

硼氢化钠还原共沉淀-感耦等离子体质谱法测定 岩石样品中痕量钨铼钨铀金和铂^①

曾惠芳

戴朝玉^②

地矿部岩矿测试技术研究所 北京 100037

摘要 研究了共沉淀分离富集贵金属元素的条件,选定在 pH 1.5 溶液中, Mn 作捕集剂, NaBH₄ 为还原剂,使 Ru(VI)、Rh(III)、Pt(IV)、Pd(II)、Ir(IV)和 Au(III)贵金属离子还原成金属态沉淀物,沉淀经体积分数为 50%的王水溶解后用 ICP-MS 测定。样品测定限 Rh、Ir、Au 为 1 ng/g, Ru、Pt、Pd 为 2 ng/g。方法的 RSD($n=10$)为 10%~25%,经几种岩石标样验证,其结果与标准值相符。

关键词 分离富集 共沉淀 钨 铼 钨 铀 金 感耦等离子体质谱

岩石样品中痕量贵金属元素分析对地质科研和贵金属找矿都具有重要意义。

多年来分析工作者在贵金属分析工作中,为探寻简便、快速的分离富集和灵敏度高、准确性好的多元素同时检测方法,进行了大量研究工作。目前国内外贵金属元素的分离富集多采用试金和硫脲沉淀法。碱金属硼氢化物还原共沉淀分离富集贵金属元素仅见于分离造币金属中铜、银和金^[1]及富集水中金和铂等金属元素^[2]。

本文考察了 NaBH₄ 还原分离富集贵金属元素的条件,建立了岩石样品中贵金属元素分离富集新方法,方法简便、快速,经几种岩石标样验证,方法可行。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作条件

仪器 VG Plasma Quad ICP-MS 仪,主要操作条件见表 1。

表 1 仪器主要工作参数

项 目	工作参数	项 目	工作参数
等离子体		接口	
入射功率	1250 W	采样锥孔径 (Ni)	1.0 mm
反射功率	<5 W	截取锥孔径 (Ni)	0.7 mm
冷却气流量 (Ar)	15 L/min	采样深度	10 mm
辅助气流量 (Ar)	0.5 L/min	测量条件 (扫描方式)	
载气流量 (Ar)	0.75 L/min	质量扫描范围	98~203 amu
样品提升量	1.7 mL/min	跳过区域	117~183 amu 199~200 amu
		MCA 通道数	2048 道
		每道停留时间	250 μ s
		扫描次数	100 次

1.2 主要试剂和标准配制

标准的配制:被测定的 6 个贵金属元素用光谱纯金属或化合物配制 1 g/L 的单元素标准贮备液,再经逐级稀释配制成 100 μ g/L 的混合标准溶液,加入内标 Re、Tb 溶液使标准中 Re 和 Tb 的 ρ 值均为 100 μ g/L,5% 王水介质。

① 本课题为中国地质科学院实验基金资助项目(基层编号 93-1-28)。

② 曾惠芳 女,研究员。戴朝玉 女,高级工程师。两人都从事等离子体技术应用研究工作。

2 g/L Mn 溶液:将 0.55 g Mn_3O_4 溶解于 20 mL 6 mol/L 的 HCl 中,稀释至 200 mL。

100 g/L 磺基水杨酸水溶液;1 g/L 聚环氧乙烷水溶液;50 g/L NaBH_4 水溶液(用时现配)。

1.3 元素检出限和样品测定限

本法元素检出限是指空白溶液连续测定 10 次,其 3 倍标准偏差所对应的浓度值。样品测定限指空白溶液标准偏差 6 倍(6s)乘以样品稀释因数。所得数据列于表 2。

表 2 元素检出限和样品测定限

元素	选用质量 (amu)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定限 (ng/g)
Ru	101	0.1	2
Rh	103	0.05	1
Pd	105	0.1	2
Ir	193	0.05	1
Pt	195	0.1	2
Au	197	0.05	1

1.4 实验方法

取 0.25 mL 10 mg/L Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Au 组合标液于 150 mL 烧杯中,加入 1 mL 混合基体标准溶液(内含 100 mg/L Fe、Ca、Mg、Al 以及 10 mg/L Ba、Sr、Cr、Ti),1 mL 2 g/L Mn 溶液,放置在水浴中蒸干。用 2 mL 浓 HCl 赶 HNO_3 两次,最后加入 50 mL 0.1 mol/L HCl 溶液混匀,加 2 滴 1 g/L 的百里酚蓝指示剂,用 1.25 mol/L NaOH 和 0.6 mol/L HCl 调至 pH 为 1.5。加入 10 mL 50 g/L NaBH_4 水溶液,待反应缓和后,轻轻搅拌黑色沉淀物,并放在低温电热板上煮沸 15min,转至 80~90℃ 的水浴中陈化 2h。冷却后用慢速滤纸过滤,用温水洗烧杯和沉淀数次,弃去滤液,将沉淀放回原烧杯中,加入 10 mL 新配的 50% 的王水煮沸 5 min,转至

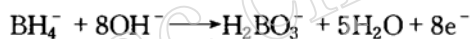
水浴溶解 1 h,冷却后用中速滤纸过滤,用 100 mL 烧杯承接滤液,水洗沉淀 10~15 次。滤液放水浴蒸至 1~2 mL,转入 25 mL 比色管中,加入 0.25 mL 10 mg/L Re、Tb 内标溶液。水稀至刻度,摇匀测定。

2 结果与讨论

2.1 沉淀条件的选择

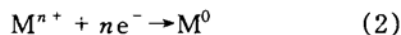
2.1.1 初始酸度对还原反应的影响

碱金属硼氢化物(NaBH_4)的分子中,存在有相当活泼的氢化物的氢,是一种强活性物质,在碱性介质中具有很强的还原电位。



$$E^0 = -1.24 \text{ V} \quad (1)$$

可以将许多金属离子包括贵金属离子 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅱ,Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)、Ru(Ⅲ,Ⅵ)还原为金属状态。



BH_4^- 的还原性是在碱性条件下才有可能进行,但过高的 pH 值条件下,金属离子会明显地出现水解,使(2)式无法实现。因此本文对 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅱ,Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)和 Ru(Ⅲ,Ⅵ)还原沉淀的行为与溶液介质初始酸度的关系进行了试验研究。

取 1 份含 0.5 mol/L HCl 和 7 份不同 pH 值的 100 $\mu\text{g/L}$ 贵金属组合标准溶液 1 mL 放入 150 mL 烧杯中,控制溶液体积为 50 mL,按实验方法进行沉淀分离试验。结果表明,溶液初始酸度影响 NaBH_4 还原行为。在 0.5 mol/L HCl 中 Au 回收率为 91%,Ir 的回收率仅为 2%,其他元素为 60%~77%。当 pH 为 1 时,除 Au 外,各元素回收率也偏低,为 80%~90%。而 pH 值控制在 1.5~2 时,回收率为 93%~98%。pH 值为 3~7 时,Fe(Ⅲ)、Al(Ⅲ)已水解以氢氧化物沉淀析出。

根据实验结果选定溶液初始酸度 pH 为 1.5, NaBH_4 水溶液的 pH 约为 13,加入到 pH 1.5 的介质中使还原反应在 pH 为 7~8 条件

下进行。在此条件下,既保证了 Ir 定量还原沉淀,又防止了实际样品中大量基体元素水解析出。

2.1.2 还原剂用量试验

取5份 pH 1.5 的 100 $\mu\text{g/L}$ 贵金属组合标液(1 mL)放入 150 mL 烧杯中,加入 0.1~0.5 g 不同量的 NaBH_4 按实验方法进行试验,结果见表3。由表3得知, Ir 受 NaBH_4 用量影响大,为了保证 Ir 定量沉淀,选用 0.5 g NaBH_4 的用量。

表3 NaBH_4 不同用量对贵金属沉淀的影响

元素	回收率/% ^①				
	1	2	3	4	5
Ru	92	93	95	98	98
Rh	92	94	94	96	97
Pd	93	93	94	95	97
Ir	71	82	86	93	94
Pt	90	94	95	99	98
Au	90	94	96	98	98

① 1、2、3、4、5 组中 NaBH_4 的加入量分别为 0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 g。

2.1.3 温度和陈化时间对沉淀的影响

分别取5份 pH 1.5 的 100 $\mu\text{g/L}$ 贵金属组合标液(各 1 mL)放入 150 mL 烧杯中,按实验方法进行温度和陈化时间试验,结果列于表4和表5。

从表4结果表明,温度对贵金属还原过程有一定影响。室温放置过夜, Ru、Pd、Ir 均偏低,表明它们还原反应过程慢,加温后促使反应加快。当煮沸 15 min 后,各元素都达到定量回收。煮沸时间过长 Ir 回收有所降低。

由表5结果看出,只煮沸 15 min,未经陈化测得的结果有所偏低,说明 NaBH_4 还原贵金属离子的反应过程长,需增加陈化时间方能取得好的效果。

表4 不同温度下贵金属的回收率 %

元素	室温下回收率	不同煮沸时间的回收率 ^①			
		1	2	3	4
Ru	87	101	103	103	97
Rh	93	99	105	103	99
Pd	89	95	98	104	93
Ir	84	93	89	89	82
Pt	94	99	97	97	92
Au	98	98	94	96	92

① 从1~4组的煮沸时间分别为15、30、45和60 min。

表5 陈化时间对贵金属回收率的影响 %

元素	未陈化回收率	不同陈化时间的回收率 ^①			
		1	2	3	4
Ru	85	96	98	98	101
Rh	84	96	97	98	101
Pd	84	102	97	97	99
Ir	86	94	93	94	94
Pt	92	98	95	96	96
Au	91	99	100	100	99

① 1~3组的陈化时间分别为2、4和6 h,4组是陈化2 h并放置过夜。

2.1.4 共存元素分离试验

共存元素分两组进行试验,分别在 100 $\mu\text{g/L}$ 贵金属组合标液中加 I 组和 II 组共存元素按实验方法分离富集,并计算回收率,结果列于表6和表7。

I 组共存元素加入量分别为: Mg 0.5 g; Fe 0.1 g; Cr 20 mg; Al 10 mg; Ca、Cu、Co 和 Ni 各 5 mg; Nb、Ta、Zr、Hf 和 15 个 REE 各 10 μg 。

由表6看出,各元素回收良好,经 ICP-MS 法检查 REE、Nb、Ta、Zr 和 Hf 已被分离。又经 ICP-AES 法检查 Ca、Mg 及大部分 Al 被分离除去。只有 Cr、Fe 分离率仅~30%。原因是大部分 Cr、Fe 也被 NaBH_4 还原,为了降低基体元素 Cr 和 Fe 对待测元素信号强度抑制的影响,选用酒石酸,EDTA 和磺基水杨酸作络合剂进行试验,酒石酸、EDTA 不但络合 Cr、Fe 也络合贵金属元素。只有磺基水杨

酸不影响贵金属元素测定。因此,一方面选用磺基水杨酸做络合剂在未进行还原前使 Cr 和 Fe 大部分被络合,另一方面采用内标元素 Re、Tb 加以控制,补偿对测定元素的影响。另外,Cu、Co 和 Ni 不影响贵金属元素测定。

第Ⅱ组共存元素是 As、Sb、Bi、Hg、Sn、Pb、Se 和 Te,加入量均为 10 μg。这些组分均形成易挥发氢化物,对测定未发现影响,结果列于表 7。

表 6 I 组共存元素分离结果

项目	待测元素					
	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
回收率%	100	98	97	93	97	98

表 7 II 组共存元素分离结果

项目	待测元素					
	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
回收率%	101	103	96	94	95	97

3 试样分析

3.1 分析手续

称取 2.000 g 样品置于已加 7 g Na₂O₂ 的 30 mL 石墨坩埚中,混匀,再盖上 3 g Na₂O₂,在 700~750℃ 熔融。冷却后放入

250 mL 烧杯中,用 80 mL 水提取并煮沸 3 min 赶去 H₂O₂。冷却后加入 30 mL 12 mol/L HCl,放置水浴中蒸干使硅酸脱水,加入 15 mL 12 mol/L HCl,搅匀,放置过夜。次日将烧杯放入 70~90℃ 水浴中加热 30 min,加入 10 mL 1 g/L 聚环氧乙烷溶液,搅拌 3 min,冷却至室温。用中速滤纸过滤,滤液用 400 mL 烧杯承接,沉淀用 0.6 mol/L HCl 洗 3~4 次,再用温水洗 15 次以上,体积控制在 150 mL。加入 1 mL 2 g/L Mn 溶液,用 10 mol/L NaOH 中和至微酸性,加入 3 mL 100 g/L 的磺基水杨酸水溶液,以下按实验方法调节溶液 pH 值为 1.5 及进行沉淀分离和测定。

3.2 分析结果

对金尾矿管理样重复取样 8 次测定试验方法的精密度,分析结果列于表 8。

表 8 精密度试验结果

元素	平均值/μg·g ⁻¹	RSD/%
Ru	0.011	18
Rh	0.008	24
Pd	0.095	10
Ir	0.014	21
Au	0.076	11
Pt	0.19	7

对 4 个岩石标样进行分析,其结果对照见表 9。可见方法的准确度好。

表 9 样品分析结果 w_B/10⁻⁶

元素	超基性岩-1 (DZΣ-1)		基性岩-2 (DZΣ-2)		金川内管样		金尾矿	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	原结果	测定值	原结果
Ru	0.014	0.011	0.01	0.009	0.04	0.038	0.012	0.011
Rh	<0.001	0.0006	0.0016	0.0012	0.008	0.006	0.0082	0.008
Pt	0.0044	0.004	0.0069	0.006	0.21	0.24	0.19	0.20
Pd	0.006	0.005	0.003	0.002	0.11	0.12	0.095	0.10
Ir	0.0032	0.003	0.0031	0.003	0.014	0.017	0.013	0.016
Au	0.0016	0.0014	<0.001	0.0004	0.22	0.28	0.076	0.09

4 参考文献

- 1 Hohnstedt L F. Aqueous Sodium Borohydride Chemistry the Coinage Metals, Copper, Silver and Gold. *Anal Chem* 1965, 37(9):1163.
- 2 Skogerbore K, Hanagan W A. Concentration of Trace Elements in Water Samples by Reductive Precipitation. *Anal Chem*. 1985, 57(14):2815.

< 收稿日期:1995-03-15, 修回日期:1995-10-15 >

Determination of Trace Ru, Rh, Pd, Ir, Au and Pt in Rock Samples with NaBH_4 Reduction, Mn Coprecipitation and by ICP MS

Zeng Hui^{fang}, Ji Chaoyu

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

A new method of preconcentration and determination for six precious metals is developed. In a medium of pH 1.5, Ru(VI), Rh(III), Pt(IV), Pd(II), Ir(IV) and Au(III) are reduced to metals with NaBH_4 and coprecipitated by manganese. The precipitate is then dissolved by 50% volume fraction aqua regia and determined by ICP-MS. The detection limits are 1 ng/g for Rh, Ir and Au; 2 ng/g for Ru, Pt and Pd. Relative standard deviation ($n = 10$) is 10% ~ 25% for different elements. The results from several standard reference rock samples are agree well with certified values.

Key words: separation and preconcentration, coprecipitation, inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS), ruthenium, rhodium, platinum, palladium, iridium, gold