

文章编号: 0254 - 5357(2011)06 - 0723 - 04

铈镍试金富集 - 电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素

赵素利, 张 欣, 温宏利, 李 超, 屈文俊
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 黑色页岩中碳、硫、镍等元素的含量很高, 按照常规的铈镍试金熔剂配方不能形成较好的铈扣, 影响铂族元素准确定值。本文通过调整试剂配方、优化操作流程等方式建立了黑色页岩中铂族元素的铈镍试金 - 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定方法。结果表明, 加入适量硝酸钾可以将铂族元素回收率提高了大约 10%。用盐酸溶解铈扣之后, 溶液中仍然存在大量黑色沉淀, 不易过滤和溶解, 趁热在不断搅拌下加入 2~3 mL 三氯化铁溶液可以在很大程度上减少沉淀量, 降低实验操作的难度和不确定性。方法检出限 Ru 为 0.054 ng/g, Rh 为 0.040 ng/g, Pd 为 0.40 ng/g, Ir 为 0.032 ng/g, Pt 为 0.27 ng/g, Os 为 0.026 ng/g。精密度和准确度试验表明, 该方法稳定可靠, 可用于黑色页岩中铂族元素的准确测定。

关键词: 黑色页岩; 铂族元素; 铈镍试金; 电感耦合等离子体质谱法

Determination of the Platinum Group Elements in Black Shale by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Nickel Sulphide Fire-assay

ZHAO Su-li, ZHANG Xin, WEN Hong-li, LI Chao, QU Wen-jun
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: According to the characteristics of black shale with high abundants in C, S, Ni, Fe and Mo, the conventional reagent formula does not provide an ideal nickel sulphide button, which affects the accuracy of PGEs values. The improved reagent formula and optimized procedure of nickel sulphide fire assay have been developed for the determination of PGEs in black shale samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The addition of Potassium nitrate as an oxidant of the fusion flux increases the recovery of PGEs by about 10%. After digestion by HCl, there was still a great amount of precipitations on the bottom of the beaker. This problem was resolved by adding a moderate amount of ferric chloride (about 2 - 3 mL) with a hot solution and stirring. The detection limits of the method for PGEs are 0.054 ng/g for Ru, 0.040 ng/g for Rh, 0.40 ng/g for Pd, 0.032 ng/g for Ir, 0.27 ng/g for Pt and 0.026 ng/g for Os. The research results of different black shale samples are in good agreement with the reference values, showing that the method is reliable for determining the PGEs in black shale samples.

Key words: black shale; platinum group elements; nickel sulphide fire-assay; inductively coupled plasma-mass spectrometry

收稿日期: 2010 - 10 - 29; 接受日期: 2011 - 05 - 10

基金资助: 国土资源地质大调查项目(1212010816027)

作者简介: 赵素利, 工程师, 长期从事岩石矿物分析检测工作。E-mail: lixin6832@tom.com。

铂族元素(PGEs)金属在我国属紧缺矿产,资源贫乏。迄今已查明的基性、超基性岩型 PGEs 资源,远不能满足国民经济建设的需要,必须加紧探索 PGEs 成矿的新类型,拓宽找矿思路,扩大找矿远景。黑色页岩是指含较多有机碳($\geq 1\%$)及硫化物(以铁硫化物为主)的暗灰-黑色的硅质岩、碳酸盐岩、泥质岩(含层状凝灰岩)及其相应变质岩石组合的总称,形成于还原的海相环境^[1-2],是 PGEs 重要的容矿岩石,具有良好的找矿前景^[3-6]。因此,准确测定黑色页岩中 PGEs 的含量具有重要意义。

铈镍试金-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)由于能富集所有的 PGEs,具有样品代表性强、检出限低、灵敏度高优点被国内外实验室广泛认可,应用于各类地质样品中 PGEs 的分析检测^[7-15]。黑色页岩中碳、硫等元素的含量很高,按照常规的铈镍试金熔剂配方^[11-12]不能形成较好的铈扣,影响 PGEs 的定值。解决这个问题的简单方法就是减少称样量或预先对样品进行焙烧^[9-15]。但是这两种方法都有很大的缺点:称样量太少,不能保证样品的代表性;预先对样品进行焙烧会使 Os 等元素受到损失,且延长了样品处理流程,也可能造成样品的交叉污染。因此,在不改变称样量和样品性质的条件下准确测定黑色页岩中 PGEs 的含量具有重要意义。本文通过改变试剂配方等手段对常规方法进行了改进,并对实际样品进行了分析检测,验证了方法的精密度和准确度。

1 样品来源及主要成分

本实验主要以河南省地质调查院提供的黑色页岩样品(BY-1)为代表,对铈镍试金-ICP-MS测定PGEs的方法进行反复试验,得出最佳实验条件,然后用新建的实验方法对两种未知黑色页岩样品(BY-2和BY-3)进行分析,检验分析结果的可靠性。3种黑色页岩样品的主要成分见表1。

2 实验部分

2.1 仪器及操作条件

仪器型号为TJA-PQ-ExCell电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国Thermo公司),测量条件见表2。所有PGEs在同一份溶液中同时测定,¹⁷⁵Lu内标溶液通过进样管三通在线加入。Ru、Rh、Pd、Ir、Pt的含量用常规标准溶液标准化测定,Os的含量用同位素稀释法计算求出。

表1 黑色页岩主要成分

Table 1 Composition of major elements in black shale samples

组分	$w_B/\%$			组分	$w_B/\%$		
	BY-1	BY-2	BY-3		BY-1	BY-2	BY-3
SiO ₂	29.01	25.50	40.33	S	13.32	17.02	5.91
Al ₂ O ₃	5.92	3.56	7.73	C	9.41	7.07	9.99
CaO	7.52	8.28	7.04	Fe	8.61	9.63	4.81
MgO	2.08	0.66	3.28	Ni	2.16	1.87	0.23
K ₂ O	1.49	1.05	2.28	Mo	3.90	5.92	0.62
Na ₂ O	0.44	0.12	0.11	Cu	0.16	0.058	0.024
TiO ₂	0.30	0.18	0.36	Zn	0.25	0.13	0.060
MnO	0.041	0.027	0.028	Ba	0.14	0.076	0.19
P ₂ O ₅	3.81	3.30	2.59	V	0.043	0.34	0.15

表2 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

Table 2 Instrument parameters of TJA-PQ-ExCell ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
ICP 功率	1350 W	跳峰	3 点/质量
冷却气流量	13.0 L/min	停留时间	10 ms/点
辅助气流量	0.7 L/min	扫描次数	100 次
雾化气流量	1.0 L/min	测量时间	60 s
采样锥孔径	1.0 mm		
截取锥孔径	0.7 mm		

2.2 标准和主要试剂

PGEs 基准物为光谱纯试剂。

钨同位素稀释剂¹⁹⁰Os 金属粉由美国橡树岭国家实验室提供,制备为1 mol/L NaOH 介质的标准溶液。

硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O):分析纯,100℃烘烤脱水备用。

SnCl₂·2H₂O:分析纯,制备成1 mol/L SnCl₂溶液(6 mol/L HCl 介质),制备后一个月内使用。

Na₂TeO₄·2H₂O:分析纯,制备成1 g/L 的Te 溶液(3 mol/L HCl 介质)。

FeCl₃:分析纯,制备成500 g/L 的水溶液。

Na₂CO₃、SiO₂、KNO₃、羰基镍均为分析纯。

2.3 样品制备

称取10.00 g 样品于玻璃三角瓶中,按试金配方分别加入试金熔剂,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定量¹⁹⁰Os 同位素稀释剂,放平坩埚,在试金物料表面加盖一层覆盖剂,放入已升温至1100℃的马弗炉中熔融1 h。取出坩埚,将熔融体倒入预先准备好的铁模中冷却,取出铈扣,粉碎,转入烧杯,盖上表面皿,加入60~80 mL 浓HCl 加热溶解至溶液变清且不再冒泡为止。趁热在不断搅拌

下加入适量 FeCl_3 溶液,使沉淀进一步减少。加入 0.5 mL 碲共沉淀剂和适量 SnCl_2 溶液,在电热板上保温 1 h 后放置数小时使碲凝聚。用 0.45 μm 滤膜负压抽滤,2 mol/L HCl 和水交替洗涤沉淀数次,然后将沉淀和滤膜一同转入聚四氟乙烯封闭溶样器,加入新配制的王水 1 mL,旋紧瓶盖,在约 120℃ 的电热板上加热分解 2~3 h,冷却后转入 10 mL 比色管中,定容待测。

3 结果与讨论

3.1 试金配方优化

铈镍试金富集过程中,铈扣的好坏与样品组成和试金配方密切相关。试金配方中镍、硫的比例十分重要,硫比例过低,不能保障镍全部进入铈扣,影响 PGEs 的回收;硫比例过高,会使较多的硫进入铈扣,妨碍扣在 HCl 中的溶解^[15]。由表 1 黑色页岩的组成可知,黑色页岩中 C、S、Ni 等成分的含量较高,与基性岩差异较大,需要对常规试金配方^[11-12] 进行优化。样品 BY-1 的称样量为 10 g 时,调整试金配方为:25 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 18 g Na_2CO_3 + 1.8 g 羰基镍 + 0.8 g 升华硫 + 5 g SiO_2 + 1 g 面粉。多次试验结果表明,PGEs 的测定值普遍低于参考值。加入适量 KNO_3 可将试样中多余的硫化物氧化,同时避免硫化物形成冰铜而使 PGEs 受到损失^[15],并将 PGEs 的回收率提高了大约 10%。

分别加入 0~7 g KNO_3 ,PGEs 的分析结果见表 3。随着 KNO_3 的增加,铈扣逐渐变得小而光泽,PGEs 回收率也有显著提高。当 KNO_3 加入量大于 5 g 时,测定结果最佳。然而, KNO_3 过多会消耗大量还原剂,因此选择最佳 KNO_3 加入量为 5~6 g。

表 3 不同硝酸钾加入量铂族元素的分析结果

Table 3 Analytical results of PGEs obtained for different potassium nitrate addition		$w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$				
元素	KNO ₃ 加入量					参考值
	0 g	2 g	4 g	5 g	7 g	
Ru	4.59	4.98	4.83	5.10	5.54	5.4
Rh	9.06	8.09	10.8	11.9	11.9	11.5
Pd	225	272	268	272	276	271
Ir	2.14	1.83	2.00	2.33	2.01	2.8
Pt	193	257	293	276	297	265
Os	88.2	83.1	87.0	92.0	89.1	98.2

3.2 三氯化铁的加入

黑色页岩样品含硫量高,在溶扣时会产生大量的黑色絮状沉淀,给后续处理带来不便,且容易造成 PGEs 损失。趁热在不断搅拌下加入 500 g/L FeCl_3 溶液可以将沉淀溶解,使杂质进一步减少^[15]。实验发现随着 FeCl_3 加入量增加,沉淀逐渐减少;加入适量 FeCl_3 溶液(2~3 mL)后,沉淀量降至最小,且 PGEs 没有明显损失。

3.3 方法检出限

对铈镍试金-ICP-MS 法测定黑色页岩样品中 PGEs 的全流程空白进行了 8 次独立分析,由空白值得出方法检出限(空白值+空白值标准偏差的 3 倍),结果见表 4。

表 4 方法检出限

元素	$w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$				方法检出限	
	分次测定值				平均值	$L_D/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$
Ru	0.021	0.024	0.023	0.041	0.031	0.054
	0.034	0.034	0.036	0.038		
Rh	0.007	0.015	0.009	0.006	0.015	0.040
	0.020	0.013	0.031	0.021		
Pd	0.125	0.127	0.112	0.119	0.188	0.40
	0.260	0.259	0.250	0.250		
Ir	0.005	0.009	0.009	0.007	0.012	0.032
	0.010	0.027	0.012	0.016		
Pt	0.064	0.073	0.076	0.074	0.118	0.27
	0.160	0.184	0.150	0.160		
Os	0.017	0.021	0.019	0.012	0.016	0.026
	0.015	0.011	0.016	0.018		

3.4 方法精密度和准确度

利用建立的实验方法对黑色页岩样品 BY-1 进行了 11 次独立分析,考察方法的精密度和准确度。由表 5 可见,分析结果与参考值基本吻合,11 次测量结果的相对标准偏差(RSD)和相对误差(RE)多数小于 10%。按分析流程对未知样品 BY-2 和 BY-3 进行多次测定,Ir、Pt、Os 的测定结果与同位素稀释放定值基本一致,方法精密度与样品 BY-1 的结果相近,满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T 0130—2006)的监控要求。

4 结语

本文针对黑色页岩中碳、硫、镍等元素含量高的特点对常规试金配方进行了调整,建立了黑色页岩中铂

表5 黑色页岩中铂族元素的分析结果^①

Table 5 Analytical results of PGEs obtained for different black shale samples

项目	$w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$					
	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Os
样品 BY-1 ($n=11$)						
平均值	5.10	11.9	272	2.33	276	92.0
RSD/%	14.9	6.71	4.07	5.50	5.14	5.63
参考值 ^a	5.4	11.5	271	2.8	265	98.2
RE/% ^a	-5.56	3.48	0.37	-16.8	4.15	-6.31
参考值 ^b				2.51	285	94.2
RE/% ^b				-7.17	-3.16	-2.34
样品 BY-2 ($n=4$)						
平均值	5.55	11.7	281	2.11	260	122
RSD/%	17.8	8.91	2.60	9.79	2.29	4.45
参考值 ^b				1.98	256	134
RE/% ^b				6.57	1.56	-8.95
样品 BY-3 ($n=4$)						
平均值	1.20	1.74	59.2	0.34	38.9	16.4
RSD/%	5.05	9.06	2.41	7.35	2.67	8.20
参考值 ^b				0.37	41.5	19.4
RE/% ^b				-8.11	-6.27	-15.5

① a—参考值由河南省地质调查院提供;b—参考值由国家地质实验测试中心 Re-Os 同位素实验室采用同位素稀释法测定。

族元素的铈镍试金-电感耦合等离子体质谱测定方法。实验表明,在配方中加入适量硝酸钾可以帮助获得较好的铈扣,并将铂族元素的回收率提高了10%。在盐酸溶扣之后,趁热在不断搅拌下加入适量三氯化铁溶液可以大量减少沉淀量,降低后续处理的难度。大量样品测试结果表明,改善配方后的方法稳定可靠,方法检出限低,准确度和精密度均满足实际样品分析的要求。该方法为黑色页岩样品中铂族元素的准确测定提供了可靠手段,在铂族元素找矿中具有广泛的应用前景。

5 参考文献

[1] 刘华,屈文俊,王英滨,任静,杜安道,Jan Pašava,孙文静. 用三氧化铬-硫酸溶剂对黑色页岩铼-钨定年方法初探[J]. 岩矿测试,2008, 27(4): 245-249.

[2] 余昌训,彭渤,唐晓燕,谢淑容,杨广,尹春艳,涂湘林,刘茜,杨克苏. 湘中下寒武统黑色页岩土壤的地球化学特征[J]. 土壤学报,2009,46(4): 557-570.

[3] 陈永清,夏庆霖,刘红光. 黑色页岩建造中的贵金属矿产评价研究[J]. 地球物理学进展,2003,18(2): 261-268.

[4] 唐冬梅,秦克章,刘秉光,孙赫,李金祥. 铂族元素矿床的

主要类型、成矿作用及研究展望[J]. 岩石学报,2008,24(3): 569-588.

[5] 刘秉光. 中国 PGE 矿床类型分析[J]. 地质与勘探,2002, 38(4): 1-7.

[6] Horan M F, Morgan J W, Grauch R I, Coveney R M Jr, Murowchick J B, Hulbert L J. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou province, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(1): 257-265.

[7] Ebihara M, Li X L. Determination of all platinum-group elements in mantle-derived xenoliths by neutron activation analysis with NiS fire-assay preconcentration[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, 255(1): 131-135.

[8] Gros M, Lorand J P, Luguet A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited [J]. *Chemical Geology*, 2002, 185(3-4): 179-190.

[9] Juvonen R, Lakomaa T, Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: Difficulties encountered with different types of geological samples [J]. *Talanta*, 2002, 58(3): 595-603.

[10] Barefoot R R. Determination of platinum group elements and gold in geological materials: A review of recent magnetic sector and laser ablation applications [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 509(2): 119-125.

[11] 何红蓼,吕彩芬,周肇茹,史世云,李冰. 铈镍试金-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.

[12] 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,支辛辛,李冰,张勤. 铈镍试金-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): 7-11.

[13] 石贵勇,孙晓明,屈文俊,薛婷,张美,熊德信,王生伟. 铈镍试金富集-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.

[14] 石贵勇,孙晓明,张燕,韦慧晓,刘邦. 铈镍试金富集-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.

[15] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1988: 108-113.