

铂矿标准物质的核分析方法研究

刘晓辉, 童纯菡, 李雪贞

(成都理工大学应用核技术与自动化工程学院,四川 成都 610059)

【摘要】 针对铂矿标样基体中高铜、高镍、高硫等特点,对常规的镍钨试金预处理中子活化分析流程作了适当改进,包括铂矿样品的灼烧、调节试金配方、改变酸溶条件和仪器测试条件。流程中铂族元素的回收率均在86%以上。用南非的铂矿标准物质SARM7和我国的铜镍硫化物铂族元素标准物质975作了对照分析,结果与标准值相符,表明改进后的流程适用于同类含铂铜镍矿样品中铂族元素的测试。

【关键词】 镍钨试金;中子活化分析;铂族元素;铜镍矿;标准物质

中图分类号:O614.82 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2004)04-0035-04

铂族元素由于其特殊的物理、化学性质,在工业、国防上应用广泛,同时也是地质地球化学和宇宙化学作用过程的重要指示剂。铂族元素是典型的亲地核和地幔元素,在地壳中的含量极低,一般的分析方法难以满足要求,用镍钨试金预处理中子活化分析技术测试岩石、沉积物等地质样品中铂族元素的方法已趋成熟^[1~4]。20世纪90年代,我国研制的一系列铂族元素地球化学标准物质(GPt-1~GPt-7)^[5],已将镍钨试金预处理中子活化分析作为定值方法之一。

我国的铂族金属资源主要取自含铂铜镍矿床,铜镍铂矿标准物质的研制及相应的分析技术的研究,在铂矿勘探、矿产评价等方面都具有实用价值。针对甘肃金川、新疆富蕴、四川会理、云南弥渡等4

个典型的含铂铜镍矿床中矿石基体铜、镍、硫含量较高,采用镍钨试金预处理中子活化分析方法,测定铜镍铂矿标准物质(GS-Pt-1~GS-Pt-5)中的铂族元素。并通过改进常规的镍钨试金预处理中子活化分析流程,对这套铂矿标样(GS-Pt-1~GS-Pt-5)进行定值测试工作。

1 标样的采样背景和基体特点

采自甘肃金川的GS-Pt-1、GS-Pt-2号矿样产于陆台区隐生宙绿岩建造,镍橄榄岩侵入体的甘肃金川龙首山含铂铜镍矿床,其中 $w(\text{Pt})$ 、 $w(\text{Pd})$ 在 $0.1 \sim 12 \times 10^{-6}$ 范围内, $w(\text{Ru})$ 、 $w(\text{Rh})$ 、 $w(\text{Os})$ 、 $w(\text{Ir})$

的范围为 $1 \times 10^{-9} \sim 20 \times 10^{-9}$ 。

采自新疆富蕴的 GS-Pt-3 号矿样产于过渡壳型古生代类暗色岩建造,辉长岩-苏长岩侵入体的新疆富蕴喀拉通克含铂铜镍矿床,其 $w(\text{Pt})$, $w(\text{Pd})$ 为 $0.3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$; $w(\text{Ru})$, $w(\text{Rh})$, $w(\text{Os})$, $w(\text{Ir})$ 的范围为 $3 \times 10^{-9} \sim 4 \times 10^{-9}$ 。

GS-Pt-4 采自四川会理含铂铜镍矿床,矿区内岩浆活动主要是海西期基性、超基性岩浆的侵入,岩性为辉绿岩、辉绿辉长岩和辉石岩,产出形式以沿构造方向侵位的岩脉、岩床为主,为海西期侵入的贫碱、低铝、贫钙的含铂(族)铜镍矿化铁质超基性岩体,矿样中 $w(\text{Pt})$, $w(\text{Pd})$ 为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ru})$, $w(\text{Rh})$, $w(\text{Os})$, $w(\text{Ir})$ 的范围为 $0.7 \times 10^{-9} \sim 2.2 \times 10^{-9}$ 。

采自云南弥渡的 GS-Pt-5 号矿样产于裂谷带晚生代类暗色岩建造,镁铁-超镁铁质岩床体的含铂贫铜镍矿床,其 $w(\text{Pt})$, $w(\text{Pd})$ 在 $0.1 \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 范围为, $w(\text{Ru})$, $w(\text{Rh})$, $w(\text{Os})$, $w(\text{Ir})$ 的范围为 $7 \times 10^{-9} \sim 25 \times 10^{-9}$ 。

此套铂矿标样均采自含铂(族)铜镍矿床,矿样基体中 Cu, Ni, S, Au, Ag 的质量分数相对较高(表 1)。

表 1 铂矿标样中组份的质量分数, $w(\text{B})/\%$

Table 1 The content of elements in platinum ore reference materials (in percentage)

样品编号	SiO ₂	MgO	TFe ₂ O ₃	S	Cu	Ni	Ag	Au
GS-Pt-1	28.33	26.48	23.25	7.44	3.36	1.90	21.83	2.31
GS-Pt-2	26.10	12.80	34.88	13.57	2.89	1.88	17.77	1.43
GS-Pt-3	26.18	15.30	33.83	13.41	3.42	1.80	18.30	1.45
GS-Pt-4	62.50	5.95	2.27	0.19	0.68	0.011	8.70	2.12
GS-Pt-5	38.44	28.40	13.46	0.17	0.11	0.21	0.78	0.17

注:由西安综合岩矿测试中心提供, $w(\text{Au})$, $w(\text{Ag})$ 为 10^{-6}

2 常规镍钼试金预处理中子活化分析实验方法

常规的实验流程是以镍钼试金作为预富集手段,将铂族元素捕集到镍钼扣中,用盐酸溶解扣,收集残渣并送入核反应堆辐照,用中子活化方法分析,完成铂族元素的测定。

2.1 镍钼试金预富集

常规的试金配方为:样品 20 g、镍粉 1 g、硫 0.5 g、面粉 2 g、硼砂 40 g、碳酸钠 20 g、石英砂 4 g。将样品与捕集剂、熔剂均匀混合后在 850℃ 熔炼,再升温至 1 000℃,即可得到重约 1 g 的镍钼扣,镍钼扣质地坚硬、有金属光泽。将镍钼扣粉碎后用 6 mol/L 盐酸加热溶解,过滤、清洗,得到极微量的残渣,以备中

子活化方法使用。

该流程适用于岩石、土壤及沉积物等地质样品,但若套用于含铂铜镍矿样品则会出现以下两个问题(铂矿标样 GS-Pt-1~GS-Pt-5 中,GS-Pt-1 的基体较为典型,以它为例)。

(1)熔炼得到的镍钼扣异常。GS-Pt-1 的“异常扣”质量在 2 g 以上,且质地松脆、无金属光泽,与正常的镍钼扣差异明显。通过化学方法分析“异常扣”的元素组成,除 Ni, S 以外,还有 Cu, Pb, Co 等贱金属。熔炼过程中矿石的 Ni 和 S 大量进入镍钼扣,使扣重增大;由于矿石中 S 含量大,致使捕集剂镍、硫比例失调——硫过量,而 Cu, Pb, Co 等元素以硫化物的形式混入镍钼扣,最终形成“异常扣”。

(2)“异常扣”在 6 mol/L 的盐酸溶液中会残留大量黑色沉淀,混入铂族元素残渣。这是由于“异常扣”中存在大量贱金属硫化物,其中部分难溶物如 PbS 形成沉淀。

2.2 中子活化分析

辐照:预富集得到的残渣送入游泳池式试验型反应堆辐照,热中子积分注入量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。

仪器:采用高纯 Ge 探测器,相对效率 20%,分辨率为 1.90 keV,对 ^{60}Co 1332 keV,峰康比为 54:1,后接 918A 型智能多道 γ 能谱仪。

测量安排:对于岩石、土壤及沉积物样品,冷却 12 h 后测 Pd(88 keV),冷却 5 d 后测 Pt(158 keV),冷却 12 d 后测 Os(129 keV)、Ir(316 keV 和 468 keV)、Ru(497 keV);检出限 $w(\text{B})/(10^{-9})$:Pt 0.7, Pd 1.0, Os 0.2, Ir 0.008, Ru 0.7。

同样,常规的中子活化测试条件不适合含铂铜镍矿样品,问题在于:(1)仪器测试过程中, γ 能谱的本底较高。原因之一是矿石基体中 Au, Ag 质量数较高,它们与铂族元素同时富集于残渣中,而且其热中子反应截面高(Au:99 barn, Ag:88 barn)。原因之二是贱金属硫化物混入残渣,如 Co 等。上述元素活化后产生的 γ 射线谱及其连续分布的康普顿散射谱抬高了整个 γ 能谱的本底,直接导致被测元素的检出限变差。GS-Pt-1 的检出限 $w(\text{B})/(10^{-9})$:Pt 240, Pd 200, Os 6.0, Ir 0.06, Ru 7.5, 远高于岩石、土壤及沉积物样品。(2)仪器测试过程中, Au 对 Pt 的干扰明显。Pt 的分析核反应为 $^{198}\text{Pt}(n, \gamma)^{199}\text{Pt}(-\beta)^{199}\text{Au}$, 测量的目标特征峰为 ^{199}Au 的 158 keV;而 ^{199}Au 也可由以下反应生成^[6,7]。 $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}(n, \gamma)^{199}\text{Au}$ 样品中 $w(\text{Au})$ 接近甚至超过 $w(\text{Pt})$, 这就造成 Au 对 Pt 的干扰修正不准确。(3)通过与此套标样的初测结果(表 1)进行比较, Pd 的分析结果明显偏

高。其原因可能是残渣中混入了 PbS 沉淀,与铂族元素一同进入活化样品;这些 Pb 相对铂族元素而言量很大。Pb 的 K 吸收限是 88.0 keV, K 系特征 X 射线的能量在 72.8 keV~87.3 keV 范围内^[8]。仪器测试时,样品的 γ 射线谱在低能区形成十分丰富的康普顿散射射线,激发 Pb 产生次生特征 X 射线;这些 X 射线恰好与 Pd 的 88.0 keV 特征 γ 射线重合并被探测器接收,从而干扰 Pd 的测量,造成正误差。

3 分析流程的改进及效果

针对以上情况,对常规镍铈试金中子活化分析流程进行了适当改进,以适应含铂铜镍矿样品的分析。改进之处包括:矿样先经过灼烧再进行试金富集,调节试剂配方,调节镍铈扣的酸溶条件,仪器测试过程中改变测量条件,扣除干扰。

(1)灼烧矿样。预处理前,将铂矿样品置于 650℃ 下灼烧 1 h,可以达到去硫的目的。灼烧前后,样品的比较结果列入表 2。灼烧后的样品经熔炼得到的镍铈扣质量减少、质地正常、具有金属光泽。用化学方法分析灼烧前后样品的镍铈扣元素组成,比较结果示于图 1。由图 1 可知,经过灼烧的样品的镍铈扣中杂质金属明显减少。

表 2 GS-Pt-1 灼烧前后镍铈扣质量比较

Table 2 The weight of nickel sulfide button in uncauterant sample and cauterant sample of GS-Pt-1

GS-Pt-1	样品质量 m/g	捕集剂质量 m_1/g		镍铈扣质量 m_2/g
		Ni	S	
样品未经灼烧	10	1	0.5	2.75
样品经过灼烧	10	1	0.5	1.75

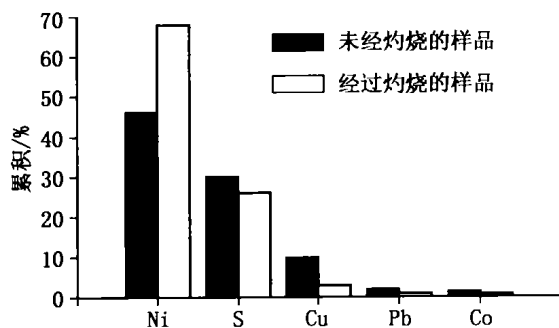


图 1 未经灼烧和经过灼烧的样品镍铈扣元素组成
Fig. 1 The content of elements in nickel sulfide button in uncauterant sample and cauterant sample

(2)调节试剂配方。针对矿石基体中 S 含量高,减少了捕集剂中硫的比例。适当增加了熔剂的量,以助杂质金属进入熔渣。通过实验比较,获得试剂配比方案如表 3 所示。

表 3 GS-Pt-1~GS-Pt-5 试金配料

Table 3 Fire-assay mixtures for GS-Pt-1~GS-Pt-5

样品编号	m (Ni)/g	m (S)/g	m ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)/g	m (Na_2CO_3)/g	m (SiO_2)/g
GS-Pt-1	1	0.4	35	20	6
GS-Pt-2	1	0.4	35	20	6
GS-Pt-3	1	0.4	35	20	6
GS-Pt-4	0.8	0.3	30	15	1
GS-Pt-5	0.8	0.3	30	15	3

注:样品质量均为 10 g,还原剂(面粉)质量均为 2 g

(3)调节酸溶条件。溶解镍铈扣时,改用 12 mol/L 的浓盐酸,在微沸状态下溶解至少 6 h。溶解过程中需酌量添加盐酸,以保证浓度条件。黑色沉淀明显减少,从而减少贱金属进入残渣。

(4)仪器获取 γ 射线谱测量阶段,适当延长冷却时间。为了减少 Au(^{198}Au 半衰期 64.7 h)产生的散射本底,在测量元素 Pt(^{199}Au 半衰期 75.4 h),Os(^{191}Os 半衰期 369.6 h),Ir(^{192}Ir 半衰期 177.6 h),Ru(^{103}Ru 半衰期 944.4 h)前适当延长冷却时间。测量安排:冷却 1 d 后测 Pd,冷却 10 d 后测 Pt,冷却 15 d~20 d 后测 Os, Ir, Ru。以 GS-Pt-1 为例,检出限 $w(\text{B})/(10^{-9})$ 明显降低:Pt 90, Pd 140, Os 3.0, Ir 0.03, Ru 3.8。

(5)利用化学剥谱方法修正 Au 对 Pt 的干扰。样品辐照时加入 Au 化标,用于计算样品中的 Au 质量分数以及 Au 对 Pt 的干扰系数。在热中子积分注量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的辐照条件下, Au 对 Pt 的干扰系数 $f \approx 1.7 \mu\text{gPt}/\mu\text{gAu}$ 。根据样品中 Au 质量分数,对 Pt 作干扰修正,提高了 Pt 的测量准确度。

4 结果讨论

4.1 测试结果

利用改进后的镍铈试金预处理中子活化分析方法,测定了铜镍铂矿标准物质 GS-Pt-1~GS-Pt-5 中的 4 个铂族元素,结果列入表 4。值得提出的是,溶

表 4 GS-Pt-1~GS-Pt-5 的分析结果. $w(\text{B})/10^{-9}$

Table 4 Results for PGE in GS-Pt-1~GS-Pt-5 (in $[\times 10^{-9}]$)

样品编号	Pt	Os	Ir	Ru
GS-Pt-1	2.32 ± 0.30	(1.76)	1.60 ± 0.10	(1.94)
GS-Pt-2	9.82 ± 0.91	7.89 ± 0.83	4.57 ± 0.21	4.12 ± 0.43
GS-Pt-3	0.849 ± 0.069	2.62 ± 0.23	3.07 ± 0.13	3.04 ± 0.74
GS-Pt-4	4.19 ± 0.51	3.81 ± 0.61	1.59 ± 0.13	(0.83)
GS-Pt-5	0.347 ± 0.045	7.45 ± 0.87	24.2 ± 2.2	7.12 ± 0.50

注: $w(\text{Pt})$ 为 10^{-6} ;“()”中的数据小于检出限,仅供参考

解镍铈扣的过程中, PbS 沉淀尚无法完全去除。因此仪器测试时, Pb 对 Pd 的干扰仍不可忽视,而流程中消除 Pb 的方法还有待探索,此处不提供 Pd 的分析结果。Rh 的测试需要在微型反应堆作短照分析,由于条件有限,没有作 Rh 的分析。

4.2 回收率实验

在相同流程下,使用铂族元素化学标准作了回收率实验,数据见表5。由表5看出,流程改进后Pt、Os、Ir、Ru的回收率均在86%以上,能够满足测试要求。

表5 铂族元素回收率
Table 5 The recovery rate of PGE

铂族元素	Pt	Os	Ir	Ru
回收率, %	92.3	88.0	89.7	86.6

4.3 质量监控

定值测试过程中以南非的含铜镍铂矿标准物质SARM7和地质矿产部峨嵋矿产综合研究所制备的铜镍硫化物铂族元素标准物质975作为质量监控,数据见表6。监控样品的测量值与标准值吻合,证明

分析流程可靠。

表6 质量监控标样SARM7和975分析结果 $w(B)/10^{-4}$

Table 6 Results for PGE in standard SARM7 AND 975 (in $[\times 10^{-4}]$)

监控样品		Pt	Os	Ir	Ru
SARM7	标准值	3.74	63	74	430
	测量值	3.38	65.0	72.6	423
975	标准值	0.2~0.3	27	24	22
	测量值	0.215	22.7	23.4	21.0

注: $w(Pt)$ 为 10^{-6}

由于这套标样正处于研制过程中,标准值尚未确定。通过回收率实验和质量监控的结果,可以证明改进后的镍钨试金预处理中子活化分析流程适合含铂铜镍矿样品的分析。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 李晓林, 童纯茜, 朱节清. 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[J]. 岩矿测试, 1998, 17(3): 167-171.
- [3] 高洪涛, 屈文俊, 杜安道, 等. 低空白镍钨试金预富集中子活化分析测定地球化学标准物质中的铂族元素[J]. 分析化学研究简报, 1999, 27(5): 566-569.
- [4] 李刚, 周长祥, 袁家义, 等. 镍钨试金富集—中子活化分析测定地质样品中的铂族元素[J]. 河南化工, 2003, (9): 33-36.
- [5] 鄢明才, 王春书, 顾铁新, 等. 铂族元素地球化学标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 1998, 17(1): 1-21.
- [6] 侯泉林, 马配学. 中子活化分析铂族元素的干扰反应问题[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 18-21.
- [7] 李晓林, 柴之芳, 毛雪瑛. 铂族元素中子活化分析的干扰核反应[J]. 中国科学(A辑), 1998, 28(5): 447-452.
- [8] 曹利国, 周蓉生. 核地球物理勘查方法[M]. 北京: 原子能出版社, 1991, 292.

STUDY OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN PLATINUM ORE REFERENCE MATERIALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

LIU Xiao-hui, TONG Chun-han, LI Xue-zhen

(College of Applied Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: A method for determination of platinum group elements (PGE) in copper-nickel platinum ore reference materials GS-Pt-1-5 by neutron activation analysis after nickel sulfide fire assay preconcentration was developed. According to the characteristics of copper-nickel mine—being abundant in Cu, Ni and S, the conventional process of preconcentration and analysis conditions were modified, including burn ore sample, adjusting fire-assay mixtures, changing dissolving and instrument analysis conditions. The improved method has been verified by analysis recovery rate ($>86\%$) of PGE in chemical standard and determination of PGE in reference materials SARM7 and 975. The results are satisfactory and the improved method is suitable for determination of PGE in copper-nickel ore.

Key words: nickel sulfide fire assay; neutron activation analysis; platinum group elements (PGE); copper-nickel ore; reference material

ISSN 1001-6872(2004)04-0035-04; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Liu Xiaohui, male, 26 years old, a candidate for MS of mineral resources prospecting and exploration. Now he is engaged in mineral resources prospecting and application of under technology.