

铊锑试金-电感耦合等离子体质谱法测定矿石中铂族元素

邵 坤, 范建雄

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 成都 610041)

摘要:在铊试金配料中加入 0.2 g 锑粉进行熔炼, 由于锑的保护作用, 试金扣经水浸泡粉化后用(1+1)盐酸分解时钅不损失。铂族硫化物滤渣加 10 mg 锑粉保护, 用 2 mL 王水在 240℃ 下密闭消解 1.5 h 可完全溶解, 试液采用 ICP-MS 测定。方法对铂族元素(钌、铑、钇、铈、铉和铂)检出限在 0.03~0.16 ng/g 之间, 相对标准偏差(*RSD*, *n*=6)为 3.9%~8.9%, 国家标准物质测定值和认定值基本吻合, 方法还可实现氧化镍源的提纯和循环使用。

关键词:分析化学; 铊锑试金; 矿石; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 铂族元素(PGEs)

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0069-04

Analysis of Platinum Group Elements in Ores by the Combination of Nickel-Antimony Sulphide Fire Assay and ICP-MS

SHAO Kun, FAN Jianxiong

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Chengdu 610041, China)

Abstract: 0.2 g antimony powder was mixed with nickel sulphide assaying ingredient, and the mixture was smelted. Due to the protection of antimony, the loss of Os did not occur during the decomposition with 1:1 HCl of the product which was obtained from water soaking and pulverization of the nickel-antimony sulphide button. After filtered, the platinum sulphide residue was mixed again with 10 mg antimony powder as the protective agent, and digested completely by 2 mL aqua regia at 240℃ for 1.5 h in a sealed reactor. Finally, six platinum group metals in the resulting solution were analyzed by ICP-MS. The detection limit was in the range of 0.03~0.16 ng/g, and the relative standard deviations (*RSD*, *n*=6) were between 3.9% and 8.9%. The analytical results were in good agreement with the certified value of geological reference materials. In addition, the purification and recycling of nickel oxide could be accomplished by using the analytical method established in this work.

Key words: analytical chemistry; nickel-antimony sulphide fire assay; ores; inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); platinum group elements(PGEs)

在铂族元素的火法富集中, 铊试金能够一次熔矿、同时捕集 6 个铂族元素, 特别是对于难熔的铜镍硫化矿、铬铁矿等样品, 解决了其他试金法不易分解或难以捕集的问题^[1]。铊试金与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)结合是目前测定铂族元素的最优方法之一^[2], 但需采用同位素稀释法来克服钅的氧化损失^[3], 试剂成本高, 不利于国内普通实验

室的铂族样品例行分析。

文献提到铊试金配料中加入毫克量锑可以提高铂族元素的回收率^[4]; 铊试金的留铊灰吹法可以保护钅不被氧化^[5], 即使铊合粒采用王水处理钅依旧不损失^[6]。基于此, 本文结合铊、锑两种试金法, 依据锑可增强铂族化学稳定性, 尤其是可保护钅不被氧化的特性, 在铊试金配料中加入锑粉, 与试样

熔炼形成铈锑扣而与熔渣分离,实现了铂族元素的定量富集和回收,相比于传统的铈锑试金法^[5],克服了二次试金的弊端,建立了新型铈锑试金-ICP-MS法同时测定矿石中全部铂族元素的方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备及工作条件

1) 试金和溶样设备: SX2-10-13 马弗炉(上海天页实验电炉厂),最高工作温度 1300℃; 250 mL 试金专用粘土坩埚; 对位聚苯(PPL)密闭溶样罐(上海予名仪器设备厂),最高工作温度 280℃; 101-4A 烘箱(北京中兴伟业仪器有限公司),最高工作温度 300℃。

2) ICP-MS: PE NexIon 350s 型。测定工作参数为: 射频功率 1400 W; 冷却气流速 15.0 L/min; 辅助气流量 1.2 L/min; 雾化气流速 0.82 L/min; 测量方式为跳峰; 扫描次数 10; 延迟时间 20 s。

1.2 试剂和材料

1) 样品: 铜镍硫化矿样品(GBW07198)、橄榄岩样品(GBW07290)、辉石橄榄岩样品(GBW07291)、铬铁矿样品(GBW07292)和贫铂钨矿石样品(GBW07293),均为国家一级标准物质。

2) 试金配料: 氧化镍、硼砂、碳酸钠、硫磺粉、石英砂、还原铁粉、锑粉、过氧化钠、偏硼酸锂等均为分析纯; 面粉,市售。

3) 溶液和试剂: 钨、铼、钼、铱和铂单元素标准储备溶液($\rho=1000 \mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。钨标准储备溶液($\rho=200 \mu\text{g/mL}$), 配制方法见文献[6]。铂族元素混合标准工作溶液: 由上述储备液逐级稀释混合配制而成, 介质为王水($\varphi=5\%$)。铟、铱单标准储备液($\rho=100 \mu\text{g/mL}$, 国家标准物质研究中心), 使用前用(1+99)硝酸逐级稀释成混合溶液($\rho=50 \mu\text{g/L}$)。

实验所用盐酸、硝酸等均为优级纯。实验用水为蒸馏水。所有空白溶液、标准溶液和待测试液均通过三通管在线加入内标溶液。

1.3 实验方法

1) 试金熔炼: 样品与混合配料混匀后转入粘土坩埚中, 上面再覆盖一层混合配料, 放入已升温至 900℃ 马弗炉中熔炼 10~15 min, 再升温至 1050℃ 并保持 40~50 min。待熔体平静无气泡时取出, 趁热倒入铁模中, 冷却后取出铈锑扣。

2) 试金扣溶解: 将铈锑扣置于 250mL 烧杯中,

用 20 mL 水浸泡松散成粉末, 再用 100 mL(1+1)盐酸加热微沸至溶液变清且无小气泡。稍冷后用 0.45 μm 滤膜抽滤, 用(1+9)盐酸和水洗涤沉淀数次。

3) 试液制备和测定: 将沉淀和滤膜一同转入 PPL 密闭溶样罐中, 补加 10 mg 锑粉和少许水, 混匀, 加入 2 mL 新配王水, 封闭, 于 240℃ 烘箱中溶解 1.5 h。密闭溶样罐冷却后将罐内物料转入 25 mL 比色管中, 定容, 摇匀静置。

以铟和铱作内标, 取上清液用 ICP-MS 测定。随同做流程空白实验。

2 结果与讨论

2.1 试金配料比调整

镍与锑均为亲硫元素, 它们的原子半径、氧化物及硫化物自由能相近^[7], 且铈试金和锑试金的熔炼温度也接近^[5], 因此镍与锑的硫化物在高温下易形成稳定的固溶体合金。铈试金配料比主要参考文献[1], 并根据实际样品性质作适当调整。本文以 GBW07293 样品为实验对象, 按 1.3 节的实验方法, 分别添加 0.1、0.2、0.5、1.0 和 1.5 g 锑粉进行熔炼, 考察钨的回收率, 结果如表 1 所列。

表 1 锑粉用量对钨回收率的影响

Tab.1 Effect of Sb dosage on the recovery of Os

锑粉量/g	试金扣	泡水情况	钨回收率/%
0	黑色, 易粉化	易松散	92.5
0.1	黑灰色, 性脆	易松散	93.3
0.2	钢灰色, 性脆	易松散	95.7
0.5	钢灰色, 性脆	易松散	96.6
1.0	灰白色, 坚硬	不松散	95.2
1.5	灰白色, 坚硬	不松散	96.1

由表 1 可见, 只要有 0.2 g 锑粉存在, 钨的回收率可达 95% 以上。但是锑粉量超过 1.0 g, 熔炼出的铈锑扣质地坚硬, 不易松散, 分解时间过长。

基于上述实验, 对于一般地质样品(按 20 g 样品量)最终确定的配料比为硼砂 20 g、碳酸钠 15 g、氧化镍 1.5 g、石英砂 3 g、硫磺粉 3 g、面粉 1.5 g、还原铁粉 2 g、锑粉 0.2 g。对于铬铁矿样品(按 10 g 样品量), 以偏硼酸锂和过氧化钠替代硼砂和碳酸钠, 试金配料比调整为偏硼酸锂 25 g、过氧化钠 20 g、氧化镍 5 g、石英砂 9 g、硫磺粉 5 g、面粉 1 g、锑粉 0.2 g。以该配料比熔炼铬铁矿 GBW07292 样

品, 熔渣的粘度均匀, 渣扣易分离, 未发现有不熔颗粒。

2.2 试金扣溶解

实验发现, 铈试金扣常呈现黑色, 而铈铈扣表面及断口处为钢灰色, 放入水中约 2 h 即松散完全, 粉末呈黑灰色。铈试金扣用盐酸分解时常需保留少量硫化氢, 以防铂族元素损失。但是硫化氢的量较难控制, 从而导致测定结果不稳定。本文所得铈铈扣在盐酸分解气泡冒尽时, 即使停留 10 min 再过滤, 包括铈在内的铂族元素未有明显损失, 这说明铈对铈的化学稳定性有增强作用。尽管其增强机理尚不清楚, 但作者在进行铈试金操作时, 将灰吹后的铈合粒用王水分解, 然后使用 ICP-MS 监测铈的信号强度变化(不同价态的铈在 ICP 中灵敏度有差异), 结果表明铈在含铈的王水中至少可稳定存在 6 个月(未做更长时间的实验)。

作者在长期实践中还发现, 高硫样品采用铈试金熔炼成的铈扣性脆, 呈黑灰色, 灰吹时排出大量的黑烟和黑渣。对黑渣进行化学分析发现其中含有大量的硫, 这可以证实铈扣中有铈硫化物的生成。另外, 铈铈扣经盐酸分解后, 对滤液进行测定时发现含有大量的铈, 而滤渣中铈含量甚微。由于铈不被盐酸所分解, 本文据此推测铈铈扣中铈仍以硫化物为主, 因此能被盐酸分解。

根据铂族硫化物的性质, 除硫化铈外其他硫化物均可缓慢溶于王水。本文采用新配王水在 PPL 密闭溶样器中加热增压消解, 结果如表 2 所列。

表 2 消解时间对铈回收率的影响

Tab.2 Effect of the digesting time on the recovery of Rh

时间/h	待测液外观	铈回收率/%
0.5	有黑渣	59.6
1.0	有黑渣	87.4
1.5	清亮	98.5
2.0	清亮	98.9

表 2 结果表明, 在 240℃ 下仅需 1.5 h 可将硫化铈消解完全。实验还考察了密闭溶样过程对铈泄露损失的影响, 发现损失量小到可不计。但考虑到铈在王水中的不稳定性, 因而在硫化物消解时补加 10 mg 铈粉。

2.3 氧化镍提纯

铈试金的空白值主要源于镍试剂, 基于本文的试金分离原理, 建立了一种获取低空白镍源的方法。具体操作为: 按 1.3 节的试金-溶解方法, 不加

样品进行氧化镍的提纯实验操作, 或直接采用铈铈扣溶解后的溶液, 滤除硫化物后, 滤液用氢氧化钠溶液中和并调至 pH=8~9, 加入碳酸钠溶液沉淀, 过滤, 并用热水冲洗沉淀数次。将沉淀置于 105℃ 烘箱中烘干, 接着放入 350℃ 马弗炉中煅烧 2~3 h, 所得块状氧化镍经研细后可作为试金镍源备用。所得氧化镍的铂族元素含量测定值列于表 3。

表 3 氧化镍的空白值比较

Tab.3 Comparison of blank values of Ni₂O₃ / (ng/g)

状态	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
提纯前	2.4	0.4	1.6	0.57	1.1	1.3
提纯后	0.10	0.05	0.19	0.05	0.09	0.16

由表 3 可以看出, 采用本法提纯过的氧化镍中铂族空白值远低于提纯前。因此本文选择提纯后的氧化镍作为镍源。需要注意的是采用本法制备的氧化镍中会含有部分铜、铁、铈等杂质, 但不影响铈试金的使用。本法的最大特点在于, 镍可回收并循环使用, 从而间接地降低了分析成本, 减少了环境影响。

2.4 干扰及校正

质谱干扰和基体效应是 ICP-MS 干扰考察的重点。铈试金和铈试金富集铂族元素的最终溶液类型和基体是基本一致的。作者曾对 ICP-MS 测定铂族元素的干扰进行过大量研究^[6], 因此常规干扰校正不再赘述。铈试金中铈扣通常采用盐酸分解结合碲共沉淀来富集铂族元素, 但是文献[8]提到铜镍硫化矿样品进行碲共沉淀时, 会形成大量铜的硫化物黑色沉淀, 导致 ICP-MS 的质谱干扰和基体效应; 若不加碲, 则铂族元素回收率偏低。本文对铈试金待测液中贱金属的含量进行了测定, 发现铜、镍等元素含量极低, 不干扰测定。在后续铂族硫化物分解时, 补加的铈粉量也不足以引起基体效应。

2.5 方法检出限、精密度及准确度

根据 IUPAC 推荐的方法, 按 1.3 节实验方法进行 11 次全流程空白实验。考虑称样量和扣除氧化镍空白值的同时, 计算标准偏差, 以 3 倍标准偏差计算检出限(ng/g)为: Ru 0.11、Rh 0.04、Pd 0.16、Os 0.09、Ir 0.03、Pt 0.12。

按 1.3 节实验方法对 GBW07293 样品重复实验 6 次, 考察方法的重现性, 测定结果的相对标准偏差(RSD)为: Ru 8.1%、Rh 7.4%、Pd 5.6%、Os 8.9%、Ir 8.3%、Pt 3.9%。

应用本方法对铂族元素国家一级标准物质进行

测定(各平行测定 3 份),考察方法的准确度,结果列于表 4。由表 4 可以看出,测定值和认定值基本吻合。

表 4 方法的准确度 ($n=3$)

Tab.4 Accuracy of the method for PGEs ($n=3$)		/(ng/g)					
样品	来源	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
GBW07198 (铜镍硫化矿)	测定值	8.4	16.5	382	10	20.9	365
	认定值	7.8	18	400	8.2	23.6	380
GBW07290 (橄榄岩)	测定值	15.3	1.1	5.2	8.9	4.5	6.0
	认定值	14.8	1.3	4.6	9.6	4.3	6.4
GBW07291 (辉石橄榄岩)	测定值	3.1	3.9	57.5	2.2	5.2	54
	认定值	2.5	4.3	60	2.4	4.7	58
GBW07292 (铬铁矿)	测定值	497	12.3	14.7	337	129	17.6
	认定值	527	10	15.2	353	136	20
GBW07293 (贫铂钨矿石)	测定值	13.9	25.1	516	17.4	24.3	427
	认定值	13	22	568	15.6	28	440

3 结论

1) 克服了传统铈锑试金法需二次试金的弊端,无需添加同位素稀释剂和共沉淀剂,对于难熔的铜镍硫化矿、铬铁矿等样品有较好的分解和富集效果。

2) 由于加入铈的保护作用,铈锑扣在盐酸分解时,包括钨在内的铂族元素几乎不损失。铂族硫化物杂质少,干扰小,采用密闭溶样法可快速消解难溶的硫化铈,所得试液适于 ICP-MS 测定。

3) 不加样品的条件下采用本试金法提纯,得到的氧化镍空白值进一步降低,镍可回收循环使用。

参考文献:

[1] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 41-52.
DONG S A. Modern analysis of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 41-52.

[2] 刘小荣, 董守安. 铂族元素和金的硫化镍试金预富集在现代仪器分析方法中的应用[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 45-52.
LIU X R, DONG S A. Application in modern instrumental analysis method of nickel sulfide fire assay

preconcentration of platinum group elements and gold[J]. Precious metals, 2002, 23(1): 45-52.

[3] 赵素利, 张欣, 李曼, 等. 铈锑试金-电感耦合等离子体质谱法测定硫铁矿中铂族元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 412-415.
ZHAO S L, ZHANG X, LI M, et al. Determination of platinum group elements in pyrite samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with nickel sulphide fire assay[J]. Rock and mineral analysis, 2011, 30(4): 412-415.

[4] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 108-111.
CAI S X, HUANG C. Analysis of precious metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 108-111.

[5] 林玉南, 钟学谊, 付育勋, 等. 铈试金和铈试金富集贵金属[J]. 分析化学, 1974, 2 (2): 31-37.
LIN Y N, ZHONG X Y, FU Y X, et al. Preconcentration of precious metal with NiS fire assay and Sb fire assay[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 1974, 2(2): 31-37.

[6] 邵坤, 范建雄, 杨常艳. 铈试金-电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿原矿中铂族元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 18-24.
SHAO K, FAN J X, YANG C Y. Determination of platinum group elements in vanadium-titanium magnetite by ICP-MS with antimony fire assay[J]. Metallurgical analysis, 2018, 38(5): 18-24.

[7] 刘新锦, 朱亚先, 高飞. 无机元素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 120-280.
LIU X J, ZHU Y X, GAO F. Inorganic elemental chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2006: 120-280.

[8] 石贵勇, 孙晓明, 张燕, 等. 铈锑试金富集-等离子体质谱法测定煌斑岩中铂族元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 241-244.
SHI G Y, SUN X M, ZHANG Y, et al. Determination of platinum group elements in lamprophyre sample by nickel sulfide fire assay-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and mineral analysis, 2008, 27(4): 241-244.