

# 铈镍试金-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

毛香菊<sup>1,2,3,4,5</sup>, 肖芳<sup>1,2,3,4,5</sup>, 刘璐<sup>1,2,3,4,5</sup>, 张宏丽<sup>1,2,3,4,5</sup>, 孙启亮<sup>1,2,3,4,5</sup>, 倪文山<sup>\*1,2,3,4,5</sup>

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南郑州 450006; 3. 自然资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南郑州 450006; 4. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南郑州 450006; 5. 西北地质科技创新中心, 陕西西安 710054)

**摘要:**针对难融铬铁矿样品中铂族元素的分析,提出了过氧化钠和氧化钙预烧结样品再进行铈镍试金富集的新方法,实验方法可完全分解铬铁矿,后续采用微波消解仪在优化的加热消解程序下以 10 mL 王水(1+1)溶解 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 的硫化物沉淀连同滤纸,在微波消解密闭高温高压条件下,被测元素被完全溶解,然后应用高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱法(HRCS-GFAAS)测定。实验优化了 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的灰化和原子化温度、原子化读数时间和电感耦合器件(CCD)检测器有效像素点。在优化的实验条件下, Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的吸光度与其对应的质量浓度运用二次方程最小二乘法拟合校准曲线,曲线拟合良好,校准曲线决定系数均不小于 0.9994;特征浓度分别为 1.56、1.98、0.45、1.27、3.06 ng/mL。将实验方法应用于标准物质中 5 种铂族元素的测试,测定值与标准值吻合良好,5 次平行分析实际铬铁矿样品中结果的相对标准偏差(RSD,  $n=5$ )介于 5.0%~14%之间。所建立的方法满足铬铁矿样品中痕量、超痕量 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的测定要求。

**关键词:**铬铁矿;铈镍试金;铂;钯;钌;铑;铱;微波消解;高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱法(HRCS-GFAAS)

中图分类号:O657.31

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2020)07-0040-07

铬铁矿是岩浆作用的矿物,常产于基性-超基性岩中,与橄榄石共生,也见于砂矿中<sup>[1-2]</sup>。在冶金工业上,铬铁矿主要用来生产铬铁合金和金属铬。铬铁合金可作为钢的添加料生产多种高强度、抗腐蚀、耐磨、耐高温、耐氧化的特种钢。自然界含铬的矿物约有 30 余种,但具有可开采价值的只有铬铁矿<sup>[3]</sup>。铬铁矿化学组分复杂,主要含有 Cr、Fe、Si 及其氧化物,此外还常常伴生痕量的铂族元素(包括 Pt、Pd、Ru、Rh、Os 和 Ir)。铂族元素系亲铁硫元素,与生成的基性-超基性岩均属于地球深部的地核、地幔产物,较易富集于铬铁矿中,铬铁矿中铂族元素质量分数为  $(79\sim 390)\times 10^{-9}$ <sup>[4-6]</sup>。

铬铁矿为强酸性氧化物,硬度大,为难融矿物之一,在铬铁矿中铂族元素分析时,试样需要事先经过

碱熔、酸溶或者火试金<sup>[7-11]</sup>等前处理方法进行分解/预富集,后续再经过不同仪器检测。但由于碱熔或酸溶后的试液中含有大量的铬,会严重干扰痕量铂族元素的测定,分析误差较大,需要经过离子交换除铬等复杂的手续。火试金法能分解样品并富集待测元素,是贵金属分析中普遍使用的手段。火试金包括铅试金、铋试金、锡试金、锑试金和铈镍试金法等,其中铈镍试金能有效富集超痕量(ng 级)的铂族元素和金,成为目前最理想的试金方法<sup>[12-13]</sup>。参照 W.S. Ni 等<sup>[14-15]</sup>建立的使用纯化 NiCO<sub>3</sub> 作为捕集剂的铈镍试金富集方法,在铬铁矿样品熔融实验中发现,铬铁矿很难完全分解,铈扣中夹杂少量黑褐色颗粒, Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 不完全被铈扣捕集,导致测试结果偏低。为解决上述问题,本工作采用 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 CaO 预

收稿日期:2020-02-13

基金项目:中国地质调查局地质调查二级项目(DD20190573; DD20189263; DD20190186)

作者简介:毛香菊(1983—),女,高级工程师,博士,主要研究方向是岩矿测试与水土污染调查;E-mail:nancy\_mao\_mao@163.com

\* 通讯联系人:倪文山(1980—),男,高级工程师,大学本科,主要从事无机元素测试和分析方法的研究;E-mail:44622725@sina.com

烧结铬铁矿,再进行铈镍试金,大幅度减少了铬铁矿对铂族元素的包裹,提高了分解能力和测试的准确度。在微波消解密闭高温高压条件下,王水可完全溶解含 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 的硫化物沉淀,避免了 Ru 形成 RuO<sub>4</sub> 挥发损失,采用高分辨率的连续光源石墨炉原子吸收光谱法(HRCS-GFAAS)可依次测定同一份溶液中的 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir。实验优化了石墨炉升温程序和 CCD 检测器有效像素点,通过谱线选择避免了共存元素的干扰。方法用于铬铁矿标准物质中

Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的测试,测定值与标准值一致。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及工作条件

ContrAA700 型高分辨率连续光源原子吸收光谱仪(Aanalytikjena, Germany),待测元素 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的波长依次为 265.945、244.791、349.894、343.489 和 208.882 nm;采用 Ar 气作为石墨炉工作气体,进样体积为 20 μL,石墨炉升温程序见表 1。

表 1 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的石墨炉加热程序

Table 1 Temperature program for Pt, Pd, Ru, Rh and Ir by GFAAS

步骤编号 Step No.	程序 Procedure	温度 Temperature/ ℃	斜坡 Ramp/ (℃/s)	保持时间 Holding time/ s	载气流速 Purge gas flow/ (L/min)
1	干燥	80	6	10	2
2	干燥	90	3	40	2
3	干燥	110	5	10	2
4	灰化	350	50	20	2
5	灰化	Pt(1 100), Pd(1 050), Ru(1 300), Rh(1 100), Ir(1 100)			2
6	调零	Pt(1 100), Pd(1 050), Ru(1 300), Rh(1 100), Ir(1 100)			0
7	原子化	Pt(2 300), Pd(2 100), Ru(2 400), Rh(2 400), Ir(2 400)		Pt(5), Pd(3), Ru(6), Rh(5), Ir(7)	0
8	清洗	Pt(2 450), Pd(2 450), Ru(2 500), Rh(2 500), Ir(2 500)		4	2

采用 MWS-3+微波消解仪(BERGHOF, Germany)逐级升温消解含铂族元素硫化物沉淀样品,消解条件列于表 2。

表 2 微波消解升温程序

Table 2 Heating program of microwave digestion system

升温步骤 Step	爬升时间 Climbing time/min	保持时间 Holding time/min	目标温度 Temperature/ ℃
1	7	5	100
2	4	15	120
3	5	20	160
4	1	5	100

### 1.2 主要试剂

Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 多元素混合标准溶液:10 μg/mL,购于美国 SPEX CertiPrep 公司。

NiO、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CaO、FeS、硫粉、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 KSCN 均为分析纯;玻璃粉和食用面粉购于当地超市;HCl 和 HNO<sub>3</sub> 为优级纯,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HF 为分析纯;实验用水为去离子水。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 捕集剂 NiCO<sub>3</sub> 的制备与提纯

为了降低捕集剂空白以满足低含量铂族元素分

析要求,本工作对捕集剂进行了提纯,捕集剂 NiCO<sub>3</sub> 的制备与提纯参照方法<sup>[14-15]</sup>:称取 25 g NiO 于 500 mL 配料瓶中,加入 35 g 玻璃粉、35 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O、35 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、12 g 硫粉和 4 g 食用面粉,摇匀后倒入 500 mL 试金黏土坩埚,并将坩埚放入 1000 ℃左右的高温箱式电炉中,打开炉门降温至约 900 ℃,再关闭炉门,逐渐升温至 1080 ℃并保持 30 min。取出坩埚趁热倒入铁模,冷却后取出铈镍扣。粉碎后放入 400 mL 玻璃烧杯中,加入 200 mL HCl(1+1),盖上表面皿于低温电热板上加热至无气泡冒出,用中速定量滤纸过滤,弃去滤纸和沉淀,将滤液加热浓缩至 NiCl<sub>2</sub> 析出,加水至体积约 200 mL,加热搅拌使 NiCl<sub>2</sub> 完全溶解,加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 至溶液 pH 8,即生成 NiCO<sub>3</sub> 沉淀;离心,弃清液,再水洗 NiCO<sub>3</sub>,重复离心和水洗步骤直至清液为中性,将 NiCO<sub>3</sub> 置于 105 ℃烘箱中烘干,磨细备用。

#### 1.3.2 铈镍试金富集

称取 10 g 铬铁矿样品、40 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 30 g CaO 混匀,放入预先在底部垫有一层石英砂的 200 mL 瓷坩埚中。将瓷坩埚放入 680 ℃马弗炉中烧结 1.5 h,冷却后磨碎烧结块,将其移入 500 mL 配料瓶中,再加入 15 g NiCO<sub>3</sub>、60 g 玻璃粉、50 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O、

1.5 g 硫粉、3g 食用面粉、15g FeS, 摇匀后倒入 500 mL 试金坩埚, 放入高温箱式电炉按 1.3.1 进行加热, 达到 1080 °C 后保持 40 min。取出试金坩埚将高温熔融物趁热倒入铁模, 冷却后取出铈镍扣(随实验带空白样品)。将铈镍扣放入 400 mL 玻璃烧杯中, 加入 100 mL 水浸泡至铈镍扣完全粉碎, 再加入 100 mL HCl, 盖上表面皿于低温电热板上加热至无气泡冒出, 再继续加热约 1h, 在搅拌下加入 5 mL FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (500 g/L), 加入少许纸浆并充分搅拌, 用直径为 11 cm 的圆形中速定量滤纸过滤, 用 HCl(2+98) 反复洗烧杯和沉淀直至滤液与 KSCN 溶液(2g/L) 不显红色。

### 1.3.3 沉淀溶解及铂族元素测定

将 1.3.2 中铂族元素的硫化物沉淀连同滤纸放入微波消解罐中, 加入 10 mL 王水(1+1), 按表 2 加热程序进行微波消解, 取出消解罐冷水浸泡 2h 以上, 然后在通风厨中打开消解罐, 将溶液移入 25 mL 容量瓶中, 并用水清洗消解罐, 定容, 摇匀。待溶液澄清或干过滤, 使用高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱仪测定溶液中 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铬铁矿样品的分解

铬铁矿样品直接配料熔融, 会在铈镍扣中夹杂少量黑褐色颗粒, 用 HF 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 也无法消解该黑褐色颗粒<sup>[14]</sup>, 用矿物解离度分析仪 (MLA) 鉴定其成分, 扫描电镜图和能量色散谱图分别如图 1、图 2 所示, 据此推断黑褐色颗粒为铬铁矿。这表明在铈镍试金的熔炼过程中, 铬铁矿很难被完全分解, 会导致测试结果偏低。

本工作采用 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 CaO 预先与铬铁矿烧结的方法预处理铬铁矿, 而后铈镍试金可完全分解铬铁矿。对直接铈镍试金和烧结后铈镍试金处理铬

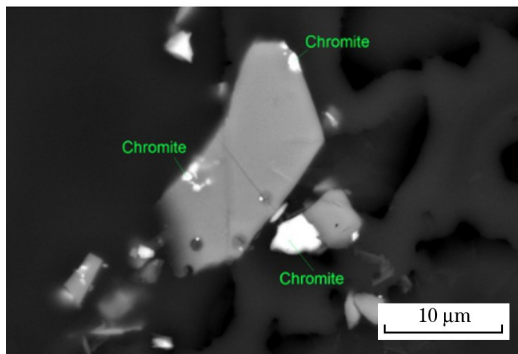


图 1 铬铁矿的火试金熔渣的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning micrograph of the chromite slag after fire assay procedure analyzed by scanning electron microscope (HV 20 kV)

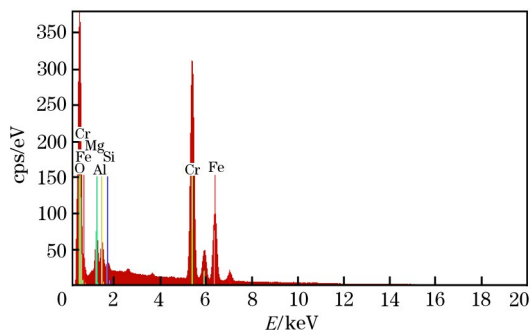


图 2 铬铁矿的火试金熔渣的能量色散谱图

Fig. 2 Energy dispersive spectrum of the chromite slag after fire assay procedure analyzed by electron energy disperse spectroscopy

铁矿标准物质 GBW07201 (Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的质量分数分别为 (10±1)、(7±1)、(305±6)、(12±1)、(90±6) ng/g), GBW07292 (Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的质量分数分别为 (20±4)、(11.3±1.5)、(527±91)、(10±2)、(136±10) ng/g) 和其他 6 个不同矿区铬铁矿的测定结果进行了对比分析(表 3)。表 3 结果表

表 3 铬铁矿样品直接铈镍试金和烧结后铈镍试金法测定 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的结果对比 (n=5)

Table 3 Comparison results of Pt, Pd, Ru, Rh and Ir in chromite samples by direct nickel sulfide fire assay and sintering nickel sulfide fire assay

样品 Sample	直接铈镍试金 Direct nickel sulfide fire assay					烧结后铈镍试金 Sintering nickel sulfide fire assay				
	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir
1	60±4.1	24±2.0	85±6.8	21±1.8	44±3.7	69±4.9	32±2.2	122±13.9	43±3.6	62±5.1
2	16±1.4	5±0.2	63±4.1	7±0.4	167±12.2	23±1.5	7±0.4	168±12.1	12±1.0	285±16.2
3	9±0.6	5±0.6	19±1.2	5±0.3	21±1.3	14±1.1	5±0.1	25±1.2	4±0.3	24±1.4
4	12±1.1	5±0.4	111±10.7	10±0.7	82±6.6	15±1.2	8±0.5	158±13.5	17±1.4	128±9.2
5	41±6.3	59±6.1	195±18.1	201±18.1	91±6.5	52±3.5	77±4.4	312±25.0	228±16.0	115±8.1
6	55±5.7	28±0.7	92±0.9	16±1.9	52±3.1	84±5.7	43±1.9	129±1.3	26±1.3	59±4.4
GBW07201	7±0.6	3.6±0.1	252±20.6	10±0.6	74±5.4	11±1.0	7.4±0.6	296±20.8	13±0.9	92±5.6
GBW07292	17±1.5	3.1±0.2	445±27.5	10±0.5	129±11.2	22±2.6	10.5±0.8	505±32.3	11±1.2	141±12.2

注: 标准值±标准偏差。

明,直接铈镍试金的结果普遍偏低,故本工作采用烧结分解后再铈镍试金的方法富集铬铁矿中的 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir。

## 2.2 仪器参数优化

### 2.2.1 石墨升温程序优化

石墨炉升温程序包括干燥、灰化、原子化和清洗 4 个阶段,其中起关键作用的是灰化和原子化阶段。灰化的作用是在待测元素没有明显损失的前提下,除去共存的有机物和低沸点的无机物,以降低或消除基体及背景吸收的干扰。灰化温度的选择遵循如下原则:在避免待测元素损失的前提下,选择最高的灰化温度以便于完全灰化并降低背景吸收。原子化温度决定了化合物解离成基态原子的

效率,由元素及其化合物的性质决定。本工作以 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 混合标准溶液(50 ng/mL)进行灰化和原子化温度优化实验,为减少灰化和原子化时间,最终选择较高的灰化和原子化温度(最佳温度列于表 1)。

### 2.2.2 原子化读数时间优化及 CCD 检测器有效像素点优化

原子化读数时间的选择原则为必须使吸收信号能在原子化阶段回到基线,因为读数时间长了会影响石墨炉的使用寿命,短了会造成待分析元素和基体物质在管内残留聚集;Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir(50 ng/mL)的信号图如图 3。根据图 3,选择 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的最佳原子化读数时间分别为 5、3、6、5、5 s。

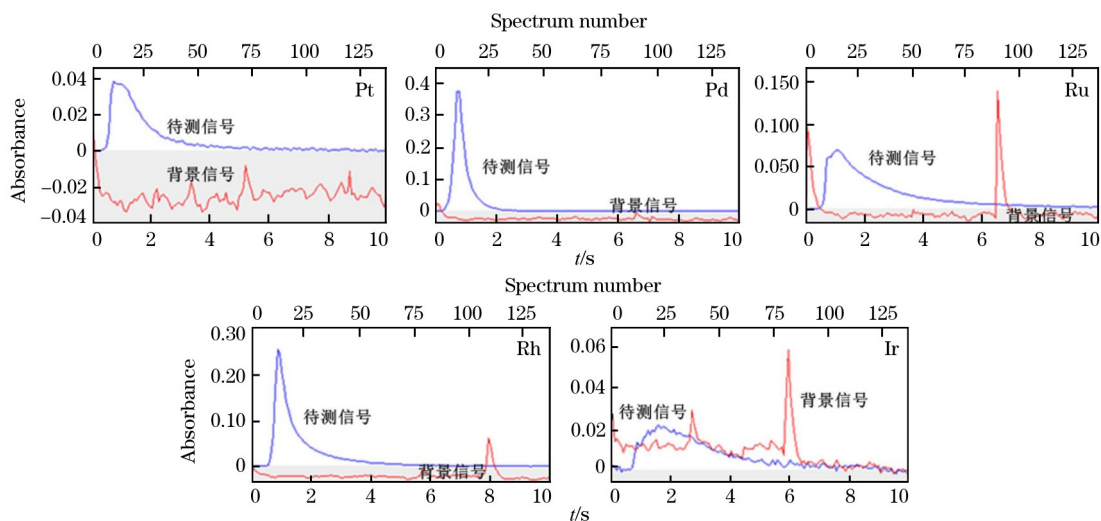


图 3 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的连续光源石墨炉原子吸收光谱法信号图

Fig. 3 Signal diagram of Pt, Pd, Ru, Rh and Ir by HRCS-GFAAS

改变连续光源原子吸收光谱仪 CCD 检测器有效像素点可以改变被测元素的灵敏度、信噪比和稳定性;因此改变被测元素 CCD 检测器有效像素点来比较 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 校准曲线参数,经过优化,实验选择 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的有效像素点为 5、7、5、7 和 7。

### 2.2.3 背景校正方法

本实验使用的连续光源原子吸收光谱采用的是积分结构校正(iterative baseline correction, IBC)扣背景,这种背景校正特点是先同时获得所需的全部信号,然后再利用待分析元素原子吸收谱线轮廓上两个不同位置的对应吸光度的差值完成的,具有实时双光束校正的优点。

## 2.3 光谱干扰

待测溶液中除了目标分析物 Pt、Pd、Ru、Rh 和

Ir 以外,还含有 S、N、H、O、Cl 和 C 以及微量的 Os、Fe、Ni 等,这些共存元素可能对待测元素的谱线产生干扰。研究连续光源原子吸收光谱中 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 所选谱线的 3-D 光谱图(图 4)可知:由于连续光源原子吸收光谱仪的高分辨分光系统,Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的原子吸收谱线与干扰谱线完全分离,故共存元素不会对 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的测定谱线产生干扰。

## 2.4 校准曲线、特征浓度与精密度

以 20%王水(V/V)为稀释液,以 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 混合标准溶液(50 ng/mL)为储备液,用石墨炉自动进样器智能稀释进样,以元素质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制校准曲线,校准曲线质量浓度依次为 0、0.05、0.10、1.00、5.00 和 50.00 ng/mL,最终校准曲线方程、决定系数( $R^2$ )以及特征浓度见

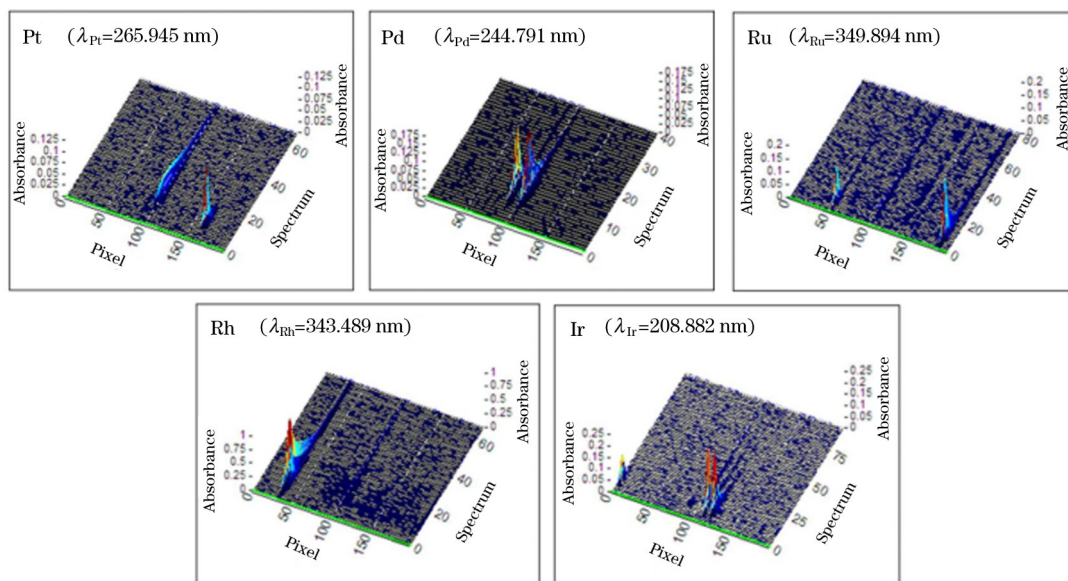


图 4 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的连续光源石墨炉原子吸收光谱法 3-D 光谱图

Fig. 4 3-D spectrogram of Pt, Pd, Ru, Rh and Ir by HRCS-GFAAS

表 4。按实验方法平行 5 次测定实际铬铁矿样品中 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的含量,各元素结果的相对标准偏差(RSD)见表 5。

### 3 样品分析

按优化后的实验方法与仪器参数,测定了铬铁

表 4 钨镍试金-高分辨率石墨炉原子吸收光谱法分析性能

Table 4 Analytical performance data by nickel sulfide fire assay HRCS-GFAAS

元素 Element	线性范围 Linear range/ (ng/mL)	校准曲线方程 Calibration curve equation	$R^2$	特征浓度 Characteristic concentration/(ng/mL)
Pt	0.05~50	$y=0.000\ 000\ 7x^2+0.001\ 375x+0.000\ 268$	0.9994	1.56
Pd	0.05~50	$y=-0.000\ 064x^2+0.009\ 568x+0.001\ 346$	0.9998	1.98
Ru	0.05~50	$y=-0.000\ 018x^2+0.002\ 385x+0.000\ 462$	0.9994	0.45
Rh	0.05~50	$y=-0.000\ 036x^2+0.007\ 136x+0.002\ 457$	0.9996	1.27
Ir	0.05~50	$y=0.000\ 0019x^2+0.001\ 478x+0.003\ 355$	0.9998	3.06

表 5 钨镍试金-高分辨率石墨炉原子吸收光谱法测定铬铁矿原矿中铂族元素的精密度结果

Table 5 Precision test results of platinum group element in chromite raw ore by HRCS-GFAAS with nickel sulfide fire assay

元素 Element	测定值 Found/(ng/g)	平均值 Average/(ng/g)	标准偏差 SD/(ng/g)	RSD (n=5)/%
Pt	188.4, 196.5, 181.9, 175.5, 201.3	188.7	9.4	5.0
Pd	155.1, 154.3, 169.6, 176.2, 147.5	160.5	10.6	6.6
Ru	28.3, 30.5, 26.2, 24.2, 31.1	28.1	2.6	9.2
Rh	10.7, 7.8, 8.9, 9.6, 7.3	8.9	1.2	14
Ir	5.6, 4.9, 5.1, 6.2, 6.6	5.7	0.6	11

矿标准物质 GBW07292、GBW07201 和 GBW07202 中 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的含量,表 6 的测试结果表明,测定值与标准值吻合良好。

### 4 结语

针对难融铬铁矿样品,选择  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和 CaO 预烧

结再进行钨镍试金富集铂族元素的方式,完全分解了铬铁矿,提高了 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的测试准确度。通过单因素实验,优化了石墨炉升温程序、读数时间和 CCD 检测器的有效像素点。所建立的方法适用于铬铁矿中铂族元素 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir 的分析测试。

表6 铈镍试金-高分辨率石墨炉原子吸收光谱法测定铬铁矿标准物质的分析结果( $n=5$ )

Table 6 Analytical results of chromite certified reference materials by HRCS-GFAAS with nickel sulfide fire assay

样品 Sample	项目 Item	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir
GBW07292	测定值	22±3	10.5±1.7	505±82	11±1	141±12
	标准值	20±4	11.3±1.5	527±91	10±2	136±10
GBW07201	测定值	11±0.9	7.4±1.2	296±8	13±0.9	92±4.6
	标准值	10±1	7±1	305±6	12±1	90±6
GBW07202	测定值	21±0.6	1.8±0.8	186±7	18±1.1	341±13
	标准值	19±1	2±1	193±6	17±1	333±16

## 参考文献:

- [1] 刘嘉,蔡鹏捷.基性-超基性岩铜镍矿与铬铁矿含矿性判别研究[J].地质找矿论丛,2019(4):499-509.  
LIU Jia, CAI Peng-jie. Discrimination of specific attribute of Cu-Ni ore or Cr ore to basic-ultrabasic rocks[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2019(4):499-509.
- [2] 田亚洲,杨经绥,杨华燊,等.新疆萨尔托海铬铁矿中铂族矿物及硫化物特征[J].地质学报,2019(10):2639-2655.  
TIAN Ya-zhou, YANG Jing-sui, YANG Hua-shen. The characteristics of PGM and BMS in Sartohay chromites, Xinjiang[J]. Acta Geologica Sinica, 2019(10):2639-2655.
- [3] 李艳军,张剑廷.我国铬铁矿资源现状及可持续供应建议[J].金属矿山,2011(10):27-30.  
LI Yan-jun, ZHANG Jian-ting. Current situation of chromite ore in China and recommendation on its sustainable supply[J]. Metal Mine, 2011(10):27-30.
- [4] 朱永峰.豆荚状铬铁矿以及其中铂族元素矿物的成因问题—进展与展望[J].矿床地质,2017(4):775-794.  
ZHU Yong-feng. Study on podiform chromitite and related platinum group mineral (PGM): Progress and prospecting[J]. Mineral Deposits, 2017(4):775-794.
- [5] 连东洋,杨经绥,熊发挥,等.雅鲁藏布江缝合带西段达机翁地幔橄榄岩及铬铁矿的铂族元素特征[J].中国地质,2015,42(2):525-546.  
LIAN Dong-yang, YANG Jing-sui, XIONG Fa-hui, et al. Platinum-group element characteristics of peridotite and podiform chromitite from Dajiweng ophiolite of the western segment of Yarlung-Zangbo suture zone, Tibet[J]. Geology in China, 2015, 42(2):525-546.
- [6] 周二斌.豆荚状铬铁矿床的研究现状及进展[J].岩石矿物学杂志,2011,30(3):530-542.  
ZHOU Er-bin. Present situation and advances in the study of podiform chromite deposits[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2011, 30(3):530-542.
- [7] 邵坤,范建雄,余滔.沉淀分离-密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定铬铁矿中铂族元素[J].分析实验室,2018(9):1049-1052.  
SHAO Kun, FAN Jian-xiong, YU Tao. Determination of platinum group elements in chromite by inductively coupled plasma-mass spectrometry with precipitation treatment and closed-digestion[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018(9):1049-1052.
- [8] Cohen A S, Waters F G. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionization mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 332(2-3):269-275.
- [9] Meisel T, Fellner N, Moser J. A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(7):720-726.
- [10] Oguri K, Shimoda G, Tatsumi Y. Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chemical Geology, 1999, 157:189-197.
- [11] 李志伟,郝胜涛,孙自军,等.锡试金-电感耦合等离子体质谱法测定铬铁矿石中铂族元素[J].冶金分析,2014,34(3):7-12.  
LI Zhi-wei, HAO Sheng-tao, SUN Zi-jun, et al. Determination of platinum group element in chromite by inductively coupled plasma mass spectrometry with tin fire assay[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3):7-12.
- [12] Reddi G S, Rao C R M, Rao T A S, et al. Nickel sulphide fire assay-ICPMS method for the determination of platinum-group elements: a detailed study on the recovery and losses at different stages[J]. Fresen. J. Anal. Chem., 1994, 348(5-6):350-352.
- [13] Sun Y L, Guan X Y, Du A D. Determination of platinum group elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with nickel sulphide fire assay and tellurium coprecipitation [J]. Spectrochimica Acta

Part B; *Atomic Spectroscopy*, 1998, 53(10): 1463-1467.

*Analytical Letters*, 2019, 52(11): 1699-1710.

[14] Ni W S, Mao X J, Zhang H L. Determination of ultra-trace platinum, palladium, ruthenium, rhodium and iridium in rocks and minerals by inductively coupled-plasma mass spectrometry following nickel sulfide fire assay preconcentration and open mixed acid digestion[J].

[15] Ni W S, Zhang H L, Mao X J, et al. Determination of ultra-trace osmium and ruthenium in geological samples by ICP-MS combined with nickel sulfide fire assay preconcentration and microwave digestion[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 150: 104187.

## Determination of platinum group elements in chromite by nickel sulfide fire assay-high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry

MAO Xiang-ju<sup>1,2,3,4,5</sup>, XIAO Fang<sup>1,2,3,4,5</sup>, LIU Lu<sup>1,2,3,4,5</sup>, ZHANG Hong-li<sup>1,2,3,4,5</sup>  
SUN Qi-liang<sup>1,2,3,4,5</sup>, NI Wen-shan<sup>\*1,2,3,4,5</sup>

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;  
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;  
3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China; 4. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China;  
5. Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** A new nickel sulfide fire assay enrichment method followed by pre-sintering sample with sodium peroxide and calcium oxide was proposed for the analysis of platinum group elements in refractory chromite sample. The chromite sample could be completely decomposed. Then, 10 mL of aqua regia (1+1) was used to dissolve sulfide precipitates of Pt, Pd, Ru, Rh and Ir as well as filter paper with microwave digestion system according to the optimized heating digestion program. These five elements could be fully dissolved in solution under high-temperature and high-pressure conditions of microwave digestion system, and then determined by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HRCS-GFAAS). The ashing and atomization temperatures, atomization reading time and effective pixels of charge-coupled detector (CCD) for the determination of Pt, Pd, Ru, Rh and Ir were optimized. Under the optimal experimental conditions, the calibration curves were fitted by least square method based on the absorbance and corresponding mass concentration of Pt, Pd, Ru, Rh and Ir. The fitting of curves was good, and the determination coefficients were all higher than 0.9994. The characteristic concentration for Pt, Pd, Ru, Rh and Ir was 1.56, 1.98, 0.45, 1.27 and 3.06 ng/mL, respectively. The proposed method was applied for the analysis of these five platinum group elements in the certified reference materials. The found results were in good agreement with the certified values. The relative standard deviations (RSD,  $n = 5$ ) of analysis results for Pt, Pd, Ru, Rh and Ir in actual chromite samples were between 5.0% and 14%. The proposed method could meet the analysis requirements of trace and ultra-trace Pt, Pd, Ru, Rh and Ir in chromite samples.

**Key words:** chromite; nickel sulfide fire assay; platinum; palladium; ruthenium; rhodium; iridium; microwave digestion; high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HRCS-GFAAS)