

文章编号: 0254 - 5357(2013)05 - 0694 - 08

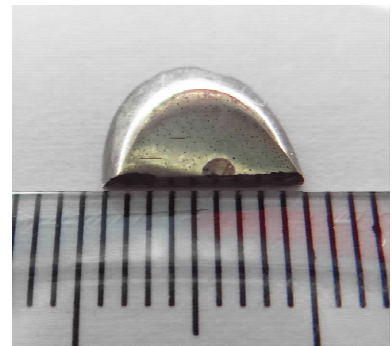
# 铈镍试金技术制备含铂族元素硫化物微区分析标准样品的可行性

赵令浩<sup>1,2</sup>, 詹秀春<sup>1,2</sup>, 胡明月<sup>1,2</sup>, 孙冬阳<sup>1,2</sup>, 范晨子<sup>1,2</sup>, 袁继海<sup>1</sup>, 蒯丽君<sup>1,2</sup>, 屈文俊<sup>1</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国地质调查局中国地质科学院元素微区与形态分析重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)适合于直接分析硫化物矿物中痕量元素的含量及空间分布,但硫化物矿物的激光剥蚀特性与硅酸盐及氧化物不同,受到的干扰也更严重,且由于硫化物标准物质(尤其是含铂族元素、Au、Ag等贵金属元素标准物质)极度缺乏,限制了LA-ICP-MS技术在硫化物微区分析中的广泛应用。本文以贵金属标准样品GPT-9和矿石标准物质为原料合成铈镍试金扣,并封入真空中重熔,利用背散射电子图像和LA-ICP-MS分析元素分布的均匀性,探讨真空重熔铈镍试金扣制备硫化物原位微区分析标准样品的可行性。背散射电子图像(BSE)显示真空重熔后铈镍试金扣由单相S、Ni化合物组成。



LA-ICP-MS线扫描和点扫描分析表明,铈镍试金扣中S、Ni、Cr、Co、Cu、Pb、Sb、Cd、Bi等主量及微量元素分析精密度(RSD)均小于10%,均匀分布;在镍扣制备过程中Zn相对于Cu、Pb、Sb更难进入硫化物相;贵金属元素Au、Ag、Pt均一性较好,其余贵金属元素由于含量低、仪器波动及质谱干扰等影响因素造成分析数据的RSD相对较大,但可通过提高原料中贵金属元素含量、降低熔融样品淬火温度等方法进一步提高其均匀性。铈镍试金扣的组成元素对铂族元素分析的质谱干扰研究表明,重铂族元素(Os、Ir、Pt)和Au受到的干扰可忽略不计;轻铂族元素(Ru、Rh、Pd)受金属氯化物干扰较为严重,需进行干扰校正。研究认为,真空重熔技术可有效提高铈镍试金扣中各元素(包括贵金属)的均一性,达到硫化物原位微区分析标准样品的要求,利用真空重熔铈镍试金扣制备LA-ICP-MS原位微区痕量及贵金属硫化物分析标准样品具可行性。

**关键词:** 铈镍试金法; 真空重熔; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法; 含PGEs硫化物微区分析标准样品

**中图分类号:** O614.82; O657.63

**文献标识码:** A

过渡金属元素Cu、Co、Ni、Zn、Pb等及贵金属元素(铂族元素、Au、Ag)在硫化物中高度富集,常形成具有工业价值的矿床,在国民经济建设中具有重要地位。近年来随着分析技术的提高,硫化物中痕量元素对于矿床形成条件、矿床成因及成矿物质来源的指示意义逐步得到重视<sup>[1-5]</sup>,尤其是铂族元素(PGEs),作为一种地球化学示踪剂,可为研究幔源岩石特征、地幔演化甚至地球早期分异演化过程提供重要的信息<sup>[6-9]</sup>。

PGEs一般以痕量或超痕量存在于地质体系中,大多数岩浆硫化物中PGEs的含量小于 $20 \mu\text{g/g}$ <sup>[10]</sup>,而ICP-MS对PGEs的检出限能够低至 $20 \text{ ng/g}$ ,对Au的检出限更是能低至 $10 \text{ ng/g}$ <sup>[11]</sup>,同时ICP-MS与激光剥蚀技术(LA)的联用使得PGEs空间分布研究及在地质体系演化中各元素不同地球化学性质研究成为可能<sup>[1,5,12-14]</sup>。但由于硫化物的激光剥蚀特性与硅酸盐及氧化物不同,受到的干扰也更严重,尤其是含PGEs硫化物微区分析标准物质的缺乏严

收稿日期: 2013-04-07; 接受日期: 2013-05-15

基金项目: 科技部创新方法工作专项(2009IM032200); 中国地质大调查项目(1212011120276)

作者简介: 赵令浩,助理研究员,从事激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱及地球化学研究。E-mail: linghao.zhao@gmail.com。

重限制了这一技术在硫化物分析中的广泛应用。近十年来,全球各 LA-ICP-MS 实验室都在尝试合成硫化物微区分析标准物质<sup>[15-16]</sup>,然而能够广泛应用的相对较少,目前国内相关研究尚在起步阶段,报道也较少。近年来,国家地质实验测试中心微区分析实验室开展了硫化物激光剥蚀行为及定量分析方面的研究<sup>[17-18]</sup>,并在硫化物原位微区标准样品研制方面进行尝试。

目前,硫化物微区分析标准物质制备方法有粉末压片法<sup>[19]</sup>、铈镍试金法<sup>[20]</sup>、冷压法<sup>[15]</sup>及高温烧结法<sup>[16]</sup>。Wohlgemuth-Ueberwasser 等<sup>[16]</sup>和袁继海等<sup>[18]</sup>对这4种制备方法进行了详细的总结。铈镍试金法因制样简单,对贵金属元素具有较高回收率(>90%)而被广泛使用<sup>[11,21]</sup>。例如,Horn和Jackson合成含PGEs和Au各200 μg/g的镍扣PGE-A,被广泛用作分析硫化物中PGEs、Au的标准物质<sup>[9,13,22]</sup>。镍扣PGE-A是利用铈镍试金法合成的唯一比较成功的标准物质,但是其合成方法并未进行详细报道。Wohlgemuth-Ueberwasser 等<sup>[16]</sup>用高温高压法制得纯NiS物质形成不同Ni、S化合物相,PGEs在不同成分之间配分,造成PGEs均匀性较差,因此认为采用铈镍试金法合成硫化物标准物质是不可取的;而Wang等<sup>[23]</sup>用铈镍试金技术合成的镍扣经X射线衍射分析表明其矿物成分单一,以Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>为主,含少量Ni<sub>x</sub>S<sub>6</sub>,不含NiS、Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>和NiS<sub>2</sub>等矿物,改变制备原料中硫和NiO的质量( $m_s$ 和 $m_{NiO}$ ),镍扣的矿物组成并不改变,仅是Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>和Ni<sub>x</sub>S<sub>6</sub>相对含量发生变化,该成果为铈镍试金法合成硫化物原位微区分析标准样品提供了重要前提条件。

针对目前对于铈镍试金技术合成镍扣均匀性的争议,本文利用该技术合成镍扣(SRMD-1),经真空重熔、淬火以提高元素均一性,利用LA-ICP-MS分析并进行S、Ni、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Tl、Pb、Bi、PGEs、Au等元素均匀性检验,对铈镍试金扣贵金属分析存在的质谱干扰进行初步分析,探讨用铈镍试金法制备硫化物微区分析标准物质的可行性。

## 1 铈镍试金扣的制备及分析方法

### 1.1 样品制备

铈镍试金扣的制作流程如图1所示。主要步骤为:以天然地质物料贵金属标准物质GPT9为主要原料(10g),分别加入Cu、Zn、Pb、Sb等元素的矿石标准物质各0.1g,按文献[11,20,24]流程,制备成质量约为2g的铈镍试金扣。将试金扣真空封装于

石英管中,在1200℃熔融1h,该温度高于纯NiS的固相线温度<sup>[16]</sup>,使试金扣完全熔融。将熔体摇匀后在常温水中淬火,形成近圆饼状样品(编号:SRMD-1),抛光后上下两表面(A面和B面)的面积分别为1.2 cm<sup>2</sup>、1.6 cm<sup>2</sup>。铈镍试金技术对于贵金属的回收率可达90%以上<sup>[11,21]</sup>,假设本实验中贵金属的回收率为100%,SRMD-1理论贵金属含量(ng/g):Pt为9500,Pd为2500,Os为215,Ru为370,Ir为140,Rh为30。同时制备贵金属空白样品(编号:SRMD-B),用以探讨Ni及加入矿石标样中的Cu、Zn、Pb等元素对于贵金属元素产生的质谱干扰。

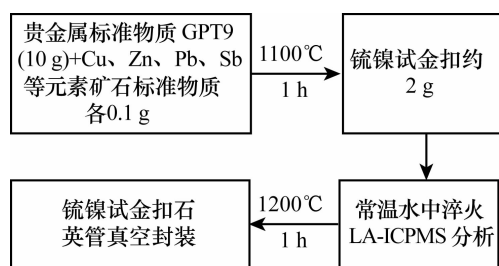


图1 铈镍试金扣SRMD-1制备流程

Fig. 1 The preparation procedure of the remelted nickel sulfide fire assay button SRMD-1

### 1.2 分析及数据处理

LA-ICP-MS分析在国家地质实验测试中心完成,使用UP213 Nd:YAG深紫外激光及ELEMENT 2电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司)。该仪器系统采用电磁结合扫描方式,具高分辨率、高灵敏度、动态响应范围宽的特点,可同时准确测定复杂地质样品中的主、次、微量元素。激光剥蚀采用40 μm激光斑束,频率10 Hz;线扫描激光剥蚀速度为5 μm,扫描总长度约为2 mm。ICP-MS分析采用低分辨模式,选择测定以下同位素:<sup>34</sup>S、<sup>52</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn、<sup>57</sup>Fe、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>65</sup>Cu、<sup>66</sup>Zn、<sup>99</sup>Ru、<sup>101</sup>Ru、<sup>102</sup>Ru、<sup>103</sup>Rh、<sup>105</sup>Pd、<sup>106</sup>Pd、<sup>107</sup>Ag、<sup>108</sup>Pd、<sup>111</sup>Cd、<sup>118</sup>Sn、<sup>185</sup>Re、<sup>187</sup>Re、<sup>189</sup>Os、<sup>192</sup>Os、<sup>191</sup>Ir、<sup>193</sup>Ir、<sup>194</sup>Pt、<sup>195</sup>Pt、<sup>197</sup>Au、<sup>205</sup>Tl、<sup>207</sup>Pb、<sup>209</sup>Bi,分析过程中氧化物产率<0.2%。<sup>34</sup>S~<sup>209</sup>Bi质量范围内共发生5次磁场变换,磁扫描和电扫描的总空置时间为0.151 s,每个贵金属同位素测量停留时间为0.024 s,其余各元素为0.020 s,总测量时间为0.724 s,一次全扫描的总时间为0.875 s,有效测量时间占82.7%。

LA-ICP-MS分析中,一般采用相对灵敏度系数  $k_u = \left( \frac{C_u^{\text{std}} I_i^{\text{std}}}{I_u^{\text{std}} C_i^{\text{std}}} \right)$  进行定量校准(式中  $C$  为浓度;  $I$  为元素测定信号强度,以计数 cps 表示;上角标 std 表示标准物质;下角标 u 表示被测元素;下角标 i 表示内标元素)。

对于均匀标准样品,在相同分析条件下  $k_u$  值保持不变,因此元素信号强度比值  $I_{u,\text{std}}/I_{i,\text{std}}$  与相对灵敏度具等效性,在样品均一性检验中,可表征未知浓度样品的均一程度。本文铈镍试金扣线扫描及点剥蚀分析,以<sup>34</sup>S或<sup>57</sup>Fe为内标元素,所有分析元素信号值进行内标元素标准化,以降低元素信号随时间漂移的影响,同时利用该值进行SRMD-1元素均匀性检验。

二次电子图像及背散射电子图像在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室采用FEI Quanta650型扫描电子显微镜完成。

## 2 铈镍试金扣的元素均匀性检验

### 2.1 背散射电子图像分析

背散射电子图像(BSE)常用来反映样品表面成分特征。Wohlgemuth-Ueberwasser等<sup>[16]</sup>合成的NiS物质,在背散射图上表现出明暗不同的两种颜色(如图2c),说明该样品形成不同Ni、S化合物相。本研究合成的镍扣SRMD-1背散射电子图像(图2b)则完全表现出均一亮度,二次电子图像(图2a)显示其上分布少量深色点,主要是由于样品抛光或杂质点造成。SRMD-1由均一物质构成,其主量元素S、Ni均匀分布,可形成单一S/Ni比值化合物,微

量元素在样品中不会因为不同矿物相的存在而发生分馏,此结果与Wang等<sup>[23]</sup>对铈镍试金扣的研究结论相同,为利用铈镍试金法合成硫化物原位微区分析标准样品提供了重要前提条件。

### 2.2 LA-ICP-MS分析

微区分析中,样品分析数据的相对标准偏差(RSD)的大小常用来表征样品的均匀性。为进一步验证微量元素在镍扣SRMD-1中的均匀性,本研究利用LA-ICP-MS分别对其进行线扫描和点剥蚀分析,结合各元素分析数据的RSD探讨SRMD-1整体的均匀性。LA-ICP-MS常用硅酸盐标准物质(如NIST SRM、MAP-DING等)主量元素的RSD < 5%,微量元素的RSD < 10%。

#### 2.2.1 线扫描分析

在最佳仪器调试条件下,样品线扫描信号的波动程度可以反映元素在样品表面(横向)均匀程度。本实验线扫描激光斑束40 μm,剥蚀速度为5 μm,每次测量耗时约为1.5 s。图3a为SRMD-1激光线扫描分析部分元素原始信号图,除主要元素S、Ni之外,其余元素信号波动较明显。将线扫描每5次信号强度加和平,获得48点数据,即每个数据点代表空间尺度为37.5 μm(如图3b),其信号平整度明显好转,以S为内标元素对分段后信号值进行标准化,Fe、Co、Ni、Pb、Bi等元素的RSD小于10%;Cr、Mn、Cu、Zn、Cd、Sn等元素的RSD为10%~15%;除<sup>99</sup>Ru、Os、Ir外,其余贵金属元素/同位素的RSD为7.8%~16.5%,均匀性较好。在未考虑仪器因素条件下,SRMD-1中各元素在40 μm激光斑束表面空间范围内均匀分布,满足硫化物样品原位微区分析需求。

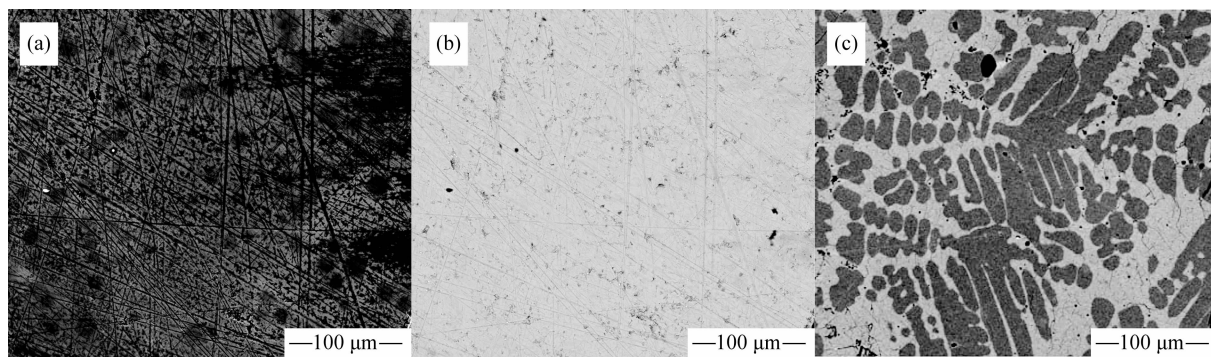


图2 (a) SRMD-1二次电子图像(SEM); (b) SRMD-1背散射电子图像(BSE);

(c) Wohlgemuth-Ueberwasser等<sup>[16]</sup>合成Ni<sub>1-x</sub>S化合物的BSE图像,深色NiS,浅色Ni<sub>6-x</sub>S<sub>5</sub>

Fig. 2 (a) Secondary electron image of SRMD-1, (b) Backscattered electron image of SRMD-1, (c) Backscattered electron image of the Ni<sub>1-x</sub>S composition synthesized by Wohlgemuth-Ueberwasser *et al* (2007)<sup>[16]</sup>

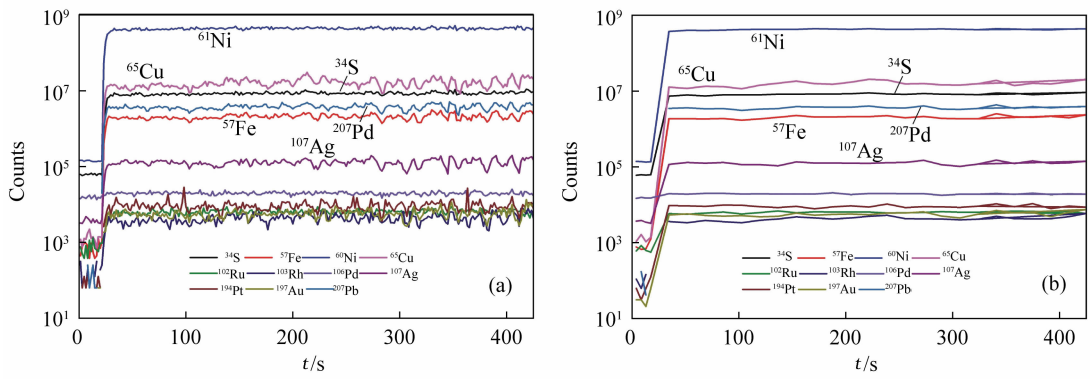


图 3 SRMD-1 线扫描元素信号强度

Fig. 3 Signal intensity of elements in SRMD-1 by laser linear scanning

a—原始信号图; b—相邻 5 次信号加和平均处理信号图。

2.2.2 点剥蚀分析

对 SRMD-1 的 A、B 两平面随机选点进行 5 次(第 I ~ V 次)激光剥蚀分析,结合数据 RSD 值及 F 检验探讨各元素在 SRMD-1 中的纵向及整体空间均一程度,其中第 V 次实验中同时进行 MASS-1

(USGS 硫化物标准样品)分析。以 <sup>34</sup>S 或 <sup>57</sup>Fe 为内标元素,对所有元素信号进行标准化。根据标准化数据 RSD 值及 F 检验法分别对 A、B 面及样品整体各元素均匀性进行评估,结果列于表 1(表中 A、B、T 分别为镍扣 SRMD-1 的两个表面及样品整体数

表 1 SRMD-1 的 LA-ICP-MS 分析数据 RSD 值

Table 1 RSD values of SRMD-1 analyzed by LA-ICP-MS

RSD/%

待测元素	第 I 次		第 II 次			第 III 次			第 IV 次			第 V 次			F	MASS-1 (n=23)	重熔前 (n=22)
	A (n=10)	A (n=13)	A (n=25)	B (n=20)	T (n=45)	A (n=51)	B (n=80)	T (n=130)	A (n=60)	B (n=110)	T (n=170)						
<sup>34</sup> S	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9	5.0	4.4	0.03	11	0.0			
<sup>52</sup> Cr	4.6	2.5	2.8	4.7	3.9	2.7	4.1	5.8	2.7	4.2	3.8	1.87	5.1	6.3			
<sup>55</sup> Mn	3.9	6.7	3.9	6.1	5.1	8.8	31	31	21	185	41	16.6	1.7	9.8			
<sup>57</sup> Fe	2.9	2.0	3.2	3.4	3.6	2.8	3.1	3.1	-	-	-	-	-	5.3			
<sup>59</sup> Co	2.6	2.5	3.0	3.7	3.4	2.9	2.5	2.7	2.2	3.2	2.9	0.29	2.2	6.3			
<sup>60</sup> Ni	3.3	2.8	3.9	3.4	3.8	2.6	2.8	2.7	2.2	3.1	2.9	2.61	7.5	4.1			
<sup>65</sup> Cu	3.5	3.6	3.7	7.6	5.7	4.5	5.8	5.5	3.1	5.4	4.8	2.04	3.1	11			
<sup>66</sup> Zn	9.5	5.5	13	128	12	4.0	6.0	7.0	12	19	13.7	0.02	5.9	11			
<sup>99</sup> Ru	28	23	19	20	20	29	37	34	70	136	118	0.02	-	59			
<sup>101</sup> Ru	10	8.2	10	9.9	10	8.0	14	12	19	25	23	2.19	-	10			
<sup>102</sup> Ru	6.2	6.4	7.2	6.9	7.7	4.7	8.6	7.6	13	25	21	0.48	-	11			
<sup>103</sup> Rh	9.8	7.8	7.0	7.5	7.7	7.6	13	11	15	22	20	0.11	-	11			
<sup>105</sup> Pd	7.0	4.5	5.1	8.5	7.0	5.4	8.8	7.7	11	19	17	6.36	-	9.6			
<sup>106</sup> Pd	7.1	4.1	11	8.0	10	13	28	23	41	79	61	3.37	-	21			
<sup>108</sup> Pd	5.2	4.4	7.4	10	8.8	9.3	20	16	31	91	73	1.04	-	27			
<sup>107</sup> Ag	4.8	3.9	5.4	9.6	7.7	4.8	5.4	7.0	4.8	7.2	6.5	0.07	9.9	9.5			
<sup>111</sup> Cd	11	6.0	13	11	14	8.0	7.3	11	7.5	12	10	0.05	23	12			
<sup>118</sup> Sn	15	7.7	7.2	15	13	11	20	19	25	54	45	0.92	5.5	24			
<sup>121</sup> Sb	5.6	3.9	5.6	5.2	5.4	7.5	9.5	10	7.8	7.9	7.9	0.04	10	-			
<sup>189</sup> Os	12	9.7	12	15	13	18	26	25	27	52	44	5.73	-	25			
<sup>192</sup> Os	8.3	4.3	8.9	7.5	8.3	12	15	17	17	28	25	18.9	-	16			
<sup>191</sup> Ir	16	14	13	17	15	18	31	27	32	75	54	0.74	-	29			
<sup>193</sup> Ir	8.6	12	15	8.5	13	12	24	21	33	71	58	5.27	-	24			
<sup>194</sup> Pt	6.2	5.6	6.1	11	8.9	7.7	7.3	10	6.4	9.4	8.7	0.36	-	19			
<sup>195</sup> Pt	4.8	5.0	6.6	10	8.6	6.8	7.4	10	6.5	9.5	10	2.07	-	14			
<sup>197</sup> Au	4.8	6.0	5.0	9.8	7.4	6.1	6.8	9.8	9.4	9.4	9.3	0.21	-	16			
<sup>205</sup> Tl	5.7	4.3	5.4	11	8.2	9.1	7.9	15	9.1	15	14	10.0	-	11			
<sup>207</sup> Pb	3.3	5.0	3.5	9.4	6.7	9.3	4.8	14	6.4	7.9	7.4	0.06	-	10			
<sup>209</sup> Bi	4.9	4.1	3.7	7.7	5.8	10	4.8	16	7.1	7.1	7.1	0.04	14	10			

据; $n$ 为激光剥蚀点数)。

A面: Ni、Cu、Fe、Cr、Co的RSD均小于5%, Pb、Sb、Tl、Bi的RSD在5%~10%之间,在SRMD-1中均匀分布; Zn、Cd的RSD在5.5%~13.2%之间,均匀性相对较差; Mn和Sn的RSD值较大; 第I~IV次数据中贵金属元素Ag、<sup>101</sup>Ru、<sup>102</sup>Ru、<sup>103</sup>Rh、<sup>105</sup>Pd、<sup>108</sup>Pd、<sup>194</sup>Pt、<sup>195</sup>Pt、<sup>197</sup>Au的RSD均小于10%,在SRMD-1中均匀分布, <sup>106</sup>Pd、<sup>189</sup>Os、<sup>192</sup>Os、<sup>191</sup>Ir、<sup>193</sup>Ir的RSD在10%~20%之间, <sup>99</sup>Ru的RSD值较大。

B面: 各元素的RSD值相对于A面稍偏大,其中Ni、Fe的RSD<5%; Cu、Pb、Zn、Cr、Co、Sb、Tl、Bi的RSD<10%,在B面中达到均匀分布; 贵金属元素Ag、<sup>102</sup>Ru、<sup>105</sup>Pd、<sup>195</sup>Pt、<sup>197</sup>Au的RSD<10%, <sup>101</sup>Ru、<sup>103</sup>Rh、<sup>106</sup>Pd、<sup>194</sup>Pt、<sup>192</sup>Os的RSD在10%~20%之间; <sup>99</sup>Ru、<sup>108</sup>Pd、<sup>189</sup>Os、<sup>191</sup>Ir、<sup>193</sup>Ir的RSD值相对较大。利用数据的整体RSD值结合F检验法对样品整体均匀性进行评估, F检验法中显著性水平为5%, 自由度(1, 168), 临界值 $F_{0.05}(1, 168) \approx 3.90$ , 若 $F < 3.90$ 则可认为该元素在样品中均匀, 如表1。S、Ni、Cr、Co、Cu、Pb、Sb、Ag、Bi等RSD(10%, 并通过均匀性检验, 在真空重熔铈镍试金扣中均匀分布; Mn、Tl的RSD值较大, 且未通过均匀性检验; Zn、Cd、Sn等元素在样品整体中RSD值较大, 却通过了F检验, 说明这些元素在小区域范围内未达到均匀分布, 但在A、B面中其均值一致; 贵金属元素<sup>194</sup>Pt、<sup>195</sup>Pt、<sup>197</sup>Au的RSD值在10%左右, 且通过F检验, 证明在SRMD-1中均匀分布。

### 2.3 铈镍试金扣SRMD-1的均匀性

激光剥蚀线扫及点剥蚀分析结果表明, 硫化镍试金样品SRMD-1中S、Ni、Cr、Co、Cu、Pb、Sb、Bi、Cd等主量及微量元素的RSD<10%, 在SRMD-1中均匀分布, 达到硫化物原位微区分析标准物质要求; Mn、Zn、Sn、Tl等元素尽管它们的均匀性相对较差, 但在样品中通过多点分析, 其数据仍具有可参考性, 其中Zn矿石标准样品作为主要原料加入到镍扣制备原料中, 而相对于Cu、Pb、Sb元素, Zn在镍扣中含量极低, 说明在镍扣制备过程中Zn更难进入硫化物相。值得注意的是, 实验的同时进行了硫化物标准样品MASS-1分析, SRMD-1各元素的RSD值优于MASS-1, 从侧面反映了SRMD-1的均匀性。

对于贵金属元素(Ag、Au、PGEs), 铈镍试金技术对于贵金属的回收率可达90%以上, SRMD-1中Ag、Pt和Au的RSD≤10%, 且通过F检验, 在样品中达到均匀分布; Os、Ru、Ir、Rh含量低, 且部分同位

素丰度低, 准确测定这些元素对仪器灵敏度及稳定性具有较高要求。实验I~IV中, 大部分贵金属元素的RSD在10%左右, 一致性相对较好, 但在实验V中随着分析点数的增加各元素的RSD明显变大。尽管仪器条件的变化、元素含量低存在强干扰、元素分布不均匀都有可能造成这种变化, 但是与Pt相比, 各元素的含量具有明显差异。本研究认为Os、Ru、Ir、Rh、Pd在SRMD-1中的不均匀性主要是由于元素含量低造成, 通过提高加入贵金属的含量有望进一步降低分析数据的RSD值, 提高贵金属元素的均一性。

真空重熔铈镍试金扣LA-ICP-MS线剥蚀与点剥蚀分析结果与未重熔铈镍试金扣分析数据相比较(表1), 各元素的RSD值明显减小, 在样品中均匀分布, 表明利用真空重熔铈镍试金扣技术制备硫化物微区分析标样具较高的可行性。

### 3 铈镍试金扣的组成元素对铂族元素分析的质谱干扰探讨

硫化物中的过渡金属(Fe、Co、Ni、Cu、Zn)在ICP-MS氙等离子体中形成氧化物及氟化物, 对PGEs造成干扰一直是贵金属ICP-MS分析中的重要问题, 在PGEs仅在ng/g水平, 而Ni、Cu、Zn质量分数在百分数(%)量级时, 干扰作用变得明显<sup>[25]</sup>。

轻PGEs(Ru、Rh、Pd)的干扰主要来源于氟化物, 如<sup>40</sup>Ar<sup>59</sup>Co对<sup>99</sup>Ru、<sup>40</sup>Ar<sup>61</sup>Ni对<sup>101</sup>Ru、<sup>40</sup>Ar<sup>63</sup>Cu对<sup>103</sup>Rh、<sup>40</sup>Ar<sup>65</sup>Cu对<sup>105</sup>Pd的干扰等。Shibuya等(1998)<sup>[26]</sup>报道了<sup>206</sup>Pb可产生双电荷离子, 对富铅硫化物中的<sup>103</sup>Rh产生重要干扰; 重PGEs可能的干扰主要来源于氧化物, 如<sup>171</sup>Yb<sup>16</sup>O对<sup>187</sup>Re、<sup>177</sup>Hf<sup>16</sup>O对<sup>193</sup>Ir、<sup>178</sup>Hf<sup>16</sup>O对<sup>194</sup>Pt、<sup>179</sup>Hf<sup>16</sup>O对<sup>195</sup>Pt及<sup>181</sup>Ta<sup>16</sup>O对<sup>197</sup>Au的干扰等。

本研究制备的SRMD-B为贵金属空白样品, 其中添加了与SRMD-1等量的金属矿石样品, 通过SRMD-B的LA-ICP-MS分析信号与仪器背景信号比较, 探讨其中Ni、Cu、Zn、Pb等对贵金属元素的质谱干扰, 分析结果列于表2。

在LA-ICP-MS等离子体条件下, 分析条件优化过程中氧化物产率低于0.2%, 重PGEs元素所受难熔金属氧化物干扰较小, 例如<sup>194</sup>Pt与<sup>195</sup>Pt的自然丰度比<sup>194</sup>Pt/<sup>195</sup>Pt=0.97, 本实验SRMD-1分析<sup>194</sup>Pt/<sup>195</sup>Pt=0.98, 同时空白镍扣中重PGEs元素信号强度低, 证明在铈镍试金扣LA-ICP-MS原位分析中重PGEs和Au所受的质谱干扰可忽略不计。



表2 PGEs 主要质谱干扰及 SRMD - B 贵金属空白样品分析信号

Fig.2 Mass interference of PGEs and signal intensity of SRMD-B

待测元素	主要干扰	信号强度/cps	
		背景	SRMD - B 贵金属空白样品
<sup>99</sup> Ru	<sup>59</sup> Co <sup>40</sup> Ar	25	24
<sup>101</sup> Ru	<sup>61</sup> Ni <sup>40</sup> Ar	15	691
<sup>102</sup> Ru	<sup>62</sup> Ni <sup>40</sup> Ar, <sup>102</sup> Pd	126	2469
<sup>103</sup> Rh	<sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Ar, <sup>206</sup> Pb <sup>2+</sup>	150	522
<sup>105</sup> Pd	<sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar	53	170
<sup>106</sup> Pd	<sup>66</sup> Zn <sup>40</sup> Ar, <sup>106</sup> Cd	1854	1950
<sup>108</sup> Pd	<sup>68</sup> Zn <sup>40</sup> Ar, <sup>108</sup> Cd	837	743
<sup>189</sup> Os	<sup>173</sup> Yb <sup>16</sup> O	0	0
<sup>192</sup> Os	<sup>176</sup> Hf <sup>16</sup> O, <sup>192</sup> Pt	0	7
<sup>191</sup> Ir	<sup>175</sup> Lu <sup>16</sup> O	0	5
<sup>193</sup> Ir	<sup>177</sup> Hf <sup>16</sup> O	0	11
<sup>194</sup> Pt	<sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O	10	0
<sup>195</sup> Pt	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O	8	3

铈镍试金扣基体中 Ni、Cu、Pb 等为主要元素,含量较高,其金属氙化物对轻 PGEs 的干扰较为明显(如表 2),空白镍扣 SRMD - B 的 Co 和 Zn 含量极低,其氙化物对于<sup>99</sup>Ru、<sup>106</sup>Pd、<sup>108</sup>Pd 的干扰并不明显;Cu 和 Pb 主要影响<sup>103</sup>Rh 和<sup>105</sup>Pd 的测定,SRMD - B 中 Cu 和 Pb 含量相对较高,通过简单计算其中 Cu 和 Pb 对<sup>103</sup>Rh 和<sup>105</sup>Pd 产生的影响大约为 0.1 μg/g,对于 Rh、Pd 含量在 μg/g 量级的样品,其干扰相对不明显;SRMD - B 中 Ni 大量存在,<sup>101</sup>Ru、<sup>102</sup>Ru 受到<sup>61</sup>Ni<sup>40</sup>Ar、<sup>62</sup>Ni<sup>40</sup>Ar 的干扰最为显著,空白镍扣中产生干扰大约 1 μg/g,在分析中需进行干扰校正。目前通常要用数学方法扣除氧化物及氙化物干扰,Sylvester 等(2001)<sup>[25]</sup> 对该方法进行了详细总结。本文利用该方法对铈镍试金扣轻 PGEs 进行干扰校正,获得同位素信号比值与自然丰度比值一致。

#### 4 结语

本文利用铈镍试金技术富集贵金属元素(PGEs、Ag、Au),加入 Cu、Fe、Zn、Pb 等元素制成铈镍试金扣,并对样品进行真空重熔处理,均一性检验结果表明通过真空重熔淬火后形成的铈镍试金扣 SRMD - 1 由单一 S/Ni 比值化合物组成,相较于未重熔镍扣,各元素(包括贵金属元素 Pt、Au、Ag)的均匀程度显著提高,达到了硫化物原位微区分析标准物质要求。Ru、Rh、Pd、Ir、Re、Os 等贵金属元素的含量过低,造成均匀性相对较差,通过提高原料中贵金属元素含量、降低熔融样品淬火温度等方法有望进一步提高各元素的均一性。

目前,含 PGEs 硫化物原位微区分析标准样品的研制较少,在已有的制备方法中,铈化镍试金技术可有效富集贵金属元素,原料及操作简单,但由于缺乏成功范例及详细制备过程,其可行性广受争议。本文镍扣 SRMD - 1 的制备与研究证明了利用真空重熔铈镍试金技术制备 LA - ICP - MS 原位微区痕量及贵金属硫化物分析标准样品具较高可行性,为推动含 PGEs 硫化物原位微区分析标准样品的制备及广泛使用奠定了基础。

**致谢:** 国家地质实验测试中心张欣、那布其、赵素利工程师在铈镍试金扣制备过程中给予指导和帮助,在此致以衷心感谢。

#### 5 参考文献

- [1] Axelsson M D, Rodushkin I. Determination of major and trace elements in sphalerite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, 72(2): 81 - 89.
- [2] Houghton J, Shanks W, Seyfried W. Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Rdge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(13): 2863 - 2873.
- [3] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(16): 4761 - 4791.
- [4] 周涛发,张乐骏,袁峰,范裕, Cook D R. 安徽铜陵新桥 Cu - Au - S 矿床黄铁矿微量元素 LA - ICP - MS 原位测定及其对矿床成因的制约[J]. *地学前缘*, 2010, 17(2): 306 - 319.
- [5] Piña R, Gervilla F, Barnes S J, Ortega L, Lunar R. Distribution of platinum-group and chalcophile elements in the Aguablanca Ni-Cu sulfide deposit (SW Spain): Evidence from a LA-ICP-MS study [J]. *Chemical Geology*, 2012, 302: 61 - 75.
- [6] Bockrath C, Ballhaus C, Holzheid A. Fractionation of the platinum-group elements during mantle melting [J]. *Science*, 2004, 305(5692): 1951 - 1953.
- [7] Lorand J P, Luguët A, Alard O, Bezos A, Meisel T. Abundance and distribution of platinum-group elements in orogenic lherzolites; a case study in a Fontete Rouge lherzolite (French Pyrénées) [J]. *Chemical Geology*, 2008, 248(3): 174 - 194.
- [8] Lorand J P, Luguët A, Alard O. Platinum-group element

- systematics and petrogenetic processing of the continental upper mantle: A review [J]. *Lithos*, 2013, 164 - 167: 2 - 21.
- [9] Alard O. Nonchondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulfides [J]. *Nature*, 2000, 407: 891 - 894.
- [10] McDonald I. Development of sulphide standards for the in-situ analysis of platinum-group elements by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) [C] // 10th Intern Platinum Symp, 2005: 468 - 471.
- [11] Jarvis K E, Williams J G, Parry S J, Bertalan E. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124 (1 2): 37 - 46.
- [12] Norman M, Robinson P, Clark D. Major-and trace-element analysis of sulfide ores by laser-ablation ICP-MS, solution ICP-MS, and XRF: New data on international materials [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2003, 41: 293 - 305.
- [13] Barnes S J, Cox R A, Zientek M L. Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 152(2): 187 - 200.
- [14] Godel B, Barnes S J. Platinum-group elements in sulfide minerals and the whole rocks of the J-M Reef (Stillwater Complex): Implication for the formation of the reef [J]. *Chemical Geology*, 2008(248): 272 - 294.
- [15] Wilson S A, Ridley W I, Koenig A E. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17 (4): 406 - 409.
- [16] Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Ballhaus C, Berndt J, Stotternée P V, Meisel T. Synthesis of PGE sulfide standards for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 154(5): 607 - 617.
- [17] 袁继海, 詹秀春, 范晨子, 赵令浩, 孙冬阳, 贾泽荣, 胡明月, 蒯丽君. 玻璃标样结合硫内标归一定量技术在激光剥蚀-等离子体质谱分析硫化物矿物中的应用[J]. 分析化学, 2012, 40(2): 201 - 207.
- [18] 袁继海, 詹秀春, 樊兴涛, 胡明月. 硫化物矿物中痕量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱微区分析进展 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 121 - 130.
- [19] Perkins W T, Pearce N J G, Westgate J A. The development of laser ablation ICP-MS and calibration strategies: Examples from the analysis of trace elements in volcanic glass shards and sulfide minerals [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21: 175 - 190.
- [20] Figueiredo A M, Enzweiler J, Sarkis J E, Jorge A P, Shibuya E. NAA and UV laser ablation ICP-MS for platinum group elements and gold determination in NiS fire assay buttons: A comparison between two methods [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, 244(3): 623 - 625.
- [21] 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): 179 - 190.
- [22] Sylvester P, Cabri L, Tubrett M, McMahon G, Laflamme J, Peregoedova A. Synthesis and evaluation of a fused pyrrhotite standard reference material for platinum group element and gold analysis by laser ablation-ICPMS [C] // 10th International Platinum Symposium. Finland: Geological Survey of Finland, 2005: 16 - 20.
- [23] Wang X, Zeng Z, Yin X, Wang X. Study on the constituents of nickel sulfide assay button [J]. *Precious Metals*, 2007, 28(4): 45 - 49.
- [24] Q/GD 008—2002, 岩石、土壤、水系沉积物中铂族元素的铈镍试金-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定[S].
- [25] Sylvester P. A practical guide to platinum group element analysis of sulphides by laser ablation ICPMS [M]. Toronto: Mineralogical Association of Canada, 2001: 203 - 211.
- [26] Shibuya E K, Sarkis J E S, Enzweiler J, Jorge A P S, Figueiredo A M G. Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(9): 941 - 944.

# Feasibility Study of Synthesizing PGE-Bearing Sulfide Reference Material by Remelted Nickel Sulfide Fire Assay Button

ZHAO Ling-hao<sup>1,2</sup>, ZHAN Xiu-chun<sup>1,2</sup>, HU Ming-yue<sup>1,2</sup>, SUN Dong-yang<sup>1,2</sup>,  
FAN Chen-zi<sup>1,2</sup>, YUAN Ji-hai<sup>1</sup>, KUAI Li-jun<sup>1,2</sup>, QU Wen-jun<sup>1</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Key Laboratory of Elemental Micro-probe Analysis and Speciation Analysis, China Geological Survey & Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) is suited to analyze the abundances and spatial distributions of trace elements in sulfide. However, the spread use of the technology on micro area analysis has been hampered by the different characteristics of sulfides from silicates and oxides and the lack of sulfide reference material, especially PGE-bearing reference material. In this study, a PGE-bearing sulfide (SRMD-1) is synthesized by remelted nickel sulfide fire assay button in AN evacuated quartz tube. The examination by BSE imaging revealed that the nickel button SRMD-1 was completely of monosulfide composition. Homogeneity testing by LA-ICP-MS shows that the RSDs of elements, such as S, Ni, Cr, Co, Cu, Pb, Sb, Cd, Bi, are less than 10%. The data suggest the homogeneous distribution of these elements inside SRMD-1, but elements Mn, Zn, Sn, Tl are not as homogeneous with relatively larger RSDs. Elements Ag, Au and Pt are homogeneous inside SRMD-1, but RSDs of other noble metal elements are relatively larger according to low element content, instrument fluctuations or mass spectrometry interference. The homogeneity of the nickel button will be improved by increasing the content for the noble metal elements and lowering the quenching temperature for the molten samples. During the analysis of the nickel sulfide fire assay button, the spectral interferences in light PGEs (Ru, Rh and Pd) by argides is serious, and must be corrected, while the interferences to Os, Ir, Pt and Au can be ignored. Compared to the button which is not remelted, the homogeneity of the elements improved significantly. According to the work documented here, it is possible to synthesized PGE-bearing sulfide reference material for LA-ICP-MS by remelted nickel sulfide fire assay button.

**Key words:** nickel sulfide fire assay; remelted in vacuo; Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; PGEs-bearing sulfide reference samples