

银碲保护—铋试金灰吹—ICP-MS 测定地质样品中的贵金属

来新泽¹, 王琳^{1*}, 胡家祯¹, 来佳仪², 郭家凡¹, 陈浩凤¹, 高志军¹, 唐艺秋¹

(1. 河南省岩石矿物测试中心 自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 郑州 450012;

2. 河南省地质矿产勘查开发局第二地质调查院, 郑州 450012)

摘要: 以毒性小、不易挥发的氧化铋为贵金属捕集剂, 硝酸银和亚碲酸钾($m_{\text{Ag}}/m_{\text{Te}}=1:1$)为灰吹保护剂, 将铋扣在镁砂灰皿中 820°C 一次灰吹的留铋碲银珠, 在预置少量硼砂的瓷坩埚中二次灰吹, 得到光滑纯净的贵金属碲银合粒。合粒经王水高压密闭消解后, 以 Lu、In 为内标, ICP-MS 测定贵金属, Au、Pt、Pd 在 0.1~1000 ng/mL, Rh、Ir、Ru 在 0.1~500 ng/mL 线性关系较好, r 均大于 0.9998。Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 的方法检出限分别为 0.24、0.22、0.21、0.017、0.018、0.019 ng/g, 回收率均大于 95%。对不同地区、不同类型标准物质测定, 结果与认定值的相对标准偏差(RSD)均小于 8.57%, 相对误差(RE)为 -10.00%~15.79%。

关键词: 分析化学; 铋试金; 二次灰吹; 保护剂; 贵金属; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

中图分类号: O652.6; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)01-0067-07

Determination of precious metals in geological samples by ICP-MS following bismuth fire assay under the protection of silver tellurium

LAI Xinze¹, WANG Lin^{1*}, HU Jiazhen¹, LAI Jiayi², GUO Jiafan¹, CHEN Haofeng¹, GAO Zhijun¹, TANG Yiqiu¹

(1. Rock and Mineral Testing Center of Henan Province, Key Laboratory of Precious Metals

Analysis and Exploration Technology of Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450012, China;

2. No.2 Institute of Geological & Mineral Resources Survey of Henan, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: In this work, lower toxic and less volatile bismuth oxide (Bi_2O_3) was used as the fire assay collector, and a mixture of AgNO_3 and K_2TeO_3 ($m_{\text{Ag}}/m_{\text{Te}}=1:1$) as the protection cupellation to generate Bi granule. Bi granule was put in magnesia cupel. After cupellated at 820°C, it was transferred into porcelain crucible for the secondary cupellation. Finally, smooth and pure precious metal tellurium silver granules was obtained. After Ag/Te granule was digested under high pressure by aqua regia, it was submitted for analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using Lu and In as internal standard. Under the optimal conditions, excellent curve fitting of Au/Pt/Pd and Rh/Ru/Ir was obtained between 0.1~1000 ng/mL and 0.1~500 ng/mL, respectively, with the correlation coefficients exceeding 0.9998. The detection limits of the method were 0.24, 0.22, 0.21, 0.017, 0.018, 0.019 ng/g, respectively, for Au, Pt, Pd, Rh, Ir and Ru, and the recoveries were higher than 95%. The developed method was applied to the analysis of the multi-types of certified reference materials. The relative standard deviation (RSD) between the results and the certified value was less than 8.57%, and the relative error (RE) was -10.00%~15.79%.

Key words: analytical chemistry; bismuth assay; secondary cupellation; protection cupellation; precious metals; ICP-MS

收稿日期: 2022-06-06

基金项目: 豫自然资函[2021]157号-4; 豫地矿勘查[2021]03

第一作者: 来新泽, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属及司法鉴定方法研究; E-mail: laixinze@126.com

*通信作者: 王琳, 女, 正高级工程师; 研究方向: 贵金属分析方法研究; E-mail: wanglin0630@126.com

火试金法是目前贵金属元素样品分解和富集的重要手段^[1],其中,铅试金^[2-4]是起步最早的经典试金方法,能进行灰吹,常用于 Au、Pt、Pd、Ag 等 4 个贵金属元素的分析测定,但由于试剂空白较高,毒性较大,对环境及工作人员造成较大的危害。镍铈试金^[5-7]是 1990 年代才逐渐成熟的试金方法,其能同时捕集 Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru 共 6 个铂族元素,通过对分析流程的简化及试剂的优化提纯,极大降低了方法的检出限,广泛用于地质样品中铂族金属测定,现已形成国家标准分析方法(GB/T17418.7-2010)^[8],但镍铈试金不仅对 Au 的捕集效果不够理想,而且受碳和有机物含量的影响,对黑色岩中铂族元素的捕集操作相对复杂、扣渣不易分离、成扣大小不稳定。锡试金^[9-11]是本文作者单位近几年的研究成果,能够同时捕集 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru 共 8 个贵金属元素,尤其对黑色岩有良好的捕集效果,但锡试金与镍铈试金无法进行灰吹,分析流程较长,操作繁琐,对于大批量地球化学样品的分析而言,分析效率低。铜试金^[12]熔炼温度高,形成的铜扣不易溶解,同样也不能灰吹,方法的发展受到限制。铋试金法^[13]在处理成分简单的样品时可代替铅试金法,可以实现对 Au、Ag 和铂族元素的定量富集,但受铜、镍等杂质元素影响严重,灰吹时易结壳停滞,而且有一定的毒性。

铋试金是张石林等^[14]于 1970 年代开发的一种火试金方法,毒性较小,易于灰吹,满足当今节能环保分析化学的要求。但由于未解决成扣稳定性及灰吹等相关问题,未能推广普及。近年来,李可及等^[15]通过对铋试金条件的优化和改进分析了贫铂矿石中的痕量 Au、Pt、Pd,回收率取得满意的结果。

本文作者团队^[16]此前通过在铋试金冶炼过程中加入硝酸钾、铁粉等,消除 C、S、Ni 对灰吹结壳的影响,解决了黑色岩中的 Pt、Pd、Au 准确测定的问题。本文在此前研究的基础上,对火试金试配料进行优化,以 Ag 作为 Au、Pt、Pd 的灰吹保护剂,Te 作为 Rh、Ir、Ru 的灰吹保护剂,王水-高压密闭消解二次灰吹合粒,采用灵敏度更高的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定试液,实现地质样品中 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 的同时测定。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸银(AgNO₃): 60.0 g/L; 亚碲酸钾(K₂TeO₃):

76.0 g/L; 灰吹保护剂: $V_{\text{硝酸银}}:V_{\text{亚碲酸钾}} = 1:1$; 覆盖剂: 碳化硅+轻质氧化镁+氯化钠; 盐酸、硝酸为优级纯; 碳酸钠、二氧化硅为分析纯; 硼砂、氧化铋(Bi₂O₃)为化学纯; 实验用水为去离子水。

混合标准工作溶液: Au、Pt、Pd 浓度均分别为 0、0.5、5、50、200、500、1000 ng/mL, Rh、Ir、Ru 浓度均分别为 0、0.25、2.5、25、100、250、500 ng/mL, 介质为 5%(V/V)的王水(HCl:HNO₃=3:1)。

1.2 仪器和主要耗材

iCAP RQ 型电感耦合等离子质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。仪器主要工作参数为: 功率 1350 W, 反射功率 2.0 W, 载气流速(Ar)流量 1.2 L/min, 雾化气流量 0.82 L/min, 数据采集方式为跳峰, 扫描次数 50, 采样时间 60 s, 每个质子通道数为 3, 采样深度 150 mm, 截取锥直径 0.7 mm, 采样锥直径 1.1 mm。

试金炉(洛阳炬星窑炉有限公司)GWL-1400°C; 防腐电热烘箱(青岛济科实验仪器有限公司)JKHF-240L; 试金坩埚(黏土); 镁砂灰皿。

1.3 实验方法

1.3.1 试金

准确称取试样 20.0 g, 根据样品的性质按表 1 加入试金配料, 混匀后倒入黏土坩埚中, 滴加灰吹保护剂约 0.5 mL, 并均匀添加一层覆盖剂, 在 1100°C 高温炉中熔融 1 h, 趁热用试金钳快速晃动流体, 使分散小铋扣汇聚, 并迅速将熔融体倒入铁模中, 自然冷却后, 铋扣沉降于熔渣底部, 用铁锤敲碎熔渣, 取出铋扣。

表 1 试金熔剂配料

试样种类	取样量	硼砂	碳酸钠	二氧化硅	氧化铋	小麦粉	硝酸钾	覆盖剂
橄榄岩	20	15	50	10	40	5	0	5
白云岩	20	15	50	10	40	5	0	5
黑色岩	20	15	50	5	40	4	10	5

1.3.2 两次灰吹

一次灰吹: 将镁砂灰皿置于 950°C 高温炉中预热 1 h, 取出趁热置铋扣于灰皿中。将高温炉调至 820°C, 关闭炉门 1~2 min 后, 打开炉门 2~3 cm, 使空气通入炉膛, 开始进行一次灰吹。

二次灰吹: 将盛有少量硼砂的瓷坩埚放入高温炉中, 待灰皿中铋扣一次灰吹至约 5 mm 直径, 将

铋扣迅速倒入坩埚中, 进行二次灰吹至合粒直径为 1~2 mm 时, 将坩埚取出, 自然冷却, 可得到光滑圆整的铋银合粒。

1.3.3 密闭消解—ICP-MS 测定

铋银合粒放于 30 mL 聚四氟乙烯消解罐中, 加入 10 mL 新配制王水, 将消解罐置于高压密闭钢套内, 拧紧。密闭罐置于数显防腐电热烘箱中, 升温至 185°C, 加热 5 h。自然冷却后, 打开密闭罐, 用去离子水定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀, 以 10 ng/mL ^{175}Lu 和 ^{115}In 为内标, ICP-MS 测定 ^{197}Au 、 ^{195}Pt 、 ^{193}Ir (内标为 ^{175}Lu), ^{108}Pd 、 ^{103}Rh 、 ^{101}Ru (内标为 ^{115}In)。

2 结果与讨论

2.1 铋试金配料的选择

在火试金熔炼过程中, 试金配料的选择和最佳配比的确定, 直接影响贵金属元素的捕集率及与造岩元素、贱金属的分离程度。试金配料根据其性质和所起作用的不同, 一般分为七类^[1]: 熔剂、捕集

剂、还原剂、氧化剂、脱硫剂、硫化剂、覆盖剂。本方法选择硼砂、二氧化硅作为酸性熔剂, 碳酸钠作为碱性熔剂, 小麦粉作为还原剂, 硝酸钾作为氧化剂, 铁粉作为脱硫剂, 碳化硅、轻质氧化镁和氯化钠混合物作为覆盖剂, 以氧化铋作为捕集剂开展试金条件试验。一般选择将熔渣硅酸度控制在 1.5~2.0, 根据样品的性质, 估算熔剂配料, 但在实际试金过程中, 成扣的状态及捕集效果受熔炼环境及方式影响较大。

根据本文作者团队^[16]此前研究结论, 以 40 g 氧化铋为捕集剂对 20.0 g 不同类型试样进行试金配料试验, 熔渣和成扣状态见表 2。从三类富集贵金属的主要矿物成扣情况来看, 对于橄榄岩和白云岩当还原剂用量不足时, 铋扣会出现分散、扣小、粗糙不规则等现象。而黑色岩由于具有较强的还原性, 需要将还原剂的用量调整为 2 g 才能实现贵金属的捕集^[16]。根据试验现象, 其它熔剂配比不合理则会造成熔渣流动性差, 铋扣与熔渣难以分离, 光泽度差, 表 2 中 3、4(橄榄岩), 7、8(白云岩), 12(黑色岩)成扣状态良好。

表 2 铋试金配料优化

Tab.2 The optimization procedure of bismuth fire assay recipes

试样种类	序号	配料 / g							覆盖剂	熔渣和成扣状态
		硼砂	碳酸钠	二氧化硅	氧化铋	小麦粉	硝酸钾	铁粉		
橄榄岩	1 [#]	10	20	5	40	3	0	0	5	熔渣流动性差, 铋粒分散
	2 [#]	10	30	10	40	4	0	0	5	扣渣分离较差, 扣小, 铋扣粗糙, 存在分散金属颗粒
	3 [#]	15	50	10	40	5	0	0	5	熔渣流动性好, 铋扣光滑, 具有银白金属光泽, 扣稍小
	4 [#]	20	50	10	40	5	5	0	5	熔渣流动性好, 铋扣光滑, 具有银白金属光泽, 扣稍大
	5 [#]	10	20	5	40	3	0	0	5	熔渣流动性差, 铋粒分散
白云岩	6 [#]	10	30	10	40	4	0	0	5	扣渣分离较差, 扣小, 铋扣粗糙
	7 [#]	15	50	10	40	5	0	0	5	熔渣流动性好, 铋扣光滑, 具有银白金属光泽, 扣稍小
	8 [#]	20	50	10	40	5	0	0	5	熔渣流动性好, 铋扣光滑, 具有银白金属光泽, 扣稍大
	9 [#]	10	20	10	40	2	0	0	5	熔渣流动性差, 不成扣
黑色岩	10 [#]	10	30	10	40	2	5	0	5	熔渣流动性差, 扣很小, 不规则, 存在分散金属颗粒
	11 [#]	15	50	10	40	2	8	8	5	熔渣流动性好, 铋扣不光滑, 扣渣不易分离
	12 [#]	20	50	10	40	2	15	8	5	熔渣流动性好, 铋扣圆整、光滑, 扣不易碎

2.2 灰吹保护剂的选择

铋试金捕集过程中加入的灰吹保护剂需要具备以下两个条件: 1) 在高温时能与贵金属形成合金, 有效防止机械损失。2) 比待测贵金属元素容易被氧化, 在灰吹临近结束时, 能够优先于贵金属元素氧化, 从而降低贵金属的氧化挥发损失。

根据资料^[1]显示, Ag 能与 Au、Pt、Pd 形成金

属互化物, 在灰吹过程中有效降低 Au、Pt、Pd 的挥发损失。Rh、Ir、Ru 不溶于 Ag, 但 Te 是一个抗氧化能力较强的元素, 在灰吹时 Te 能够保留一定量的 Bi, 能使 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 受到 Bi 的保护而降低损失。而且 Te 能与贵金属形成化合物, 能够与 Ag 以适宜的配比在硼砂中灰吹形成光滑圆整铋银合粒, 避免贵金属元素的挥发损失。因此, 选择

Ag、Te 作为贵金属元素灰吹保护剂。

由于 Te 的熔点较低, 表面张力又小, 不易成珠, 且性脆, 夹取时易破碎, 因此, 碲银合粒的光滑圆整性取决于 Ag 的加入量。但如果 Ag 的加入量过多, 在用酸溶解合粒时, 大量的 Ag^+ 与 Cl^- 形成白色 AgCl 沉淀, 影响 Au、Pt、Pd 的溶解, 造成结果偏低。

分别称取 20.0 g 国家一级标准物质 GBW07195 (橄榄岩) 若干份, 在最佳试金配料中按表 3 加入不同量的 AgNO_3 , 一次灰吹对贵金属元素富集情况见表 3。结果表明, 当 AgNO_3 的加入量大于 10 mg, 形成的贵金属银珠圆润光亮, 易于夹取, 银珠易于溶解, Au、Pt、Pd 测定结果与认定值无差异, 回收

率满足要求。为了适用不同样品, 选择 AgNO_3 的加入量为 15 mg。

当 AgNO_3 的加入量为 15 mg 时, 按 $m_{\text{Ag}}/m_{\text{Te}}$ 分别为 1:2、1:1、2:1、4:1 加入 K_2TeO_3 熔炼成扣, 在预置硼砂的瓷皿中进行二次灰吹, 碲银合粒状态及贵金属元素测定结果见表 4。从测试结果可知, 当 AgNO_3 的加入量为 15 mg, K_2TeO_3 加入量大于 9.5 mg, 即 $m_{\text{Ag}}/m_{\text{Te}}$ 达到 2:1 以上, 贵金属元素的回收率满足测试要求, 但碲加入量过多, 碲银珠形状不规则, 个别出现散珠现象。因此, 对于一般地质样品, 当样品取样量为 20.0 g 时, AgNO_3 的加入量为 15 mg, K_2TeO_3 加入量为 19.0 mg, 此时 Ag 和 Te 的加入量相同($m_{\text{Ag}}/m_{\text{Te}}=1:1$), 即可得到圆整的银碲珠。

表 3 硝酸银用量试验

Tab.3 The test of the amount of AgNO_3

AgNO ₃ 加入量/mg	相当于 Ag 的量/mg	灰吹后银珠状态	测定值(参考值)/(μg/g)		
			Au (1.43)	Pt (10.61)	Pd (0.60)
5	3.18	贵金属银珠太小, 在镁砂灰皿中不易观察夹取	0.87	6.52	0.41
10	6.35	贵金属银珠圆润光滑、较小	1.38	9.94	0.61
15	9.53	贵金属银珠圆润光滑、大小适中	1.47	10.8	0.59
20	12.7	贵金属银珠较大, 圆润光滑	1.46	10.1	0.64

表 4 亚碲酸钾用量试验

Tab.4 The test of the amount of K_2TeO_3

$m_{\text{Ag}}/m_{\text{Te}}$	K_2TeO_3 加 入量/mg	二次灰吹后 碲银合粒状态	测定值(参考值)/(μg/g)					
			Au(1.43)	Pt(10.61)	Pd(0.60)	Rh(3.6)	Ir(4.4)	Ru(4.2)
1:2	38.0	碲银合粒不规则	1.39	11.2	0.62	3.42	4.26	3.98
1:1	19.0	碲银合粒光滑圆整	1.51	10.9	0.58	3.71	4.49	4.02
2:1	9.50	碲银合粒光滑圆整	1.46	10.3	0.64	3.47	4.20	3.92
4:1	4.75	碲银合粒光滑圆整	1.48	10.5	0.57	3.02	4.11	3.18

2.3 干扰的消除及测量同位素的选择

样品中铜、镍、砷等元素含量较高在铋扣灰吹时会出现铜粒、结壳、黄渣等现象而阻碍灰吹^[1]。根据 Bi_2O_3 的形成热和酸碱性可知, 在与 SiO_2 造渣时, Cu_2O 、 CuO 、 NiO 、 As_2O_3 等先于 Bi_2O_3 生成硅酸盐熔渣, 只要严格控制试金条件, 贱金属氧化物很难被还原为金属。随贵金属进入铋扣的少量 Cu、Pb、Ni、As、Sb、Se 等元素在一次灰吹时, 一部分被镁砂灰皿吸收而与留铋碲银合粒分离, 继续在硼砂中二次灰吹, 杂质元素及铋进一步形成硼酸盐或偏硼酸盐与贵金属碲银合粒分离, 残余的干扰元素基本能通过校正系数进行校正。采用浓王水密闭消解碲银合粒, 因具有足够的氯离子与银发生配位反应,

能有效溶解碲银合粒。稀释后由于氯离子浓度的降低会产生少量 AgCl 沉淀, 通过过滤或放置过夜后进行测定, 结果与认定值无显著性差异。

ICP-MS 测量同位素选择的原则首先是丰度高, 其次同量异位素干扰少, 再次多原子离子和双电荷等干扰因素少。贵金属元素常与 Cu、Ni、Fe、As 等元素伴生, 根据资料显示^[11-13], ^{197}Au 、 ^{103}Rh 、 ^{193}Ir 丰度值最高。 ^{105}Pd 、 ^{108}Pd 丰度值相近, 虽然 ^{105}Pd 不存在同量异位素干扰, 但样品中残余的 Sr、Cu 会对其产生干扰; ^{108}Pd 存在 ^{108}Cd 同量异位素干扰, 但 ^{108}Cd 丰度低, 可以通过校正系数在线扣除, 而且一般地质样品中 Zr、Mo 含量较低。 ^{195}Pt 丰度高, 仅存在 ^{179}HfO 、 $^{178}\text{HfOH}$ 多原子离子干扰, 而且一

般贵金属矿物中 Hf 含量极低。¹⁰²Ru 比 ¹⁰¹Ru 丰度值高，但其存在贵金属 Pd 同量异位素干扰。因此，试验选择 ¹⁹⁷Au、¹⁹⁵Pt、¹⁰⁸Pd、¹⁰³Rh、¹⁹³Ir、¹⁰¹Ru 作为测量同位素。

2.4 方法回收率

称取不同岩性的国家一级标准物质 GBW07293 (辉橄岩)、GBW07197(蚀变白云岩)各 20.0 g，分别加入一定量 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 标准溶液，按实验方法中试金配方熔炼、灰吹，计算加标回收率，结果见表 5。Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 回收率为 95%~106%。

2.5 方法的检出限与线性方程

在最佳的仪器条件下，以 10 ng/mL ¹⁷⁵Lu 和 ¹¹⁵In 为内标，通过三通在线引入，测定混合标准工作液质谱强度，并绘制校准曲线。同时测定按照实验方法制备的 20 个全流程空白溶液，以 3 倍标准偏差加空白平均值并考虑试样的称样量及稀释倍数计算方法的检出限、以 3 倍检出限计算方法的测定下限，结果见表 6。由表 6 可知，Au、Pt、Pd 在 0.1~1000 ng/mL 范围内，Rh、Ir、Ru 在 0.1~500 ng/mL 范围内线性关系较好，相关系数(*r*)均大于 0.9998。

3 样品分析

取 20.0 g 国家一级标准物质 GBW07289、GBW07198、WMS-1a，按照本方法和镍铑试金国家标准方法^[8]分别平行制备 12 份待测溶液，ICP-MS 测定 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru，统计方法的精密度和正确度，结果列于表 7。从表 7 数据可知，两种方法检测 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 无显著性差异，精密度(*RSD*)和正确度(*RE*)均满足相关规范要求，但镍铑试金—ICP-MS 测定 Au 稳定性较差，无法准确测定，而铼试金二次灰吹—ICP-MS 能够同时准确测

表 5 方法回收率试验

Tab.5 Recovery test of the method

标准样品	元素	ωB/(ng/g)			回收率/%	
		认定值	加入量	测定值		
GBW07293 辉橄岩	Au	45	50	97	104	
			100	143	98	
	Pt	440	500	934	494	99
			1000	1462	1022	102
	Pd	570	500	1092	522	104
			1000	1581	1011	101
	Rh	22	25	45.8	23.8	95
			50	73.1	51.1	102
	Ir	28	25	52.1	24.1	96
			50	79.3	51.3	103
	Ru	13	10	23.6	10.6	106
			20	32.4	19.4	97
GBW07197 蚀变白云岩	Au	2120	2500	4674	2554	102
			5000	7040	4920	98
	Pt	4440	5000	9307	4867	97
			10000	14352	9912	99
	Pd	1330	1250	2596	1266	101
			2500	3791	2461	98
	Rh	1.4	1.5	2.93	1.53	102
			3.0	4.36	2.96	99
	Ir	1.9	2.0	3.86	1.96	98
			4.0	6.02	4.12	103
	Ru	0.71	0.5	1.23	0.52	104
			1.0	1.72	1.01	101

定 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru，尤其分析含量较高的 Au、Pt、Pd 样品优势更加明显。

表 6 方法的测量范围、线性方程、相关系数和检出限

Tab.6 Measurement range, linear equation, correlation coefficient, and detection limit of the method

测定同位素	测定范围/(ng/mL)	线性方程	相关系数(<i>r</i>)	检出限 LOD/(ng/g)	测定下限 LQD/(ng/g)
¹⁹⁷ Au	0.00~1000	y=9526.3 x+1602.1	0.9999	0.24	0.73
¹⁹⁵ Pt	0.00~1000	y=8923.6 x -7526.5	0.9998	0.22	0.67
¹⁰⁸ Pd	0.00~1000	y=9065.8 x+1854.7	0.9999	0.21	0.63
¹⁰³ Rh	0.00~500	y=26261.8 x+1056.1	0.9999	0.017	0.051
¹⁹³ Ir	0.00~500	y=18956.2 x + 977.8	0.9999	0.018	0.055
¹⁰¹ Ru	0.00~500	y=30165.4 x - 1524.1	0.9998	0.019	0.057

表7 方法的精密度(RSD)和正确度(RE)及比对结果 (n=12)

Tab.7 The precision (RSD) and accuracy (RE) of the method and the comparison results (n=12)

标准物质	测定同位素	认定值/(ng/g)	铋试金二次灰吹-ICP-MS(本方法)			镍铋试金-ICP-MS(GB/T17418.7-2010)		
			测定值/(ng/g)	RE/%	RSD/%	测定值/(ng/g)	RE/%	RSD/%
GBW07289 水系沉积物 贵州晴隆	¹⁹⁷ Au	10	10.4	4.00	8.27	12.5	25.00	32.12
	¹⁹⁵ Pt	1.6	1.72	7.50	5.21	1.68	5.00	5.13
	¹⁰⁸ Pd	2.3	2.16	-6.09	7.09	2.11	-8.26	9.26
	¹⁰³ Rh	0.095	0.11	15.79	7.65	0.11	15.79	9.42
	¹⁹³ Ir	0.05	0.045	-10.00	8.57	0.052	4.00	7.11
	¹⁰¹ Ru	0.10	0.096	-4.00	5.45	0.092	-8.00	11.3
GBW07198 贫铜镍铂矿 云南弥渡	¹⁹⁷ Au	170	176	3.53	3.31	152	-10.59	29.51
	¹⁹⁵ Pt	380	371	-2.37	2.04	392	3.16	3.24
	¹⁰⁸ Pd	400	392	-2.00	3.28	420	5.00	4.26
	¹⁰³ Rh	18.0	17.7	-1.67	4.36	17.5	-2.78	2.25
	¹⁹³ Ir	23.6	24.7	4.66	3.97	22.8	-3.39	3.16
	¹⁰¹ Ru	7.80	7.84	0.51	1.22	8.02	2.82	4.57
WMS-1a 块状硫化物 加拿大	¹⁹⁷ Au	300	308	2.67	3.31	221	-26.33	35.6
	¹⁹⁵ Pt	1910	1962	2.72	2.04	1976	3.46	1.65
	¹⁰⁸ Pd	1450	1411	-2.69	2.88	1512	4.28	5.12
	¹⁰³ Rh	222	228	2.70	4.36	211	-4.95	2.65
	¹⁹³ Ir	322	310	-3.73	3.97	314	-2.48	3.23
	¹⁰¹ Ru	145	137	-5.52	1.22	137	-5.52	4.56

4 结论

1) 以氧化铋为捕集剂, 利用金属氧化物形成热和酸碱性的差异, 使 Bi 和贵金属元素优先还原形成金属互化物, 从而与 Cu、Ni、As、Sb 等贱金属分离。同时, 采用 Ag/Te 质量比为 1:1 的混合溶液为灰吹保护剂, 在硼砂中通过留 Bi 二次灰吹, 不仅提高了 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 的回收率, 而且进一步消除了贱金属元素的干扰。

2) 选择丰度高、干扰少的 ¹⁹⁷Au、¹⁹⁵Pt、¹⁰⁸Pd、¹⁰³Rh、¹⁹³Ir、¹⁰¹Ru 作为测量同位素, 通过校正系数在线扣除微量贱金属离子干扰, 提高了测定结果的精密度和正确度。

3) 铋试金-二次灰吹-ICP-MS 测定地质样品中贵金属分析方法, 操作简便, 适合于大面积开展地球化学样品中微量、痕量、超痕量 Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 的测定。与国家标准分析方法(GB/T 17418.7-2010 镍铋试金-ICP-MS 测定铂族元素)相比, 不仅能准确分析 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru, 同时解决了 Au 的测定不稳定问题。

参考文献:

- [1] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
CAI S X, HUANG C. Precious metals analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984.
- [2] 孙启亮, 毛香菊, 郭晓瑞, 等. 铅试金富集-高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金铂钯[J]. 冶金分析, 2021, 41(7): 10-16.
SUN Q L, MAO X J, GUO X R, et al. Determination of trace gold, platinum and palladium in geological samples by lead fire assay pre-concentration high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(7): 10-16.
- [3] 诸堃, 毛英. 小铅试金富集-ICP-MS 法测定地球化学样品中的铂和钯[J]. 贵金属, 2017, 38(3): 61-65.
ZHU K, MAO Y. Determination of platinum and palladium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with minified lead fire assay[J]. Precious Metals, 2017, 38(3): 61-65.

- [4] 林英玲. 铅试金重量法测定铜精矿中金和银[J]. 冶金分析, 2017, 37(12): 59-64.
LIN Y L. Determination of gold and silver in copper concentrate by lead fire assaying gravimetric method[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(12): 59-64.
- [5] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 等. 铋镍试金-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(3): 191-194.
HE H L, LU C F, ZHOU Z R, et al. Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulphide fire assay-ICPMS I. simplification of the analytical procedure[J]. Rock and Mineral Analysis, 2001(3): 191-194.
- [6] 赵素利, 张欣, 温宏利, 等. 硫镍试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 723.
ZHAO S L, ZHANG X, WEN H L, et al. Determination of the platinum group elements in black shale by inductively coupled plasma-mass spectrometry with nickel sulphide fire-assay[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 723.
- [7] 毛香菊, 肖芳, 刘璐, 等. 铋镍试金-高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定铬铁矿中铂族元素[J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 40-46.
MAO X J, XIAO F, LIU L, et al. Determination of platinum group elements in chromite by nickel sulfide fire assay-high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 40-46.
- [8] 全国国土资源标准化技术委员会. 地球化学样品中贵金属分析方法 第 7 部分: 铂族元素量的测定 镍铋试金-电感耦合等离子体质谱法: GBT 17418.7-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
SAC/TC 93. Methods for analysis of noble metals in geochemical samples Part 7: Determination of platinum group elements - By nickel sulfide fire assay-inductively coupled plasma mass spectrometry: GB/T 17418.7-2010 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2010.
- [9] 唐志中, 王君玉, 孙红林, 等. 铋试金分离富集-ICP-MS 法同时测定地质样品中的金铂钯[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 51-55.
TANG Z Z, WANG J Y, SUN H L, et al. Determination of Au, Pt and Pd in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with tin fire assay[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 51-55.
- [10] 闫红岭, 李志伟, 王敏捷, 等. 黑色岩系中贵金属八元素同时测定[J]. 贵金属, 2016, 37(3): 66-71.
YAN H L, LI Z W, WANG M J, et al. Simultaneous determination of eight precious metal elements in black rock samples[J]. Precious Metals, 2016, 37(3): 66-71.
- [11] 李志伟, 黄杰, 孙勇, 等. 铋试金-电感耦合等离子体质谱法测定铅精矿中贵金属元素[J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 22-28.
LI Z W, HUANG J, SUN Y, et al. Determination of precious metal elements in lead concentrate by inductively coupled plasma mass spectrometry with tin fire assay[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 22-28.
- [12] 陈丁文, 李斌, 董守安, 等. 铜试金预富集-辉光放电质谱法测定贵金属矿样中痕量铂钯铱金[J]. 岩矿测试, 2008(5): 329-332.
CHEN D W, LI B, DONG S A, et al. Determination of Trace Pt, Pd, Ir and Au in ores by copper fire assay collection-glow discharge mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008(5): 329-332.
- [13] 邵坤, 范建雄, 杨常艳. 铋试金-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 raw ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with antimony fire assay[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 18-24.
- [14] 张石林, 屠惠民. 铋试金富集矿石中贵金属的研究[J]. 矿产与地质, 1981(2): 90-102.
ZHANG S L, TU H M. Study on the enrichment of precious metals in ore with bismuth assay[J]. Mineral Resources and Geology, 1981(2): 90-102.
- [15] 李可及, 赵朝辉, 范建雄. 铋试金-电感耦合等离子体质谱法测定贫铂矿石中痕量金铂钯[J]. 冶金分析, 2013, 33(8): 19.
LI K J, ZHAO Z H, FAN J X. Determination of trace gold, platinum and palladium in lean-platinum ores by bismuth fire assaying-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(8): 19.
- [16] 张帆, 王琳, 郭家凡, 等. 铋试金 - 二次灰吹 - ICP-AES 测定黑色岩中的铂、钯、金[J]. 贵金属, 2022, 43(2): 69-75.
ZHANG F, WANG L, GUO J F, et al. Determination of Pt, Pd and Au in black rock by bismuth assay - secondary ash blowing - ICP-AES[J]. Precious Metals, 2022, 43(2): 69-75.