空白。在前期实验中,通过对云南金宝山高含量 PGE 矿区样品的分析测定,结果表明,0.8 g 的羰基镍可以捕集样品中 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 分别大于或等于 555.5 ng、1 307.5 ng、33 090 ng、703 ng、1 809.5 ng 和 19 430 ng。因此,在本实验中,0.8 g 羰基镍可以定量捕集样品中的所有铂族元素。按本方法的配方,获得的浑圆镍扣质量大约为 1.5 ~ 2 g。

4　结语

镍锍试金预富集与 ICP – MS 相结合,为大多数地质样品中痕量铂族元素的准确测定提供了有力工具。采用该方法可以满足大洋底多金属结核和结壳中的铂族元素测定,方法简便快速。但对于样品(如中性岩和酸性岩)中 10^{-10} ~ 10^{-12} 级铂族元素的测定,本方法因空白值问题仍有局限性,难以满足测试要求。如何进一步降低方法的空白值有待进一步探讨。

致谢: 实验中得到了国家地质实验测试中心杜安道研究员的热情指导和帮助,特表谢忱!

5　参考文献

[1] Xue Ting, Sun Xiaoming, He Gaowen, et al. Geochemistry of PGE and Au in Ferromanganese Crusts from Seamounts in the West Pacific Ocean. Mineral Deposit Re-

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

search: Meeting the Global Challenge[C]// *Proceedings of the Eighth Biennial SGA Meeting*, 2005: 207 – 210.
[2] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 108 – 113.
[3] 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.
[4] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 等. 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.
[5] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 等. 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.
[6] 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.
[7] Qi Liang, Zhou Mei-Fu, Christina Yan Wang. Determination of Low Concentrations of Platinum Group Elements in Geological Samples by ID-ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 1335 – 1339.
[8] 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.
[9] 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.
[10] 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.
[11] Jackson S E, Fryer B J, Gosse W, et al. 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.
[12] 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.
[13] 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.
[14] 石贵勇, 孙晓明, 王生伟, 等. 云南白马寨铜镍硫化物矿床 Re – Os 同位素定年及其地质意义[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2451 – 2456.

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn