

# 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

邵 坤, 范建雄, 杨常艳

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川成都 610041)

**摘 要:**考虑到镍铈试金时 Os 会有损失, 铅试金时 Ru、Os 会有损失, 因此采用  $Sb_2O_3$  作试金捕集剂, 铈扣经灰吹后用 50% 王水(V/V)溶解合粒, 通过加入 50 mg/L 酒石酸抑制铈的水解, 建立了铈试金-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定钒钛磁铁矿原矿中铂族元素的分析方法。通过样品还原力测试, 确定试金配料组分为 8 g  $Na_2CO_3$ 、6 g  $K_2CO_3$ 、6 g  $Sb_2O_3$ 、6 g  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、4 g 玻璃粉、0.8 g 面粉。考察了酒石酸含量和雾化气流速对铂族元素信号强度的影响, 最终确定测定介质为 5% 王水-50 mg/L 酒石酸, 雾化气流速为 0.7 L/min。讨论了测定同位素的选择及干扰消除, 最终确定测定同位素为  $^{102}Ru$ 、 $^{103}Rh$ 、 $^{106}Pd$ 、 $^{192}Os$ 、 $^{193}Ir$ 、 $^{195}Pt$ ; 控制灰吹末期铈珠直径在 1.5 mm 左右, 采用内标  $^{115}In$  校正  $^{102}Ru$ 、 $^{103}Rh$ 、 $^{106}Pd$ , 内标  $^{185}Re$  校正  $^{192}Os$ 、 $^{193}Ir$ 、 $^{195}Pt$ , 可以有效克服基体效应和信号漂移。方法中各元素校准曲线的相关系数均在 0.999 以上, 方法检出限在 0.037~0.18 ng/g 之间。按照实验方法测定钒钛磁铁矿原矿样品中铂族元素, 结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为 4.5%~12%, 加标回收率在 93%~105%之间。

**关键词:**铈试金; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 钒钛磁铁矿; 铂族元素; 酒石酸

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)05-0018-07

钒钛磁铁矿是我国重要的矿产资源, 四川攀西地区是该矿的主要富集区, 共伴生元素多, 尤其是伴生的稀贵元素<sup>[1-2]</sup>, 大部分含量已达到了综合利用的指标<sup>[3]</sup>。铂族元素(PGEs)因其优良的理化性能, 广泛应用于特种功能材料、催化剂、环境污染等尖端技术领域, 是现代化建设必不可少的重要资源。近年来, 随着高新技术的飞速发展, 对铂族金属的需求日益增加, 使得钒钛磁铁矿伴生资源高效利用问题受到了关注<sup>[4]</sup>, 因此在开发 Fe、Ti、V 的同时兼顾铂族金属的综合利用就非常有必要, 而准确测定铂族元素含量是其重要技术支撑。

火试金法是铂族元素经典的分离富集方法之一, 它是通过金属捕集剂将铂族元素富集到金属扣或铈里面, 辅以其他氧化还原等试剂造渣除去干扰组分。火试金法具有称样量大、代表性强、能克服“块金效应”等优点<sup>[5]</sup>。目前应用较多的为镍铈试金法<sup>[6]</sup>和铅试金法<sup>[7]</sup>, Ni 的硫化物作为捕集剂, 能定量捕集到 6 个铂族元素, 但是因镍铈扣在溶解时 Os 有损失, 而不得不采用复杂的分离装置<sup>[8]</sup>或加入昂

贵的同位素稀释剂<sup>[9]</sup>, 同时捕集剂还存在高空白值的问题<sup>[10]</sup>; 铅试金法经留铅灰吹可定量保存全部铂族元素<sup>[11]</sup>, 但留铅量较难控制, 且王水处理时 Ru、Os 也会损失。相比之下, 铈试金由于具备操作简单、空白值低、合粒易溶且 Ru、Os 不损失等优势而受到青睐<sup>[12-13]</sup>。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)因具有超高灵敏度、极低检出限的特点而广泛应用于矿石<sup>[14]</sup>、冶金材料<sup>[15]</sup>等样品中铂族元素的测定。本文采用铈试金富集钒钛磁铁矿原矿中铂族元素, 重点考察了样品还原力、酒石酸质量浓度和雾化气流速对铂族元素信号强度的影响, 以及质谱干扰和基体效应对仪器测定的影响, 建立了铈试金富集 ICP-MS 测定钒钛磁铁矿原矿中铂族元素的分析方法, 取得了满意的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

Thermo Fisher Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司), 其最佳工作

收稿日期: 2017-11-27

作者简介: 邵 坤(1983—), 男, 工程师, 硕士, 从事贵金属分析测试及方法研究; E-mail: shaokun101@163.com

参数见表 1; SX2-1-13 马弗炉(上海天页实验电炉厂); UPK-II-20 实验室超纯水器(成都优普特科技有限公司); DZKW-S-6 电热恒温水浴锅(北京永光明医疗仪器有限公司); 50 mL 瓷坩埚(唐山大明陶瓷厂)。

表 1 ICP-MS 最佳工作参数

Table 1 Optimum working parameters of ICP-MS

工作参数 Working parameter	数值 Value	工作参数 Working parameter	数值 Value
RF 功率/W	1300	观测点/峰	3
冷却气流速/(L/min)	15.0	积分时间/s	100
辅助气流速/(L/min)	1.0	采样深度/mm	7.5
雾化气流速/(L/min)	0.7	分辨率/amu	0.8
测量方式	跳峰	扫描次数/次	5

## 1.2 主要试剂

Ru、Rh、Pd、Ir 和 Pt 的单元素标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心): 各元素的质量浓度均为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; Os 标准储备溶液: 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 称取 0.1154 g  $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$  (光谱纯, 英国 Johnson Matthey 公司) 于 200 mL 烧杯中, 加 0.3 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  和 25 mL 水, 待盐类溶解后, 加入 25 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  于电热板加热至微冒白烟, 并继续保持 5 min 后取下, 冷却移入 250 mL 容量瓶, 稀释至刻度; Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 和 Os 的混合元素标准工作溶液由上述储备溶液逐级稀释混合配制而成, 介质为 5% 王水(V/V, 下同)-50 mg/L 酒石酸; In、Re 单元素标准储备溶液(国家标准物质研究中心): 质量浓度均为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 使用前用 1%  $\text{HNO}_3$  (V/V) 逐级稀释成质量浓度为 50.00  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 In、Re 混合内标溶液; 所有的空白溶液、标准溶液和样品溶液均通过三通管在线加入内标溶液; 酒石酸溶液: 125 mg/L, 现配现用。

混合熔剂 I: 由 8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、6 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、6 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、6 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、4 g 玻璃粉、0.8 g 面粉混合而成; 混合熔剂 II: 由 8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、6 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、6 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、6 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、4 g 玻璃粉混合而成;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : 工业级;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 工业级;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、酒石酸均为分析纯; 玻璃粉; 面粉; 实验用水均为蒸馏水。

## 1.3 实验方法

称取 5 g 样品, 加入混合熔剂 I(样品与熔剂质量比为 1:3~1:4), 充分混匀后转入 50 mL 瓷坩埚, 均匀覆盖 2 g 混合熔剂 I, 放入已升温至 950  $^{\circ}\text{C}$  的

马弗炉中熔炼 20~30 min, 待熔体平静无气泡时取出, 冷却、砸坩取扣。将铈扣置于仰放的瓷坩埚盖上, 于 900  $^{\circ}\text{C}$  灰吹, 待铈珠发亮时, 继续保持 2 min 取出(此时合粒直径约 1.5 mm), 冷却用镊子取下, 擦净表面, 放入 25 mL 比色管, 用 2.5 mL 50% 王水(V/V, 下同)于沸水浴中消解 1 h, 取下冷却, 准确加入 10 mL 酒石酸溶液, 定容, 摇匀静置, 根据实际含量稀释适当倍数, 与内标混合溶液通过三通管相连后上 ICP-MS 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混合熔剂中面粉的用量

铈试金熔炼条件和铅试金相似, 加入还原剂的作用是将配料中  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  还原成 Sb, 借此捕集样品中的铂族元素, 同时将高价氧化物还原成低价, 有利于与二氧化硅造渣。由于铈试金熔体的硅酸度范围较宽(0.8~1.75<sup>[12]</sup>), 因此主要考虑还原剂用量对铈扣生成效果的影响。还原剂过多, 大量 Sb 和贱金属被还原, 生成的铈扣过大, 影响后续灰吹和测定; 还原剂过少, 不利于铂族元素的富集。攀西钒钛磁铁矿原矿样品的矿物组成主要包括氧化物类、硅酸盐类及硫化物类等, 铂族元素主要富集在硫化物和 Fe 中<sup>[3]</sup>。在试金过程中, 硫化物经高温氧化还原反应进入熔渣体, 硫被氧化, 当样品中硫的含量较高时, 须考虑硫本身可能把  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  部分还原成单质 Sb<sup>[16]</sup>。为此开展了样品本身的还原力试验, 取 5 g 样品及混合熔剂 II, 按照实验方法熔炼, 同时做未加样品的空白试验, 最终得铈扣重为 1.4 g。本试验参考铅试金样品还原力计算公式, 得出样品还原力 = 铈扣质量(g)/样品质量(g) = 0.28, 即 1 g 样品中的硫可还原出 0.28 g Sb。从面粉还原  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的反应式  $4\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = 8\text{Sb} + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 \uparrow$  可知, 理论上 1 g 面粉被充分利用可还原出 7.2 g Sb, 因此面粉的理论还原力为 7.2, 但是面粉通常含有杂质或利用不充分, 以及样品中贱金属的存在均使理论还原力低于此值。综合考虑该样品还需加入面粉量为 0.8 g。

### 2.2 测定液中酒石酸的质量浓度

铈试金在灰吹时需保留少量 Sb, 否则 Os 会损失<sup>[12]</sup>。合粒经王水溶解后, 随着酸度或温度的降低 Sb 出现了乳白色的水解现象, 易造成进样口堵塞和雾化效率下降, 通常的做法是将待测溶液长时间静置, 然后取上清液测定, 但耗时较长。酒石酸可以有效抑制铈的水解<sup>[17]</sup>, 但酒石酸的存在可能会影响某

些待测元素的质谱灵敏度<sup>[18]</sup>,为此考察了酒石酸对铂族元素信号强度的影响。移取 Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt 标准储备溶液配制成各铂族元素质量浓度均为 100 μg/L 的混合标准溶液系列,同时控制该溶液系列中酒石酸的质量浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70、80 mg/L。在优化的实验条件下,直接用 ICP-MS 测定铂族元素信号强度,然后将测得的各

元素信号强度均减去相应的空白信号强度,以净信号强度比较各元素的分析行为。由图 1 可以看出,刚开始时,轻铂族元素的信号强度随酒石酸含量的增加有所增强,但当酒石酸的质量浓度超过 50 mg/L 以后,信号不再增强,反而有所抑制;而对于重铂族元素,酒石酸含量的变化对其影响不大。综合考虑,实验确定测定液中酒石酸的质量浓度为

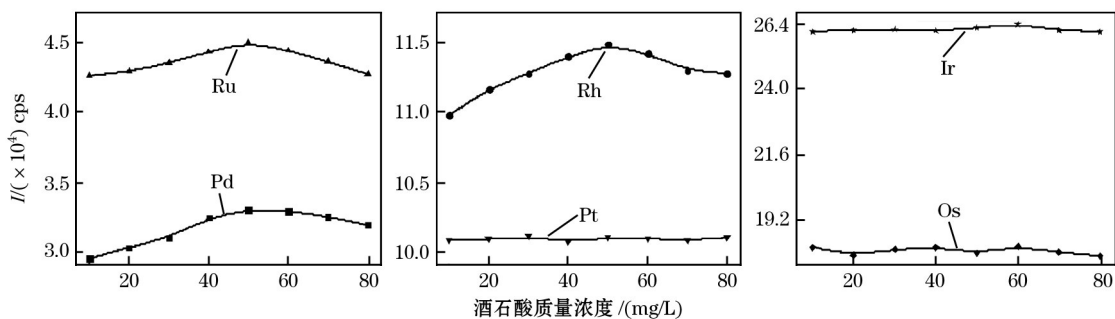


图 1 酒石酸质量浓度对铂族元素信号强度的影响

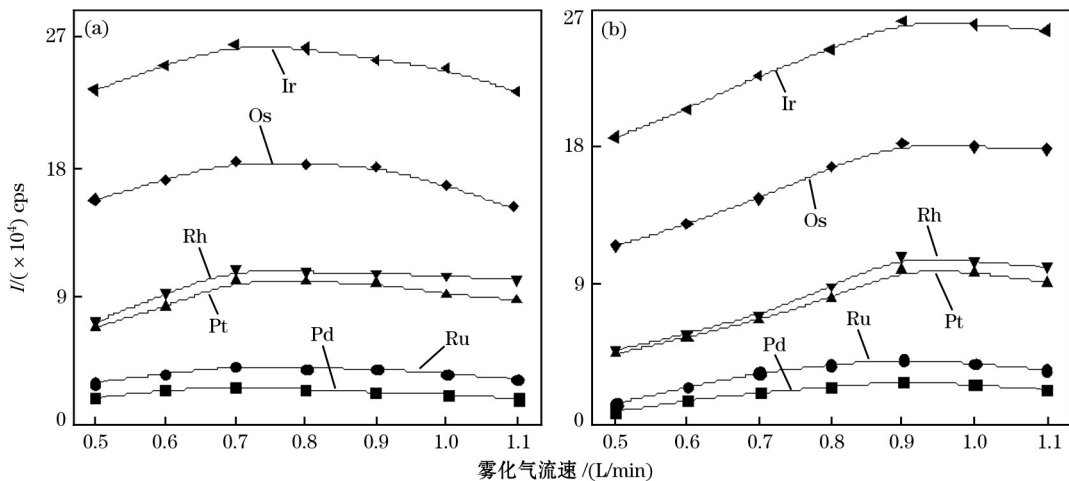
Fig. 1 Effect of the mass concentration of tartaric acid on PGEs signal intensities

50 mg/L。

### 2.3 ICP-MS 测定介质及仪器雾化气流速的条件优化

复杂基体存在的情况下,需通过优化仪器的分析条件,从而最大限度地提高仪器的灵敏度和准确性,雾化气流速是所有影响离子信号强度参数中最灵敏的独立变量<sup>[19]</sup>。在优化的实验条件下,控制测定液中酒石酸的质量浓度为 50 mg/L,改变雾化气流速,考察了不同雾化气流速对铂族元素信号强度

的影响。由图 2 可知,当测定液介质为 5% 王水-50 mg/L 酒石酸时,雾化气流速在 0.7~0.8 L/min 处所对应的铂族元素信号强度最高;当雾化气流速相同时,测定液介质为 5% 王水-50 mg/L 酒石酸所测得的铂族元素信号强度与 5% 王水介质相比较,这说明当有酒石酸存在时,采用较低雾化气流速就可使铂族元素的信号强度达到峰值。因此,实验确定测定介质为 5% 王水-50 mg/L 酒石酸,雾化气流速为 0.7 L/min。



(a) 5% 王水-50 mg/L 酒石酸; (b) 5% 王水。

图 2 雾化气流速对铂族元素信号强度的影响

Fig. 2 Effect of nebulizer gas flow rate on PGEs signal intensities

## 2.4 同位素选择及质谱干扰

同位素的选择主要考虑其丰度和质谱干扰的影响。在铂族元素测定过程中,如同量异位素<sup>102</sup>Pd对<sup>102</sup>Ru、<sup>192</sup>Pt对<sup>192</sup>Os、<sup>187</sup>Re对<sup>187</sup>Os的测定会产生质谱重叠;同时钒钛磁铁矿还伴生有Co、Ni、Cu等,这些元素随同铂族元素进入锑扣,其中<sup>103</sup>Rh易受<sup>63</sup>Cu<sup>40</sup>Ar的干扰,<sup>105</sup>Pd易受<sup>65</sup>Cu<sup>40</sup>Ar的干扰,<sup>100</sup>Ru易受<sup>60</sup>Ni<sup>40</sup>Ar和<sup>65</sup>Cu<sup>35</sup>Cl的干扰等。Pd、Ru、Os和Pt可选择采用相互无干扰同位素<sup>106</sup>Pd、<sup>102</sup>Ru、<sup>192</sup>Os和<sup>195</sup>Pt来进行测定。对于单同位素Rh,考察了Cu存在下对Rh测定的影响,配制一系列质量浓度的Cu溶液(1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 μg/L),每份溶液中Rh的质量浓度均为0.5 μg/L,经ICP-MS测定后的结果见表2。由表2可见,当Cu质量浓度为1~5 μg/L时,所测得Rh结果与理论值基本一致,这说明此时Cu对Rh的测定基本无影响。对攀西钒钛磁铁矿原矿样品1#和2#分别按实验方法进行处理,然后对样品待测液中Cu进行测定,发现Cu的质量浓度均低于5 μg/L,因此可不考虑Cu的干扰。另外,铂族元素还易受到元素氧化物的干扰(如<sup>100</sup>Ru受<sup>84</sup>Sr<sup>16</sup>O、<sup>110</sup>Pd受<sup>94</sup>Zr<sup>16</sup>O、<sup>191</sup>Ir受<sup>175</sup>Lu<sup>16</sup>O、<sup>193</sup>Ir受<sup>177</sup>Hf<sup>16</sup>O等),但这

表2 Cu的浓度对Rh测定结果的影响

Table 2 Effect of Cu concentration for Rh by ICP-MS

	μg/L							
Cu	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
Rh	0.502	0.504	0.507	0.511	0.515	0.521	0.534	0.549

表3 不同内标元素校正后铂族元素回收率的比较

Table 3 Comparison of the recovery for PGEs with correction of different internal standard element

同位素 Isotope	无内标校正 Without internal standard correction	内标校正 With internal standard correction			
		<sup>115</sup> In	<sup>175</sup> Lu	<sup>185</sup> Re	<sup>115</sup> In - <sup>185</sup> Re
<sup>102</sup> Ru	86	97	96	93	97
<sup>103</sup> Rh	90	101	98	90	102
<sup>106</sup> Pd	81	98	95	91	101
<sup>192</sup> Os	84	87	96	95	96
<sup>193</sup> Ir	86	88	97	103	97
<sup>195</sup> Pt	79	84	100	96	102

## 2.6 校准曲线和方法检出限

按照实验方法对1.2节中配制的混合标准溶液进行测定,分别以各元素的质量浓度为横坐标,以其对应的元素强度为纵坐标绘制校准曲线,各元素校准曲线的相关系数均在0.999以上。根据国际纯粹

些元素均不被Sb富集。最终,实验选择<sup>102</sup>Ru(31.6%)、<sup>103</sup>Rh(100%)、<sup>106</sup>Pd(37.3%)、<sup>192</sup>Os(41%)、<sup>193</sup>Ir(61.5%)、<sup>195</sup>Pt(33.8%)为待测同位素。

## 2.5 基体效应及内标校正

资料表明,当测定液中可溶性固体总量(TDS)大于500 mg/L时,基体成分往往对ICP-MS的分析离子信号产生抑制作用和信号漂移,导致测定结果出现误差<sup>[20]</sup>。在本试验中,灰吹末期锑珠发亮时,继续灰吹2 min,冷却后合粒的直径约为1.5 mm(如果直径过大,可以继续回炉灰吹,直至达到要求为止),此时待测液中Sb的残留量在500 mg/L以下。但是不同样品溶液间Sb的含量可能会有差异,因此须采用内标法来校正信号漂移,并对基体效应进行补偿。从表3可以看出(以攀西钒钛磁铁矿原矿样品1#为试验对象),采用内标元素校正的回收率相对于无内标校正更接近100%;分别用<sup>115</sup>In、<sup>185</sup>Re和<sup>175</sup>Lu为单内标进行校正,<sup>115</sup>In对轻铂族元素校正的效果明显优于重铂族元素,而<sup>185</sup>Re对重铂族元素的校正效果优于轻铂族元素,<sup>175</sup>Lu对所有铂族元素校正后所得的回收率均接近100%。内标元素的选择须考虑在电离势及质量数上尽可能接近被测元素,Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt的第一电离势<sup>[21]</sup>分别为7.36、7.46、8.33、8.5、9.0和9.0 eV,In、Lu和Re的第一电离势分别为5.786、5.426和7.88 eV,同时考虑到铂族元素和内标元素在电离及质谱行为特征上的相似,实验最终选择<sup>115</sup>In和<sup>185</sup>Re双内标来校正。以<sup>115</sup>In校正<sup>102</sup>Ru、<sup>103</sup>Rh、<sup>106</sup>Pd,以<sup>185</sup>Re校正<sup>192</sup>Os、<sup>193</sup>Ir、<sup>195</sup>Pt。

与应用化学联合会(IUPAC)推荐的方法,按照1.3节实验方法做样品全流程空白,在选定的工作条件下对所做样品空白溶液(介质为5%王水-50 mg/L酒石酸)连续进样11次,计算标准偏差,以3倍标准偏差计算检出限。表4表明,当溶液中存在50 mg/L

表 4 酒石酸的存在对 PGEs 方法检出限的影响

Table 4 Effect of the existing of tartaric acid on method detection limits of PGEs ng/g

同位素 Isotope	5%王水 5% aqua regia	5%王水-50 mg/L 酒石酸 5% aqua regia-50 mg/L tartaric acid
<sup>102</sup> Ru	0.24	0.042
<sup>103</sup> Rh	0.20	0.062
<sup>106</sup> Pd	0.15	0.037
<sup>192</sup> Os	0.17	0.18
<sup>193</sup> Ir	0.15	0.15
<sup>195</sup> Pt	0.12	0.10

酒石酸时,重铂族元素的检出限相对无酒石酸存在时变化较小,而轻铂族元素则降为原来的 1/3 以下。

### 2.7 精密度和回收率试验

选取 2 个攀西钒钛磁铁矿原矿样品(其中:1#样品采自白马矿区;2#样品采自红格矿区。),按照 DZ/T 0130.2—2006 的要求进行制样,样品粒度为

0.075 mm。各平行称取 6 份,按照实验方法测定,计算分析方法精密度,结果表明测定结果的相对标准偏差(RSD)为 4.5%~12%。由于现有的钒钛磁铁矿国家和行业标准物质均未对铂族元素进行定值,因此进行了加标回收试验,结果表明加标回收率在 93%~105%之间,具体见表 5。

表 5 钒钛磁铁矿原矿中铂族元素的测定结果

Table 5 Analytical results of PGEs in vanadium-titanium magnetite raw ore

元素 Element	1#样品 1# Sample					2#样品 2# Sample				
	测定值 Found/ (ng/g)	相对标准 偏差 RSD (n=6)/%	加标量 Added/ (ng/g)	测定总量 Toal found/ (ng/g)	回收率 Recovery/ %	测定值 Found/ (ng/g)	相对标准 偏差 RSD (n=6)/%	加标量 Added/ (ng/g)	测定总量 Toal found/ (ng/g)	回收率 Recovery/ %
Ru	2.75	9.3	2.00	4.64	96	3.03	10	2.00	4.98	98
Rh	0.83	7.1	1.00	1.86	103	1.73	6.2	1.00	2.82	105
Pd	9.35	6.7	10.00	19.08	97	10.14	4.9	10.00	20.16	100
Os	2.01	12	2.00	3.88	93	1.27	8.6	1.00	2.19	93
Ir	1.41	8.5	1.00	2.39	98	1.02	5.1	1.00	1.97	95
Pt	11.77	4.5	10.00	22.13	103	15.86	7.4	10.00	25.79	99

### 参考文献:

[1] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析:第 2 分册[M].4 版.北京:地质出版社,2011.

[2] 张腾蛟,李佑国,张月娇,等.川西盐边县红格钒钛磁铁矿中镍钴硫化物的铂族元素地球化学特征[J].地质评论,2017,63(4):1050-1063.

ZHANG Teng-jiao, LI You-guo, ZHANG Yue-jiao, et al. PGE Geochemical characteristics of massive sulfide in V-Ti magnetite at Hongge Area, Yanbian County, Western Sichuan[J].Geological Review, 2017, 63(4):1050-1063.

[3] 傅文章.攀西钒钛磁铁矿资源特征及综合利用问题的基本分析[J].矿产综合利用,1996(1):27-34.

FU Wen-zhang. Characteristics and current situation of comprehensive utilization of vanadium-titano magnetite resources in Panxi region[J].Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1996(1):27-34.

[4] 唐国光.加强攀西战略资源创新开发试验区矿产资源开发[J].四川地质学报,2015,35(2):318-320.

TANG Guo-guang. Strengthen exploitation of mineral resources in the panxi strategic resources innovation development experimental zone[J].Acta Geologica Sichuan, 2015, 35(2):318-320.

[5] 赵正,漆亮,黄智龙,等.地质样品中铂族元素的分析测定方法[J].地学前缘,2009,16(1)181-193.

ZHAO Zheng, QI Liang, HUANG Zhi-long, et al. The analytical methods for determination of platinum group elements in geological samples[J].Earth Science Frontiers, 2009, 16(1):181-193.

[6] 孙亚莉,管希云,杜安道.铋试金富集贵金属元素:I.等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素[J].岩矿测试,1997,16(1):12-17.

SUN Ya-li, GUAN Xi-yun, DU An-dao. Preconcentration of precious metal elements by nickel sulphide fire assay I. determination of platinum group elements in geological samples by ICP-MS[J].Rock and Mineral Analysis, 1997, 16(1):12-17.

[7] 蔡树型.铅试金法在贵金属分析中的作用[J].分析试验

- 室,1988,7(9):46-48.
- CAI Shu-xing.Effect of lead assay in the analysis of precious metals[J].Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1988,7(9):46-48.
- [8] Gros M, Lorand J P, Luguët 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,2002,185:179-190.
- [9] 赵素利,张欣,温宏利,等.铈试金富集-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):723-726.
- ZHAO Su-li,ZHANG Xin,WEN Hong-li, 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):723-726.
- [10] 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,等.铈试金-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.
- LÜ Cai-fen,HE Hong-liao,ZHOU Zhao-ru, et al.Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulfide fire assay-ICPMS II.Reduction of reagent blank[J].Rock and Mineral Analysis,2002,21(1):7-11.
- [11] 孙中华,章志仁,毛英,等.铅试金-光谱法同时测定地质样品中痕量铂族元素的探索[J].贵金属,2004,25(3):45-48.
- SUN Zhong-hua,ZHANG Zhi-ren,MAO Ying, et al.An exploration of lead fire assay-AES determination of PGE in geological samples[J].Precious Metals,2004,25(3):45-48.
- [12] 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 Yu-nan,ZHONG Xue-yi,FU Yu-xun, et al.Preconcentration of precious metal with NiS fire assay and Sb fire assay[J].Chinese Journal of Analytical Spectrometry, 1974,2(2):31-37.
- [13] 林玉南,胡金星,沈振兴,等.铈试金富集痕量金的研究-地质样品中 ng/g 级金的测定[J].分析化学,1988,16(1):1-4.
- LIN Yu-nan,HU Jin-xing,SHEN Zhen-xing, et al. A new fire assay of gold using antimony as a collector-determination of gold at ng/g levels in geochemical materials[J].Chinese Journal of Analytical Spectrometry, 1988,16(1):1-4.
- [14] 刘军,闫红岭,连文莉,等.封闭溶矿-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中金银铂钯[J].冶金分析,2016,36(7):25-33.
- LIU Jun,YAN Hong-ling,LIAN Wen-li, et al.Determination of gold, silver, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2016,36(7):25-33.
- [15] 张桢,刘巍,郭颖.电感耦合等离子体质谱法测定镍基高温合金中 10 种元素[J].理化检验:化学分册,2016,52(10):1201-1205.
- ZHANG Zhen,LIU Wei,GUO Ying.ICP-MS determination of 10 elements in nickel base superalloy[J].Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis,2016,52(10):1201-1205.
- [16] 梁玉省,谢敏雄,王楠.一种含硫金精矿的火试金方法试验研究及改进[J].世界有色金属,2016(8):79-82.
- LIANG Yu-sheng,XIE Min-xiong,WANG Nan.A gold sulfur concentrate fire assay method of experimental research and improvement[J].World Nonferrous Metals, 2016(8):79-82.
- [17] 张志刚,刘凯,陈泓,等.酒石酸络合掩蔽铈-氢醌容量法测定铈矿石样品中常量金[J].岩矿测试,2015,34(4):454-458.
- ZHANG Zhi-gang,LIU Kai,CHEN Hong, et al.Determination of gold in antimony ores by hydroquinone volumetric method with antimony tartrate as complexing and masking agent [J].Rock and Mineral Analysis, 2015,34(4):454-458.
- [18] 聂西度,何晓梅,李立波,等.有机酸在电感耦合等离子体质谱中基体效应的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(7):1420-1423.
- NIE Xi-du,HE Xiao-mei,LI Li-bo, et al.The matrix effects of organic acid compounds in ICP-MS[J].Spectroscopy and Spectral Analysis,2007,27(7):1420-1423.
- [19] 张忠亭,邓飞跃,蒋苏琼,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定炼铈泡渣中铈[J].冶金分析,2011,31(10):46-49.
- ZHANG Zhong-ting,DENG Fei-yue,JIANG Su-qiong, et al.Determination of tellurium in refined antimony slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2011,31(10):46-49.
- [20] 张勤,刘亚轩,吴健玲.电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镓铟铊[J].岩矿测试,2003,22(1):21-27.
- ZHANG Qin,LIU Ya-xuan,WU Jian-ling.Simultaneous determination of gallium, indium and thallium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Rock and Mineral Analysis,2003,22(1):21-27.
- [21] 陈景.铂族金属络合物稳定性与原子结构的关系[J].贵

## Determination of platinum group elements in vanadium-titanium magnetite raw ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with antimony fire assay

SHAO Kun, FAN Jian-xiong, YANG Chang-yan

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** Considering the Os loss in nickel-sulfur assaying as well as the Ru and Os loss in lead assaying,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  was selected as the trapping agent. The antimony button was treated by cupellation and the combined granules were dissolved with 50% aqua regia (V/V). The tartaric acid (50 mg/L) was added to inhibit the hydrolysis of antimony. The analysis method of platinum group elements in vanadium-titanium magnetite raw ore by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with antimony fire assay was established. Through the tests of reducing power of sample, the components for assaying were determined as below: 8 g of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 6 g of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 6 g of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 6 g of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 4 g of glass powder, and 0.8 g of flour. The effect of tartaric acid content and atomizer flow rate on the signal intensity of platinum group elements was investigated. Finally, 5% aqua regia-50 mg/L tartaric acid with atomizing flow rate of 0.7 L/min was selected as the determination medium. The selection of isotopes and the elimination of interference were discussed.  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  and  $^{195}\text{Pt}$  were selected as the isotopes for determination. The diameter of antimony bead at late stage of cupellation was controlled at about 1.5 mm.  $^{115}\text{In}$  was used as internal standard for the correction of  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  and  $^{106}\text{Pd}$ , and  $^{185}\text{Re}$  was used as internal standard for the correction of  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  and  $^{195}\text{Pt}$ . The matrix effect and signal drift could be effectively solved. The correlation coefficients of calibration curves for each element were higher than 0.999. The detection limit was in range of 0.037-0.18 ng/g. The platinum group elements in vanadium-titanium magnetite raw ore were determined according to the experimental method. The standard deviations (RSD,  $n=6$ ) of measured results were between 4.5% and 12%. The spiked recoveries were between 93% and 105%.

**Key words:** antimony fire assay; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); vanadium-titanium magnetite; platinum group elements; tartaric acid