

王烨, 于亚辉, 王琳, 等. 地质样品中贵金属元素的预处理方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 15 - 29.
WANG Ye, YU Ya - hui, WANG Lin, et al. Research Progress on Pretreatment Methods for Analysis of Precious Metal Elements in Geological Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 15 - 29. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201905160064】

地质样品中贵金属元素的预处理方法研究进展

王烨, 于亚辉*, 王琳, 张明炜, 黄杰, 吴林海
(河南省岩石矿物测试中心, 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 郑州 450012)

摘要: 本文评述了近年来地质样品中贵金属元素分析预处理技术的研究现状和应用进展, 对样品分解过程中常用的火试金法、碱熔融法、酸分解法以及样品分离富集过程中的吸附法、碲共沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、蒸馏法、生物吸附法等手段进行了归纳总结, 分析了各方法的特点与不足, 展望了技术方法未来发展方向。分解方法中的火试金法经分析工作者不断探索及改进, 已成为分解贵金属的最佳手段, 但其仍存在试剂消耗量大、成本高、流程长等缺点; 碱熔融法虽可分解几乎所有地质样品, 但其处理后的溶液存在大量钠盐, 需经进一步的纯化; 酸分解法主要以高压密闭和卡洛斯管的消解方式为主, 但受到样品性质的制约。而不同分离富集的手段都具有较强的针对性, 如: 吸附法多用于 Au、Pt、Pd 的富集, 蒸馏法仅适用于 Os、Ru 的分析。由于贵金属元素具有颗粒效应强、赋存形式复杂多样以及超痕量等特殊性质, 需要针对样品的类型特点选择相适应的预处理方法。本文提出, 应当在现有的贵金属分解方法基础上, 结合当前新的实验设备及实验条件, 寻求更加高效、快捷的分解技术, 严格控制流程的本底及各个环节的污染问题, 实现多技术、多方法联用, 满足贵金属分析的要求。

关键词: 地质样品; 贵金属元素; 火试金法; 碱熔融法; 酸分解法; 分离富集
要点:

- (1) 评述了地质样品中贵金属元素分析预处理技术的研究现状。
- (2) 揭示了不同分解及富集方法的特点。
- (3) 对未来贵金属分析方法的研究方向提出了展望。

中图分类号: O652. 6 **文献标识码:** A

贵金属包括 Au、Ag、Pt、Pd、Os、Ir、Rh、Ru 八个元素, 其中 Pt、Pd、Os、Ir、Rh、Ru 的性质最为接近, 被称为铂族元素或铂族金属。大多数贵金属元素在地壳中的丰度较低, 在矿床中主要以独立的矿物形式存在, 除 Au、Ag 及部分含 Pt、Pd 的矿石达到 10^{-6} 级别的工业开采品位外, 其余元素的丰度一般只有 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ 。另外, 由于贵金属矿物的比重较大, 在样品中分布不均匀, 尤其是 Au、Pt、Pd 具有较强的可塑性和延展性, 导致贵金属元素在样品中存在严重的颗粒效应。因此, 在分析测试中必须加大样品取样量, 从而使样品具有更好的代表性。另外, 贵

金属元素与铁、钴、镍、铜的地球化学性质相似, 在地质作用中常富集、伴生在一起。并且贵金属元素在常温条件下十分稳定, 不易被空气腐蚀, 也不易与单一酸、碱反应。因此, 在分解贵金属元素的同时, 大量的贱金属元素同时进入待测溶液中, 从而掩盖了微弱的贵金属信号, 导致分析难度加大、结果偏差严重。

随着对各种贵金属矿床的不断深入研究, 准确获得贵金属元素分析数据已成为目前测试工作者的重要任务。而贵金属元素的超痕量性、颗粒效应以及复杂多样的赋存形式, 对贵金属的分析方法及其

收稿日期: 2019 - 05 - 16; 修回日期: 2019 - 09 - 12; 接受日期: 2019 - 10 - 21
基金项目: 河南省财政地质科研项目(豫国土资发[2018]98 号 - 10)
作者简介: 王烨, 教授级高级工程师, 从事地质实验测试研究工作。E - mail: wangyehn@163. com。
通信作者: 于亚辉, 高级工程师, 主要从事电感耦合等离子体质谱及贵金属分析方法研究。E - mail: 68523749@qq. com。

精度要求也越来越高。为了使分析结果更加准确可靠,选择适宜的样品分解、分离富集手段,是保障样品分解完全、有效消除共存离子及基体效应的干扰、增强贵金属元素测试信号、提高信噪比的必要条件。本文系统地评述了地质样品中贵金属元素分析的预处理技术,包括分解方法中的火试金法、碱熔融法、酸分解法,以及分离富集技术中的吸附法、碲共沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、蒸馏法、生物吸附法等,同时对未来的发展趋势提出了展望。

1 样品分解方法

1.1 火试金法

火试金法是将冶金学原理与分析化学结合的方法,它能够熔融分解大量样品,克服粒金效应,将取样误差降低至最小限度。目前,经分析工作者不断探索及改进,火试金法已成为分解贵金属元素的重要手段。通过加入助熔剂、还原剂、捕集剂等多种固体试剂,在高温熔融条件下,使待测的贵金属元素与样品中的基体成分分离,并将贵金属元素定量捕集在试金扣中,达到贵金属元素分离富集的目的。

火试金法主要包括传统的铅试金法、镍钼试金法、锡试金法、铋试金法及锑试金法等,由于这些试金元素对贵金属具有特殊的亲和力,因此,对于地质样品中 Au、Ag、Pt、Pd、Os、Ir、Rh、Ru 的分解分离富集效果相当显著。

1.1.1 铅试金法

铅试金是起步最早的经典火试金法,已形成国家标准分析方法^[1-4],其优点是在 1100℃ 经碳酸钠、硼砂、二氧化硅、淀粉等试金配料熔融还原,以 PbO 捕集形成的铅扣能在灰皿中灰吹,快速分离铅,采用原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等准确分析 Au、Pt、Pd。铅试金法在灰吹阶段产生的 PbO 蒸气,不可避免地会产生环境污染、造成人体危害,这是该方法严重的不足之处。倪文山等^[3]采用留铅保护灰吹的方式将 Pt、Pd 和 Rh、Ir 同时富集在 3mg 左右的合粒中,先后加入硝酸、盐酸将其完全溶解,避免了直接加入王水生成的氯化铅包裹合粒而阻止分解的进行,同时灰吹过程在有醋酸、醋酸钠混合液吸收的通风效果非常好的通风橱中进行,使 PbO 蒸气吸收,有效解决了长期以来铅试金存在的污染问题。但此类方法检出限高于贵金属地壳丰度,且由于 Os、Ru 挥发性较强不能被定量捕集。

1.1.2 镍钼试金法

镍钼试金法是继铅试金之后另一种实用的火试金法,能同时捕集 Au、Pt、Pd、Os、Ru、Rh、Ir。自 1977 年 Willason 和 Savage 首次采用镍钼扣捕集锑铋矿,经国内外试金分析工作者多年的努力及大量的应用和改进,建立了较为完善的镍钼试金富集贵金属元素的方法^[5-20]。其主要原理是利用 S 和 Ni(或 Ni 的化合物,如:碳酸镍、氧化镍、羰基镍等)于 1000℃ 熔融,生成的硫化镍定量捕集除 Ag 以外的所有的贵金属元素。由于硫化镍有足够大的密度($5.3\text{g}/\text{cm}^3$),试金扣容易与熔渣分离,且试金扣经盐酸分解可将基体硫化镍、硫化铁和硫化铜等溶解分离,过滤后的残渣即为贵金属元素和极少量未溶解的贱金属硫化物,残渣经王水溶解后,结合相应的仪器检测技术,可测定除 Ag 以外的所有贵金属元素,方法操作简便。另外,镍钼试金法对不同类型样品的适应性强,从易熔的地质样品、一般矿石到难分解的铬铁矿、角砾云母岩等,仅需调整试金的配料比例,便能较好地完成样品中贵金属元素的分解与分离富集。

Oguri 等^[5]在实验中发现 90% 的贵金属元素富集在镍扣中,仍有 10% 残留在硅酸盐熔渣中,提出了采用二次镍钼火试金重熔的方法,将贵金属元素的回收率提高至 97%,但该方法步骤繁琐,不易掌握。孙亚莉等^[6]通过纯化捕集剂,结合同位素稀释法,将 6 个铂族元素的回收率提高至 94% 以上。Sun 等^[15]将镍扣中引入 Fe 离子,在空气或水中即可将镍扣粉化,缩短分析流程,避免了交叉污染。何红蓼等^[8]采用封闭溶样器溶解贵金属硫化物滤渣并用同位素稀释法测定 Os,不仅简化了分析手续,而且提高了测定的准确度,该方法已形成国家标准方法(GB/T 17418.7—2010)。对于镍钼试金配料产生的空白,高洪涛等^[7]采用螯合树脂 YPA₄对氧化镍进行提纯,纯化后的流程空白值(ng/g)为: Pt < 0.05, Pd < 0.05, Os < 0.01, Ru < 0.05, Rh < 0.05, Ir = 0.002。吕彩芬等^[14]又分别采用螯合树脂 YPA₄、硫脲螯合树脂、罗丹宁纤维、加碲共沉淀等对氧化镍进行了一系列的提纯实验,有效降低了全流程空白值,使贵金属元素的检出限达到 0.002 ~ 0.02 ng/g ,将镍钼试金 ICP-MS 法应用到痕量、超痕量贵金属元素分析中。

另外,由于与黑色岩系有关的俄罗斯干谷超大型 Au-PGEs 等矿床的发现,使得此类非传统贵金属矿床成为研究热点。黑色岩系是指含有机碳及硫化物的暗灰色-黑色硅质岩、碳酸盐岩、泥质岩及其

相应变质岩组合的总称,由于该类样品中含有大量还原性物质(碳、硫化物),且矿物颗粒较细,如按照常规的镍钼试金配方不能形成较好的钼扣,严重影响贵金属的分析结果。赵素利等^[18]调整了镍钼试金配方,通过加入硝酸钾将多余的硫化物氧化,避免了冰铜的产生,溶解镍扣时选择加入 FeCl_3 溶液,有效降低了贵金属元素的损失,将黑色页岩中贵金属元素的回收率提高至 83% ~ 104%。王君玉等^[19]选择了具有还原性的轻质氧化镁 - N 作为覆盖剂,悬浮于熔融体上方,避免了样品随气流而产生的损失,对 Os、Ru 起到了有效保护作用,无需加入 Os 同位素稀释剂。并直接采用漏斗过滤铂族硫化物沉淀,王水溶解,以 Lu 作为内标校正,ICP - MS 测定 6 个铂族元素,回收率达到 85% ~ 110%,解决了黑色岩系样品中铂族元素测试重现性差的问题。

但镍钼试金法也存在明显的不足,主要表现在:①试金扣在流程过程中有损失,部分贵金属元素回收率偏低;②由于所需试剂种类繁多,且称样量大,流程空白不易控制,故每次对样品分析之前,必须先进行空白试验。

1.1.3 锡试金法

锡试金法是近几年关注较多的火试金法。由于锡试金法所用的捕集剂 Sn 粉对环境污染小,符合当今绿色分析化学的发展趋势,从长远来看,该方法在贵金属样品分解方面具有较大的发挥潜力及优势^[21-25]。唐志中等^[21]以锡作捕集剂,通过调整试金配料,将熔矿温度提高到 1100℃,解决了锡试金熔炼困难、不易成扣和扣回收不稳定现象。并且通过增加助熔剂和覆盖剂,改进了熔渣流动性及样品溢出的问题。2014 年李志伟等^[23]又在此基础上根据铬铁矿难分解的特征,将试金配方中加入碱性熔剂氧化钙及中性熔剂氟化钙,降低了熔渣的比重,增加熔渣的流动性,同时以氯化钠作为覆盖剂,浮于熔融体上方自成一相,在隔绝空气的同时防止熔渣在沸腾时溅失,有效保护了 Os、Ru 等元素,以 Lu 为内标,ICP - MS 同时测定 6 个铂族元素。

随着黑色岩系中贵金属元素分析时富集及测定不稳定等问题的出现,王君玉等^[22]、闫红岭等^[24]将锡试金捕集贵金属的方法应用于黑色岩系样品分析中。以碳酸钠、碳酸钾、硼砂、二氧化硅、面粉、锡粉、硝酸钾(质量比为 5:4:5:2:2:2:2)为熔剂,将轻质氧化镁 - 碳化硅作为覆盖剂,不仅避免了颗粒较细黑色岩中的 C、S、有机质因氧化产生气流而造成的贵金属损失。同时,利用碳化硅高温时产生的

碳离子、硅离子与炉内氧结合,而产生还原气氛的性质,有效防止了 Os、Ru 被氧化的挥发损失。并将锡扣经机械压扁,用盐酸微沸分解,0.1g 锡粉还原,加砷共沉淀使贵金属元素凝聚,过滤后用王水溶解残渣,有效解决了黑色岩中贵金属元素测定不稳定问题,并实现了 Au、Ag、Pt、Pd、Os、Ir、Rh、Ru 八个贵金属元素同时捕集测定的目标,各元素的方法检出限(ng/g)分别为:Ag 27.8, Au、Pd 0.11, Pt 0.10, Rh、Ru、Ir、Os 0.02。

锡试金法实现了 8 个贵金属元素的同时定量富集,但较长的分解富集过程制约了该方法的推广,今后需在缩短分析流程上进行重点研究。

1.1.4 铋试金法

铋试金法可以定量捕集所有贵金属元素,且铋扣能在灰皿上灰吹,使贵金属与铋简便快速地实现分离^[26-28]。铋试金的捕集剂一般采用氧化铋,与传统的铅试金相比,氧化铋的生成热要小于 Cd、Ni、Sb、As、Pb 的氧化物,因此,氧化铋要比氧化铅更容易被还原成金属。而且,Pb、Cu、Ni 氧化物的碱性强于氧化铋,在与二氧化硅造渣时要先于氧化铋生成硅酸盐渣,从而使形成的铋扣杂质少,有效减小了测定干扰。同时,氧化铋的毒性小,更符合当今绿色环保分析化学的要求,在 Au、Pt、Pd 的分析中将会取代国家标准方法(铅试金法)。

近几年,随着对铋试金法的关注,李可及等^[27]对传统灰吹流程进行了改进,在铋扣灰吹至直径 5mm 左右时,将其转移至盛有 20g 铋粉的瓷坩埚盖中进行二次灰吹,使 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 富集于 1mm 的试金合粒中,并采用微波消解仪将其分解。该方法将铋试金的除杂造渣与铋试金在灰吹时对贵金属的保护作用相结合,得到了较好的回收率。虽然铋试金降低了对环境的危害,极大缩短了分析流程,但 Os 在灰吹过程中被氧化成 OsO_4 而挥发损失,未被定量捕集。可以考虑在铋试金的同时加入 Os 同位素稀释剂,来考察铋对 Os 的捕集效果。但在 Os 的定量回收方面依然存在欠缺。

1.1.5 锑试金法

锑试金捕集贵金属的能力较强,且锑扣能灰吹,灰吹时包括 Os 在内的所有贵金属元素几乎不损失^[29-30]。但由于氧化锑的形成热较大,在熔炼时,Cu、Ni、Co、Pb、Bi 等贱金属也同时被捕集到锑扣中,杂质分离较为困难,而造成严重的测定干扰。因此,锑试金法适用于某些组成比较简单的样品,如铂族金属单矿物,以及预先经化学处理除去贱金属的富

集渣中贵金属的测定。李可及等^[29]对铈试金进行了探索,并在试金配料中引入特效熔剂六偏磷酸钠,将铈试金应用到难熔的铬铁矿中,铈扣灰吹有效地保留了Pt、Pd、Os、Ir、Rh、Ru六种贵金属元素。但值得注意的是,铈粉存在ng/g级别的Pt(2.5)、Pd(5)、Rh(5)的空白问题,使用前需进一步提纯。

综上所述,火试金法能够捕集所有贵金属元素,且具有取样量大的优势,这是其他分解方法所不能比拟的。评判某种火试金方法的优劣,可从Bugbee提出的试金熔渣应当具备的条件中获得,也是试金工作者寻求最佳分析配方时需遵循的准则:①应具有试金炉能达到的较低生成温度,接近生成温度时应该是糊状的,阻止已被还原的捕集剂金属粒下降,直至贵金属元素从机械的或化学的结合状态中释放出来,并与捕集剂金属生成合金扣为止;②加热温度应高于熔渣的熔点之上,且熔渣是稀薄而易于流动的,使合金扣易于沉降;③应对贵金属具有极小的溶解度,并使试剂将矿石完全分解,且对坩埚的腐蚀力较小;④比重较轻,能与试金扣较好地分离;⑤熔渣应当包含有矿石中的全部杂质,而且是均质的,均质的熔渣证明矿石完全分解。

但火试金法存在如下几个问题:①试剂用量大,成本相对较高;②必须严格控制试剂本底及过程空白,才能有效降低方法的检出限;③高温操作,劳动强度大;④流程较长,需要有经验的工作人员操作。

1.2 碱熔融法

采用过氧化钠或过氧化钠、氢氧化钠的混合物作为熔剂,一般加入样品量5~8倍左右的熔剂于刚玉坩埚中,700℃高温熔融,热水提取,盐酸酸化后富集测定,可有效分解几乎所有地质样品^[31-38]。2001年Sun等^[32]采用碱熔与同位素稀释相结合的方法测定了样品中Os的含量。王琳等^[35-36]在碱熔-蒸馏法基础上,通过研制新型氧化剂及钨钼稀释剂,将Os、Ru的检出限降至0.02ng/g,并将该方法成功应用于地球化学填图样品分析中。漆亮等^[31]以过氧化钠熔融样品,加铈共沉淀后富集,用同位素稀释-ICP-MS法测定Pt、Pd、Ir、Ru,内标法测定Au、Rh,使方法回收率达90%以上。2015年李志伟等^[38]采用过氧化钠和氢氧化钠混合熔剂熔融,ICP-MS分析了硫铁矿单矿物中8个贵金属元素,方法检出限为0.005~0.1ng/g。

但由于受取样量的限制,很难避免Au、Pt、Pd的颗粒效应,而使样品缺乏代表性,导致方法重现性差。因此,该方法仅适用于无颗粒效应及样品极具

代表性的特殊贵金属物料分析。另外,经碱熔融后的样品溶液中含有大量的钠盐,需采用某些富集手段进一步纯化,例如铈共沉淀、溶剂萃取、离子交换等,以达到分离富集的目的。

1.3 酸分解法

酸分解法与火试金方法相比,具有空白值低、操作简便、成本低廉、不需要特殊设备等特点,是目前溶解贵金属元素较为常用的方法^[39-62]。常用的消解试剂主要有:氢氟酸、硝酸、盐酸、高氯酸、过氧化氢、溴化氢、硫酸、磷酸等。根据消解方式的不同,大致可将其分为:常压消解法、高压密闭消解法、卡洛斯管法及微波消解法。

王水、盐酸-过氧化氢常压消解法测定Au、Pt、Pd是报道最多的方法^[39-40,47,50,53-54],其中王水溶解样品中的Au在地球化学勘查中发挥了重要作用。2004年Niemela等^[41]采用微波消解法分解粉尘和植物样品中的Pt和Rh,得到较好的回收率。刘军等^[58]、张金矿等^[59]采用大体积高压密闭罐分别以盐酸-过氧化氢-氯酸钾和王水为消解体系,ICP-MS测定了Au、Ag、Pt、Pd、Rh和Ir,检出限(ng/g)分别为: Au 0.097, Ag 0.082, Pt 0.14, Pd 0.17, Rh 0.014, Ir 0.012,降低了试剂用量,减少了对环境的危害。邵坤等^[60]使用体积比为1:2的硫磷混合酸,高压密闭溶解,以硫酸肼为还原剂,实现了硫脲对包括Os在内的全部铂族元素的沉淀富集,ICP-MS测定6个元素的相对标准偏差(RSD, $n=6$) 在2.7%~8.4%之间。Qi等^[45-46]将卡洛斯管应用于6个铂族元素和Re的分析,并将其置于高压釜中,避免了高温高压下发生爆炸的危险,在采用氢氟酸溶解硅酸盐残渣相时发现其中依然存在4%~15%的铂族元素,经回收合并后结果较为满意。

多年来,酸分解法在贵金属分析中发挥着举足轻重的作用,但对于某些难分解的铬铁矿、钨铼矿等贵金属试样,必须与碱熔融法等方法联合使用,才能对贵金属元素的全量分析提供可靠保障。

1.4 其他分解方法

贵金属元素的分解还包括高温氯化法、封管氯化法、氟化法等分解方法^[63-66]。

高温氯化法是在高温条件下,通入氯气与难分解的贵金属样品反应,生成相应的氯化物已达到分解样品的目的。该方法的特点是分解能力强,但引入的大量氯化钠,对ICP-OES、AAS等仪器的测定不利。

封管氯化法用于贵金属Rh、Ir块(或粉)和

Pt - Ir、Pt - Ru - Ir、Pt - Pd - Rh 等合金类样品的分解,该方法的缺点是过程繁琐且危险,不易操作。

氟化法是采用三氟化溴和复合氟化物 KBrF_4 作为消解剂,可高效消解含碳地质样品(如:黑色页岩)。但三氟化溴较难制得,且存在较大安全问题,未被普遍采用。

2 样品分离富集方法

在贵金属分析中,经酸、碱处理为溶液的样品,需要结合相适应的手段,主要包括吸附法、碲共沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、蒸馏法、生物吸附法等,使贵金属元素与贱金属以及复杂的基体分离,结合相应的检测手段,实现地质样品中痕量、超痕量贵金属元素的准确测定。

2.1 吸附法

吸附分离法是指利用某种特定吸附剂对分子或离子进行分离的方法,分离富集贵金属元素常用的方法包括:活性炭吸附^[50,67-69]、巯基棉吸附^[55]、泡塑吸附等^[70-75]。

活性炭吸附是富集 Au、Pt、Pd 的重要手段,吸附机理普遍分为物理吸附和化学吸附。物理吸附主要来自于范德华力;化学吸附是由于活性炭在酸性介质中吸附氢离子而带正电荷,从而吸附贵金属络阴离子。刘先国等^[68]在活性炭吸附过程中加入 0.6mL 20% 的氯化亚锡,采用动静态相结合的吸附方式对化探样品中的 Au、Pt、Pd 进行富集,回收率均达到 90% 以上。

王烨等^[55]选择盐酸 - 氯化钠 - 氟化氢铵 - 氯酸钾体系常温常压密闭分解样品,采用巯基棉分别富集铂和钯,灰化处理后以三氯甲烷 - 石油醚为萃取剂,以 DDO 为显色剂萃取比色测定 Pt、Pd 的含量,巯基棉吸附 Pd 的回收率可达 98%,加入氯化亚锡 - 水合肼(还原剂)后,吸附 Pt 的回收率提高至 99%。

泡塑吸附贵金属的效能取决于泡塑及贵金属络离子的性质、类型和络离子在溶液中的形成环境、吸附方式、扩散速度等因素。目前,泡塑主要用于 Au 的吸附分离,由于泡塑吸附 Au 后易被硫脲解脱,现已成为测定岩石矿物中 Au 的重要手段。刘向磊等^[71]在 2015 年选择王水(50%)在沸水浴中密闭消解样品,采用负载二苯硫脲聚氨酯泡塑同时分离富集痕量 Au 和 Ag,检出限(ng/g)分别为 Au 0.02、Ag 0.007。

2.2 碲共沉淀法

共沉淀法基于在主量沉淀物表面上借剩余电荷

的静电力对溶液中异性离子的吸附,从而产生的包藏沉淀和吸附沉淀。地球化学样品经消解后,在溶液中加入碲共沉淀剂及还原剂氯化亚锡,贵金属被还原并同沉淀剂一起沉淀,从而与基体元素分离。由于该方法可以富集除 Ag、Os 以外的所有贵金属元素,因而被广泛应用^[5,13,15,34,76-81]。漆亮等^[76]以过氧化钠熔融分解铬铁矿国家标准物质(DZCr₁和 DZCr₂),过滤除去 Cr 和 SiO₂,向溶液中加入 1g/L 的碲溶液及 1mol/L 氯化亚锡溶液,加热至沸使沉淀凝聚,以王水溶解沉淀,采用 ICP - MS 测定结果与认定值吻合。Gomez 等^[77]在微波消解的条件下,以王水 - 氢氟酸体系分解空气和道路粉尘中的 Pd、Pt、Rh,采用碲共沉淀法分离了 95% 以上的基体干扰元素。

采用碲共沉淀富集贵金属,若样品中 Fe 的浓度过高,在加入还原剂氯化亚锡时,Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺,但在加热过程中,大量 Fe²⁺ 的存在将氧化 Te 沉淀,使碲沉淀无法顺利进行,导致贵金属回收率偏低。Qi 等^[79]以氢氟酸、硝酸密闭分解样品,Fe 与 NO₃⁻ 结合成 Fe 的硝酸盐沉淀而被除去,有效分解了含有难熔矿物的超镁铁质岩石。

2.3 离子交换法

利用离子交换树脂与溶液中的离子发生交换反应而使待测离子分离的方法称为离子交换法。根据活性基团作用方式的不同,将离子交换树脂分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂^[82-91]。

采用阳离子交换树脂可将大部分基体和贱金属元素保留在交换柱上,而贵金属元素则以氯阴离子形式留存于溶液中。但阳离子交换树脂的吸附能力有限,且不能吸附对贵金属有严重干扰的 Zr 和 Hf 两种元素。李杰等^[87]以阳离子树脂 AG50W × 8 将 Pt、Pd、Ir、Ru 与主要的基体阳离子分离,再利用“钼试剂”螯合树脂将 Zr、Hf、W、Mo 等干扰离子除去,使低含量贵金属元素的测定结果更加准确。

阴离子交换树脂在贵金属元素分离富集方面的应用更加广泛。王琳等^[50]采用盐酸 - 过氧化氢分解样品,在 10% 盐酸介质中,以 LSC - 400 巯基树脂和活性炭为混合吸附剂,采用动态吸附方式富集 Au、Pt、Pd,回收率大于 96.4%,检出限(ng/g)分别为: Au 0.12, Pt 0.06, Pd 0.08。胡德新等^[88]采用 D₂₉₀ 强碱性阴离子交换树脂 - 活性炭混合吸附剂,成功富集了铜精矿中的 Pt 和 Pd。

另外,用于分离贵金属元素的流动注射法(FIA)是将离子交换与仪器检测手段相结合的一种

在线分离技术^[91-93],该方法具有自动化程度高、快速、高效、操作简便、试剂用量少等优点。例如,李中玺等^[91]采用流动注射在线分离富集与无火焰原子吸收光谱联用的技术,分析地球化学样品中的 Au、Pt、Pd。Dimitrova 等^[92]用离子对吸附与电热原子吸收光谱技术相结合,实现了 Pd 的在线预富集。周方钦等^[93]以 GDX501-TBP 萃取树脂为微型分离柱固定相,采用流动注射与原子吸收光谱联用技术分析 Pt 元素。

2.4 溶剂萃取法

贵金属的氯配阴离子是软酸与硬碱形成的配合物,配合物中的 Cl 易被其他配位基团或软碱离子所取代,形成新的配合物,为贵金属的溶剂萃取分离奠定了理论基础。根据与贵金属起反应作用的基团来划分,萃取剂可分为含氧萃取剂、含硫萃取剂、含磷(膦)萃取剂及含氮萃取剂^[94-100]。Pearson 等^[94]应择同位素稀释和液液萃取技术,分离铬铁矿中的贵金属元素,并采用 ICP-MS 测定,方法检出限(pg/g)分别为:Os、Ir 3, Ru、Pd 5, Pt 15。李华昌等^[95]将溶剂萃取的高选择性与离子交换的高效性相结合,对萃淋树脂在贵金属元素分离提取中的应用进行了评述。周西林等^[96]以王水溶解样品,乙酸乙酯萃取 Au,采用配备有机进样系统的 ICP-OES 进行分析,Au 的检出限为 0.02mg/L,可用于含金量在 0.25~38.0 μ g/g 之间的样品的批量检测。但在萃取贵金属元素的同时,应当注意交叉污染的问题。随着萃取技术的不断进步与发展,固相萃取^[97]、超临界流体萃取^[98]等技术将会越来越多地应用于贵金属分析领域。

2.5 蒸馏法

蒸馏法主要应用于贵金属元素中的 Os、Ru,利用 Os、Ru 的四氧化物沸点较低、易挥发的特性,通过氧化、蒸馏,将 Os、Ru 从复杂的基体成分中分离出来,再通过吸收剂将 OsO₄、RuO₄捕集在吸收液中,得到纯净、单一的待测溶液。来新泽等^[37]研制的 Os、Ru 混合氧化剂重铬酸钾-溴酸钠和 Os 稀释剂三氧化二砷-硫酸,有效降低了全流程空白,提高了 Os、Ru 催化 As³⁺-Ce⁴⁺体系的灵敏度。Qi 等^[45]先用卡洛斯管对样品进行消解,再以蒸馏法分离纯化 Os,回收率大于 90%。

2.6 生物吸附法

生物吸附法被认为是一项具有广阔发展前景的贵金属分离技术,所用生物吸附剂主要包括:细菌、酵母、多糖物质(如:纤维素和壳聚糖)等,其原材料

丰富、运行成本低且绿色环保,备受分析工作者的青睐^[101-112]。Creamer 等^[107]培养出一种微生物——脱硫弧菌,它能在大量 Cu(II)存在的介质中有效地吸附 Au 和 Pd。谭玲等^[110]选取普罗威斯登菌(*Providencia vermicola*)作为吸附菌种,依靠细胞壁表面活性基团的络合作用,对 Pd(II)的吸附特性进行了研究,结果表明:pH 和离子强度对普罗威斯登菌吸附 Pd(II)的影响较大,且菌体对 Pd(II)的吸附主要依赖于细胞壁活性基团的络合作用,而与菌体本身的活性无关。易庆平等^[112]利用植物单宁(植物多酚)具有独特多元酚羟基结构的特性,阐明了植物单宁及其衍生物材料吸附贵金属的机理和条件。针对生物吸附法的选择性强、来源丰富、绿色环保等优势,应加大对生物吸附机理的研究,扩大在贵金属分离方面的应用。

3 存在问题和发展方向

在地质样品贵金属元素分析的预处理方法中,不同的分解方法和分离富集手段各有其优缺点。在实际贵金属样品分析应用中,应针对贵金属样品的性质特点,采用最优、最适合的分解及分离富集方法,并与相应的仪器设备结合,选择最佳的测试条件,以适应当今各类贵金属样品分析的需求。

但由于一些贵金属预处理方法建立时间较早,限于当时的检测条件及环境,不能满足较低含量样品的精准分析;另外,针对 Os、Ir、Rh、Ru 的分离富集研究相对较少;现有的贵金属标准物质种类不足,含量范围不能涵盖所有地质样品的分析需求,因此,未来的贵金属分析测试预处理方法应注重以下几个方面的发展。

(1)在现有的贵金属分解方法基础上,结合当前新的实验设备及实验条件,建立更加高效、快捷的分解方法,严格控制流程的本底及各个环节的污染问题,实现多技术、多方法联用,满足贵金属分析的要求。

(2)现有的贵金属分离富集方法大都是针对 Au、Ag、Pt、Pd 等元素,而对于 Os、Ir、Rh、Ru 研究较少,应不断完善和拓展现有的贵金属元素分离富集方法,发展新型富集技术,加强生物吸附剂等节能型富集材料的应用和产业化研究。

(3)加强贵金属元素标准物质的研制。标准物质是衡量一种新的预处理技术能否达到分析要求的灵敏度、检出限的重要手段。我国现有的贵金属元素标准物质种类相对较少,主要为土壤、水系沉积

物、铂钯矿石、铬铁矿等,含量范围未能有效衔接,不能充分满足地质分析测试的需求,应加大研究力度。

4 参考文献

- [1] Farago M E, Kavanagh P, Blanks R, et al. Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354: 660 – 663.
- [2] 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 Z H, Zhang Z R, Mao Y, et al. An exploration of lead fire assay – AES determination of PGE in geological samples[J]. *Precious Metals*, 2004, 25(3): 45 – 48.
- [3] 倪文山, 孟亚兰, 姚明星, 等. 铅试金富集 – 塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定矿石样品中的铂钯铑[J]. *冶金分析*, 2010, 30(3): 23 – 26.
- Ni W S, Meng Y L, Yao M X, et al. Determination of platinum, palladium, rhodium and iridium in ore samples by lead assay – Pieter Zeeman graphite furnace atomic absorption spectroscopy [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(3): 23 – 26.
- [4] 史博洋, 王皓莹, 谢大伟. 火试金富集 – 电感耦合等离子体发射光谱(ICP – OES)法测定分银渣中的铂、钯[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(1): 53 – 56.
- Shi B Y, Wang H Y, Xie D W. Determination of platinum and palladium content in sub – silver by ICP – OES with fire assay preconcentration [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(1): 53 – 56.
- [5] 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.
- [6] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铈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 Y L, Guan X Y, Du A D. 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] 高洪涛, 屈文俊, 杜安道, 等. 低空白铈试金预富集中子活化分析测定地球化学标准物质中的铂族元素[J]. *分析化学*, 1999, 27(5): 566 – 569.
- Gao H T, Qu W J, Du A D, et al. Low blank nickel sulfid fire assay preconcentration of platinum group elements in geochemical standard samples for neutron activation analysis [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 27(5): 566 – 569.
- [8] 何红蓼, 吕彩芬, 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 I. 分析流程的简化[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(3): 191 – 194.
- He H L, Lü C F, Zhou Z R, et al. Determination of the platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulphide fire assay – ICP – MS. I. Simplification of the analytical procedure [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 20(3): 191 – 194.
- [9] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 火试金预浓集结合中子活化和电感耦合等离子体质谱法测定铂族元素[J]. *分析化学*, 2001, 29(5): 534 – 537.
- Li C S, Chai Z F, Mao X Y, et al. Determination of platinum group elements by neutron activation analysis and inductively coupled plasma – mass spectrometry combined with fire assay preconcentration [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 29(5): 534 – 537.
- [10] Sun Y L, Zhou M F, Sun M. Routine Os analysis by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry: OsO₄ in water solution gives high sensitivity [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16: 345 – 349.
- [11] 孙亚莉, 孙敏, 巩爱华. 小铈试金铂族元素富集方法[J]. *分析化学*, 2000, 28(8): 1010 – 1012.
- Sun Y L, Sun M, Gong A H. Pre – concentration of platinum group elements with about 2.5g nickel sulfide button [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 28(8): 1010 – 1012.
- [12] 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 the different types of geological samples [J]. *Talanta*, 2002, 58(3): 595 – 603.
- [13] 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.
- [14] 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 C F, He H L, Zhou Z R, et al. Determination of the platinum group elements and gold in geochemical

- exploration samples by nickel sulphide fire assay – ICP – MS. II. Reduction of reagent blank [J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21 (1): 7 – 11.
- [15] Sun Y L, Sun M. Nickel sulfide fire assay improved for preconcentration of platinum group elements in geological samples: A practical means of ultra – trace analysis combined with inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Analyst, 2005, 130: 664 – 669.
- [16] 石贵勇, 孙晓明, 屈文俊, 等. 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.
- Shi G Y, Sun X M, Qu W J, et al. Determination of the platinum group elements in cobalt – rich crusts from the West Pacific Ocean by nickel sulfide fire assay – ICPMS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26 (2): 113 – 116.
- [17] 赵伟, 王烨, 徐靖, 等. 黑色页岩样品中痕量级铂族元素地球化学成分标准物质研制 [J]. 岩矿测试, 2010, 29 (4): 419 – 424.
- Zhao W, Wang Y, Xu J, et al. Preparation of geochemical standard reference black shale samples for trace platinum group element analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29 (4): 419 – 424.
- [18] 赵素利, 张欣, 温宏利, 等. 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 [J]. 岩矿测试, 2011, 30 (6): 723 – 726.
- 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 – 726.
- [19] 王君玉, 毋喆, 胡家贞, 等. 黑色岩系样品中铂族元素的分析方法 [J]. 黄金, 2011, 32 (7): 62 – 64.
- Wang J Y, Wu Z, Hu J Z, et al. Analysis method of platinum group elements in black rock samples [J]. Gold, 2011, 32 (7): 62 – 64.
- [20] Savard D, Barnes S J, Meisel T. Comparison between nickel – sulfur fire assay Te co – precipitation and isotope dilution with high – pressure asher acid digestion for the determination of platinum – group elements, rhenium and gold [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2010, 34 (3): 281 – 291.
- [21] 唐志中, 王君玉, 孙红林, 等. 锡试金分离富集 – ICP – MS 法同时测定地质样品中的金铂钯 [J]. 贵金属, 2013, 34 (2): 51 – 60.
- 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 – 60.
- [22] 王君玉, 孙自军, 袁润蕾, 等. 锡试金富集 – 电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素 [J]. 理化检验 (化学分册), 2013, 49 (8): 972 – 978.
- Wang J Y, Sun Z J, Yuan R L, et al. ICP – MS determination of platinum metals in black shale enriched by tin fire assay [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49 (8): 972 – 978.
- [23] 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 Z W, Hao S T, Sun Z J, et al. Determination of platinum group elements in chromite by inductively coupled plasma mass spectrometry with tin fire assay [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34 (3): 7 – 12.
- [24] 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.
- [25] 连文莉, 来新泽, 刘军, 等. 黑色岩型铂族矿物中铂钯金相态 ICP – MS 分析方法研究 [J]. 岩矿测试, 2017, 36 (2): 107 – 116.
- Lian W L, Lai X Z, Liu J, et al. Phase analysis of Pt, Pd and Au in black rock – type platinum group element minerals by ICP – MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36 (2): 107 – 116.
- [25] 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 – 23.
- Li K J, Zhao C H, Fan J X. Determination of trace gold, platinum and palladium in lean – platinum ore by bismuth fire assaying – inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33 (8): 19 – 23.
- [27] 李可及, 刘淑君, 邵坤. 铋试金测定硫化铜镍矿中钨铋钼铂 [J]. 分析化学, 2014, 42 (6): 909 – 912.
- Li K J, Liu S J, Shao K. Determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium and platinum in copper – nickel sulfide ores by bismuth – antimony fire – assay [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42 (6): 909 – 912.
- [28] 夏兵伟. 铋试金法测定高铋物料中的银 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5 (1): 49 – 52.
- Xia B W. Determination of silver in high bismuth slag by bismuth fire assaying method [J]. Chinese Journal of

- Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(1): 49–52.
- [29] 李可及, 赵朝辉. 铈试金-电感耦合等离子质谱法测定铬铁矿中铂族元素[J]. 分析试验室, 2018, 37(4): 428–431.
- Li K J, Zhao C H. Determination of platinum group elements in chromitite ores by inductively coupled plasma mass spectrometry after antimony fire assay[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(4): 428–431.
- [30] 邵坤, 范建雄, 杨常艳. 铈试金-电感耦合等离子体质谱法测定钽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.
- [31] 漆亮, 胡静. 等离子体质谱法快速测定地质样品中的痕量铂族元素和金[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 267–270.
- Qi L, Hu J. Fast determination of platinum group elements and gold in geological samples by ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 1999, 18(4): 267–270.
- [32] Sun Y L, Zhou M F, Sun M. Routine Os analysis by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry; OsO₄ in water solution gives high sensitivity[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16: 345–349.
- [33] 靳新娣, 朱和平. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的铂、钯、钌、铑、铱和金[J]. 分析化学, 2001, 29(6): 653–656.
- Jin X D, Zhu H P. Determination of Pt, Pd, Ru, Rh, Ir and Au in geological samples by double focusing high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29(6): 653–656.
- [34] Qi L, Gregoire D C, Zhou M F, et al. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te co-precipitation[J]. Geochemical Journal, 2003, 37(5): 557–565.
- [35] 王琳. 炭质页岩及矿化质页岩中钨的测定[J]. 黄金, 2004, 25(6): 50–52.
- Wang L. Determination of osmium and ruthenium in carbonaceous shale and mineralized carbonaceous shale[J]. Gold, 2004, 25(6): 50–52.
- [36] 王琳, 来新泽, 吴建政, 等. 地球化学勘探样品中超痕量钨、钼分析方法研究[J]. 贵金属, 2004, 25(3): 49–53.
- Wang L, Lai X Z, Wu J Z, et al. Determination of ultra-trace ruthenium and osmium in geochemical exploration samples[J]. Precious Metals, 2004, 25(3): 49–53.
- [37] 来新泽, 王琳, 牛娜, 等. 碱熔蒸馏分离-催化分光光度法测定超痕量钨、钼[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 50–58.
- Lai X Z, Wang L, Niu N, et al. Determination of ultra-trace osmium and ruthenium by alkaline fusion distillation separation-catalytic spectrophotometric method[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 50–58.
- [38] 李志伟, 高志军, 张明炜. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定硫铁矿单矿物中的金、银及铂族元素[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(1): 102–104.
- Li Z W, Gao Z J, Zhang M W. Determination of gold, silver and platinum group elements in pyrite single mineral by alkali fusion inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(1): 102–104.
- [39] 张志刚, 刘凯, 黄劲, 等. 王水溶样-氢醌容量法测定碳酸盐地质样品中的金[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 236–240.
- Zhang Z G, Liu K, Huang J, et al. Determination of gold in carbonate geological samples by hydroquinone volumetric method with aqua regia digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 236–240.
- [40] 葛艳梅. 王水溶样-火焰原子吸收光谱法直接测定高品位金矿石的金量[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 491–496.
- Ge Y M. Direct determination of high grade gold in ore by flame atomic absorption spectrometry with aqua regia sampling preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 491–496.
- [41] Niemela M, Peramaki P, Piispanen J, et al. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 521(2): 137–142.
- [42] Sadik O A, Wanekaya A K, Yevgeny G. Pressure-assisted chelating extraction as a teaching tool in instrumental analysis[J]. Journal of Chemical Education, 2004, 81(8): 1177–1181.
- [43] Simpson L A, Hearn R, Catterick T. The development of a high accuracy method for the analysis of Pd, Pt and Rh in auto catalysts using a multi-collector ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19: 1244–1251.
- [44] 朱利亚, 胡秋芬, 刘云, 等. 微波消解技术在分析难处理贵金属及其物质中铑、铱、铂、钯的研究与应用[J].

- 冶金分析,2005,25(75):11-14.
- Zhu L Y, Hu Q F, Liu Y, et al. Research and application of microwave - assisted digestion technique for analysis of Rh, Ir, Pt, Pd in difficultly decomposed precious metals and their materials [J]. *Metallurgical Analysis*, 2005, 25 (75):11-14.
- [45] Qi L, Zhou M F, Wang C Y, et al. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICPMS coupled with a modified Carius tube digestion [J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41:407-414.
- [46] Qi L, Zhou M F. Determination of platinum - group elements in OPY - 1: Comparison of results using different digestion techniques [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32(3):377-387.
- [47] 李丹, 王锴, 李彪. 717 阴离子交换树脂富集 - 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金铂钯 [J]. *冶金分析*, 2011, 31(4):14-19.
- Li D, Wang D, Li B. Determination of gold, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after concentration with 717 anion exchange resin [J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(4):14-19.
- [48] 王琳, 来新泽, 唐志中. 改进 BCR 法测定公路两旁表层土壤中铂钯铑的化学形态 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6):954-960.
- Wang L, Lai X Z, Tang Z Z. Determination of chemical species of platinum, palladium and rhodium in roadside surface soil with a modified BCR method [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6):954-960.
- [49] 唐志中, 陈静, 孙自军, 等. 深穿透地球化学样品中金活动态提取条件研究 [J]. *黄金*, 2013, 34(6):71-73.
- Tang Z Z, Chen J, Sun Z J, et al. Leaching conditions for determination of mobile forms of gold in deep - penetrating geochemical samples [J]. *Gold*, 2013, 34(6):71-73.
- [50] 王琳, 唐志中, 来新泽, 等. 混合吸附剂分离富集 - 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂钯金 [J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3):420-426.
- Wang L, Tang Z Z, Lai X Z, et al. Determination of platinum, palladium and gold in geological samples by bomb - inductively coupled plasma - mass spectrometry with concentrate and extraction by mixed adsorbent [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3):420-426.
- [51] Inzelt G, Berkes B, Kriston A. Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(16):4742-4749.
- [52] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属物料的溶解技术进步 [J]. *贵金属*, 2013, 34(4):65-72.
- Liu Y, Fan X X, Dong H G, et al. Dissolving techniques of precious metal materials and their development [J]. *Precious Metals*, 2013, 34(4):65-72.
- [53] 王琳, 来新泽, 牛娜, 等. 湿法分解 - 组合吸附材料富集 - 发射光谱法测定区域化探样品中痕量、超痕量 Au、Pt、Pd [J]. *贵金属*, 2013, 34(3):55-62.
- Wang L, Lai X Z, Niu N, et al. Determination of trace and ultra - trace Au, Pt, Pd in regional geochemical samples by wet decomposition enrichment of combination adsorption materials - emission spectrometry [J]. *Precious Metals*, 2013, 34(3):55-62.
- [54] 孙红林, 王琳, 陈浩凤, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地质样品中铂钯金 [J]. *冶金分析*, 2015, 35(11):8-15.
- Sun H L, Wang L, Chen H F, et al. Determination of platinum, palladium and gold in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(11):8-15.
- [55] 王烨, 孙爱琴, 李志伟, 等. 巯基棉富集 - 分光光度法测定地球化学样品中铂钯的野外快速分析方法研究 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4):459-463.
- Wang Y, Sun A Q, Li Z W, et al. Field rapid determination of platinum and palladium in geochemical samples by spectrophotometry with sulfhydryl cotton enrichment [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4):459-463.
- [56] 于亚辉, 闫红岭, 陈浩凤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的银 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(7):834-836.
- Yu Y H, Yan H L, Chen H F, et al. Determination of silver in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(7):834-836.
- [57] Wang S X, Peng J H, Chen A, et al. Progress in microwave technology applied to the recovery of precious metals from secondary resources [J]. *贵金属*, 2012, 33(增刊1):33-39.
- Wang S X, Peng J H, Chen A, et al. Progress in microwave technology applied to the recovery of precious metals from secondary resources [J]. *Precious Metals*, 2012, 33(Supplement 1):33-39.
- [58] 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 J, Yan H L, Lian W L, et al. Determination of gold, silver, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with

- sealed dissolution [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36 (7): 25 – 33.
- [59] 张金矿,于亚辉,陈浩凤,等. 密闭消解 – ICP – MS 法测定地质样品中的痕量铑和铱[J]. *贵金属*, 2017, 38 (4): 56 – 60.
- Zhang J K, Yu Y H, Chen H F, et al. Sealed digestion and ICP – MS determination of trace Rh and Ir in geological samples [J]. *Precious Metals*, 2017, 38 (4): 56 – 60.
- [60] 邵坤,范建雄,余滔,等. 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]. *分析试验室*, 2018, 37(9): 1049 – 1052.
- Shao K, Fan J X, Yu T, et al. 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, 37(9): 1049 – 1052.
- [61] Mitsushima S, Koizumi Y, Uzuka S. Dissolution of platinum in acidic media [J]. *Electrochimical Acta*, 2008, 54(2): 455 – 460.
- [62] Satyanarayanan M, Balaram V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(1): 1 – 15.
- [63] Perry B J, Speller D V, Barefoot R R, et al. A large – sample, dry chlorination, ICP – MS analytical method for the determination of platinum – group elements and gold in rocks [J]. *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*, 1993, 38: 131 – 136.
- [64] Perry B J, Barefoot R R, Vanloon J C. Inductively coupled plasma – mass spectrometry for the determination of platinum group elements and gold [J]. *TRAC—Trends in Analytical Chemistry*, 1995, 14: 388 – 397.
- [65] Mitkin V N, Galizky A A, Korda T M. Some observation on the determination of gold and the platinum – group elements in black shales [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2000, 12: 227 – 240.
- [66] 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 Z, Qi L, Huang Z L, et al. The analytical methods for determination of platinum group elements in geological samples [J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16 (1): 181 – 193.
- [67] 李华昌,屈太原,何飞顶,等. 贵金属元素分离富集技术进展[J]. *中国无机分析化学*, 2011, 1(1): 7 – 12.
- Li H C, Qu T Y, He F D, et al. Comments on technical progress in separation and concentration of precious metal elements [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2011, 1(1): 7 – 12.
- [68] 刘先国,方金东. 活性炭吸附 – 电感耦合等离子体发射光谱法测定化探样品中痕量金铂钯[J]. *贵金属*, 2002, 23(1): 33 – 35.
- Liu X G, Fang J D. Determination of Au, Pt and Pd in geological samples by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry after preconcentration using active carbon [J]. *Precious Metals*, 2002, 23(1): 33 – 35.
- [69] 郭林中,韦瑞杰,王海潮,等. 改性活性炭的制备及其对金吸附性能的研究[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 528 – 534.
- Guo L Z, Wei R J, Wang H C, et al. Study on preparation and Au (Ⅲ) adsorption ability of nitric acid modified activated carbon [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4): 528 – 534.
- [70] 刘向磊,文田耀,孙文军,等. 聚氨酯泡塑富集硫脲解脱 – 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中金铂[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 576 – 580.
- Liu X L, Wen T Y, Sun W J, et al. Determination of Au and Pt in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with concentrate and extraction by foam plastics and thiourea [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4): 576 – 580.
- [71] 刘向磊,孙文军,文田耀,等. 负载泡塑富集 – 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金和银[J]. *分析化学*, 2015, 43(9): 1371 – 1376.
- Liu X L, Sun W J, Wen T Y, et al. Determination of trace Au and Ag in geological samples by load foam plastics – inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(9): 1371 – 1376.
- [72] Guibal E, Ruiz M, Vincent T, et al. Platinum and palladium sorption on chitosan derivatives [J]. *Separation Science and Technology*, 2001, 36(5&6): 1017 – 1040.
- [73] 王红月,刘艳红,薛丁帅. 氨基泡塑的合成及其应用于富集地质样品中的痕量金[J]. *岩矿测试*, 2016, 35 (4): 409 – 414.
- Wang H Y, Liu Y H, Xue D S. Synthesis of amino polyurethane foam and its application in trace gold enrichment in geological samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4): 409 – 414.
- [74] 马怡飞,汪广恒,张尼,等. 乙醇介质制备载炭泡塑及其在地质样品金测定中的应用[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 533 – 540.
- Ma Y F, Wang G H, Zhang N, et al. Preparation of carbon – loaded foamed plastics in ethanol medium and its application in determination of gold in geological samples

- [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (5): 533–540.
- [75] 孔会民. 聚氨酯泡沫塑料吸附-火焰原子吸收光谱法测定铜选矿流程样品中金[J]. 冶金分析, 2017, 37 (3): 29–33.
- Kong H M. Determination of gold in beneficiation process sample of copper by atomic absorption spectrometry after polyurethane foam plastic adsorption [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37 (3): 29–33.
- [76] 漆亮, 胡静. 同位素稀释-等离子体质谱法快速测定铬铁矿中的铂族元素[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19 (4): 414–415.
- Qi L, Hu J. Rapid determination of platinum group elements in chromite by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2000, 19 (4): 414–415.
- [77] Gomez M B, Gomez M M, Palacios M A. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 80–83.
- [78] Balaram V, Mathur R, Banakar V K, et al. Determination of the platinum-group elements (PGE) and gold (Au) in manganese nodule reference samples by nickel sulfide fire-assay and Te coprecipitation with ICP-MS [J]. Indian Journal of Marine Sciences, 2006, 35: 7–16.
- [79] Qi L, Gao J F, Huang X W, et al. An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26 (9): 1900–1904.
- [80] 谭文进, 郑允, 贺小塘, 等. 碱熔-碲共沉淀富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石油化工废催化剂不溶渣中铂钯[J]. 冶金分析, 2016, 36 (2): 43–48.
- Tan W J, Zheng Y, He X T, et al. Determination of platinum and palladium in insoluble slag of waste catalyst for petrochemical industry by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after alkali fusion-tellurium coprecipitation enrichment [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36 (2): 43–48.
- [81] 成春喜. 碱熔-碲共沉淀分离-ICP-OES法测定脱氧催化剂中的铂钯含量[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7 (1): 47–50.
- Cheng C X. Alkali fusion-tellurium co-precipitation separation-ICP-OES method for determination Pt and Pd in deoxygenation catalysts [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7 (1): 47–50.
- [82] 陈景伟, 李玉明, 宋双喜, 等. 载炭泡塑吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定金矿石的金量[J]. 岩矿测试, 2014, 34 (3): 314–318.
- Chen J W, Li Y M, Song S X, et al. Determination of gold content in gold ores by carbon foam adsorption-inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 34 (3): 314–318.
- [83] Makishima A, Nakanishi M, Nakamura E. A group separation method for ruthenium, palladium, rhenium, osmium, iridium, and platinum using their bromo complexes and an anion exchange resin [J]. Analytical Chemistry, 2001, 73 (21): 5240–5246.
- [84] Kovacheva P, Djingova R. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 464 (1): 7–13.
- [85] Whiteley J D, Murray F. Determination of platinum group elements (PGEs) in environmental samples by ICP-MS: A critical assessment of matrix separation for the mitigation of interferences [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2005, 5 (1): 3–10.
- [86] Shinotsuka K, Suzuki K. Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 603 (2): 129–139.
- [87] 李杰, 钟立峰, 涂湘林, 等. 利用同一化学流程分析地质样品中的铂族元素和铼-钨同位素组成[J]. 地球化学, 2011, 40 (4): 372–380.
- Li J, Zhong L F, Tu X L, et al. Platinum group elements and Re-Os isotope analyses for geological samples using a single digestion procedure [J]. Geochemistry, 2011, 40 (4): 372–380.
- [88] 胡德新, 谷松海, 任海, 等. D₂₉₀树脂-活性炭吸附富集电感耦合等离子体质谱法测定铜精矿中铂钯[J]. 岩矿测试, 2013, 32 (4): 572–575.
- Hu D X, Gu S H, Ren H, et al. Determination of Pt and Pd in copper concentrate ores by ICP-MS using D₂₉₀ anion exchange resin and activated charcoal for concentration [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32 (4): 572–575.
- [89] 徐源来, 郭格, 余军霞, 等. 新型大孔硅基复合树脂对铂族金属的吸附特性[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37 (1): 1–5.
- Xu Y L, Guo G, Yu J X, et al. Adsorption behavior of platinum group metals using novel silica-based macroporous adsorbent [J]. Journal of Wuhan Institute of

- Technology,2015,37(1):1-5.
- [90] Dunder M S, Kaplan F, Caner C, et al. Enrichment of some heavy metals with cloud point extraction via 5,7-diiodo-8-hydroxyquinoline ligand and detection by ultrasonic nebulizer-ICP-OES using internal standard method [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39 (6): 229-234.
- [91] 李中玺,周丽萍. 流动注射在线分离富集-电热原子吸收法测定地球化学样品中的痕量金、铂、钯[J]. 分析实验室,2003,22(3):8-12.
Li Z X, Zhou L P. Flow injection with electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of gold, platinum and palladium in geochemical samples [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22 (3): 8-12.
- [92] Dimitrova B, Benkhedda K, Ivanova E. Flow injection on-line preconcentration of palladium by ion-pair adsorption in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19 (10):1394-1396.
- [93] 周方钦,黄玉安,杨柳,等. 流动注射在线萃取色谱分离原子吸收光谱法测定痕量铂[J]. 分析实验室, 2003,22(4):8-10.
Zhou F Q, Huang Y A, Yang L, et al. Flow-injection on-line extraction chromatography for determination of trace platinum by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22 (4):8-10.
- [94] Pearson D G, Woodland S J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS [J]. Chemical Geology, 2000,165:87-107.
- [95] 李华昌,周春山,符斌. 铂族元素分离中的萃淋树脂技术[J]. 贵金属,2001,22(4):49-53.
Li H C, Zhou C S, Fu B. Separation of platinum group elements by solvent impregnated resins [J]. Precious Metals,2001,22(4):49-53.
- [96] 周西林,王娇娜,梁波,等. 乙酸乙酯萃取进样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中金[J]. 冶金分析,2018,38(10):28-33.
Zhou X L, Wang J N, Liang B, et al. Determination of gold in ore by ethyl acetate extraction injection-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2018,38(10):28-33.
- [97] Poole C F. New trends in solid-phase extraction[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22 (6): 362-373.
- [98] Iwao S, Abd El-Fatah S, Furukawa K, et al. Recovery of palladium from spent catalyst with supercritical CO₂ and chelating agent[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007,42(2):200-204.
- [99] 沈宇,张尼,高小红,等. 微波消解-双浊点萃取 ICP-MS 测定地球化学样品中的痕量铂钯钌[J]. 岩矿测试,2016,35(3):259-264.
Shen Y, Zhang N, Gao X H, et al. Determination of Pt, Pd, Ru, Rh in geochemical samples by ICP-MS with microwave digestion and dual-cloud point extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 (3): 259-264.
- [100] Oral E V. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in ore samples from the Keban Region in Elazig, Turkey [J]. Atomic Spectroscopy,2018,39(5):198-202.
- [101] Bagda E, Tuzen M, Sari A, et al. Thermodynamics and kinetics of biosorption of vanadium with macrofungus (hypholoma fasciculare) and determination by GFAAS [J]. Atomic Spectroscopy,2018,39(4):170-177.
- [102] Wang X S, Li Z Z, Sun C. A comparative study of removal of Cu(II) from aqueous solutions by locally low-cost materials: Marine macroalgae and agricultural by-products [J]. Desalination,2009,235(1):146-159.
- [103] 谭玲,谭志斌,何佳,等. 生物吸附法回收溶液中铂族金属的研究进展[J]. 贵金属,2017,38(增刊1):163-168.
Tan L, Tan Z B, He J, et al. Research progresses on platinum group metals' recovery by biosorption [J]. Precious Metals,2017,38(Supplement 1):163-168.
- [104] Won S W, Mao J, Kwak I S, et al. Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration[J]. Bioresource Technology,2010,101(4):1135-1140.
- [105] Mack C, Wilhelmi B, Duncan J R, et al. Biosorption of precious metals [J]. Biotechnology Advances, 2007, 25 (3):264-271.
- [106] Dobson R S, Burgess J E. Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review [J]. Minerals Engineering,2007,20(6):519-532.
- [107] Creamer N J, Baxter-Plant V S, Henderson J, et al. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by desulfovibrio desulfuricans [J]. Biotechnology Letters, 2006,20(6):1475-1484.
- [108] 刘月英,杜天生,陈平. 啤酒酵母废菌体吸附 Pd²⁺ 的物理化学特性[J]. 高等学校化学学报,2003,24

(12):2248–2251.

Liu Y Y, Du T S, Chen P. Physio – chemical properties of adsorbing Pd²⁺ by saccharomyces cerevisiae waste biomass[J]. Chemical Journal of Chinese Ersities, 2003, 24(12):2248–2251.

[109] Yi Q, Fan R, Xie F, et al. Selective recovery of Au(Ⅲ) and Pd(Ⅱ) from waste PCBs using ethylenediamine modified persimmon tannin adsorbent [J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31:185–194.

[110] 谭玲, 董海刚, 何佳, 等. 普罗威斯登菌对钯(Ⅱ)的吸附特性研究[J]. 贵金属, 2016, 37(增刊1):105–109.

Tan L, Dong H G, He J, et al. Study on the biosorption characteristics of Pd(Ⅱ) by providencia vermicola[J]. Precious Metals, 2016, 37(Supplement 1):105–109.

[111] Wang Z, Li X, Liang H, et al. Equilibrium, kinetics and mechanism of Au³⁺, Pd²⁺ and Ag⁺ ions adsorption from aqueous solutions by graphene oxide functionalized persimmon tannin[J]. Materials Science & Engineering C, 2017, 79:227.

[112] 易庆平, 许开华, 郭苗苗, 等. 植物单宁材料吸附贵金属的研究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(4):90–98.

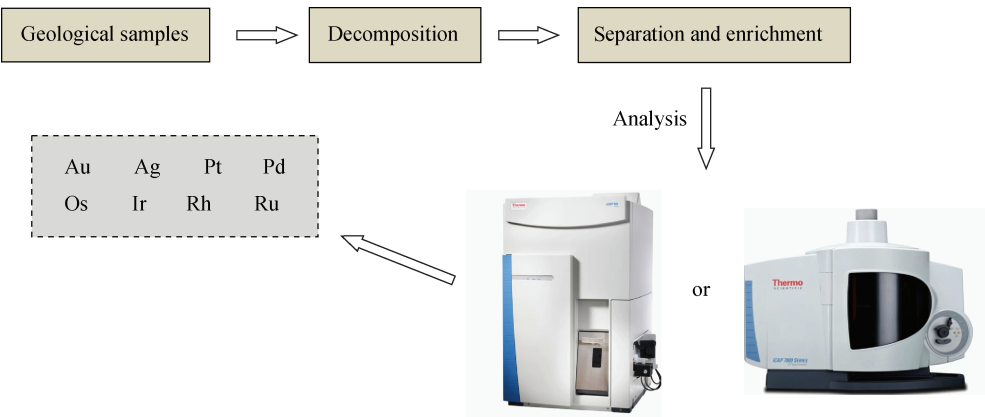
Yi Q P, Xu K H, Guo M M, et al. Advance on the adsorption of precious metals by plant tannin – based materials[J]. Precious Metals, 2018, 39(4):90–98.

Research Progress on Pretreatment Methods for Analysis of Precious Metal Elements in Geological Samples

WANG Ye, YU Ya – hui*, WANG Lin, ZHANG Ming – wei, HUANG Jie, WU Lin – hai
(Henan Province Rock and Mineral Testing Centre, Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The research situation of pretreatment technology for the determination of precious metal elements in geological samples was summarized.
- (2) The characteristics of different decomposition and enrichment methods were revealed.
- (3) The future research direction of the precious metal analysis method was prospected.



ABSTRACT

BACKGROUND: This article reviewed the research progress of pretreatment techniques for the analysis of precious metal elements in geological samples in recent years. The fire assay, alkali fusion, acid decomposition and adsorption methods used in the separation and enrichment of samples and absorption, tellurium co – precipitation, ion exchange, solvent extraction, distillation, and biosorption methods commonly used for sample decomposition were reviewed. The characteristics and deficiencies of each method were investigated, and the future development direction of the method is prospected.

OBJECTIVES: In order to make the analysis results accurate and reliable, it is necessary to select the appropriate means of sample decomposition and separation and enrichment to ensure complete sample decomposition, effectively eliminate the interference of co – existing ions and matrix effect, enhance the precious metal element test signal, and improve the signal – to – noise ratio.

METHODS: The fire assay method used for sample decomposition has been continuously explored and improved by analysts, and has become the best method to decompose precious metals. However, it still has the disadvantages of large reagent consumption, high cost, and long procedure. Although the alkali fusion method can decompose almost all geological samples, the resulted solution contained a large amount of sodium salt, which needed to be further purified. The acid decomposition method was mainly based on the high – pressure sealed Carius tube digestion, but it was limited by the nature of the sample. Different separation and enrichment methods were highly targeted. For example, the adsorption method was mostly used for the enrichment of Au, Pt, and Pd. The distillation method was only suitable for the analysis of Os and Ru.

RESULTS: Precious metal elements had features such as strong particle effects, complex and diverse forms, and ultra – trace amounts, so it was necessary to choose a suitable pretreatment method according to the type of samples.

CONCLUSIONS: Based on the existing precious metal decomposition methods, in combination with the current new experimental equipment and conditions, more efficient and rapid decomposition technologies should be sought and the background of the procedure and pollution problems in each step strictly controlled, realizing multi – technology and multi – method integration and meeting the requirements of precious metal analysis.

KEY WORDS: geological samples; precious metals elements; fire assay; alkali fusion; acid decomposition; separation and enrichment