

阴离子树脂富集-ICP-MS 测定地质样品中的痕量铂和钯

周小林<sup>1,2,3</sup>, 况云所<sup>\*1,2,3</sup>, 杨 刚<sup>1,2,3</sup>, 庞文品<sup>1,2</sup>, 杨博为<sup>1,2</sup>

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018; 2. 国土资源部贵阳矿产资源监督检测中心, 贵州 贵阳 550018; 3. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

[摘 要] 本文建立了一种快速测定地质样品中 Pt、Pd 的方法。试样经过 700℃ 高温焙烧后, 采用王水-盐酸处理样品, 加入强碱性阴离子交换树脂进行振荡吸附, 吸附物灰化后, 用王水溶解至近后, 采用 5% HCl 浸提, 采用 Rh 作为内标, 电感耦合等离子体质谱法测定。Pt、Pd 的检出限分别为 0.2 μg · L<sup>-1</sup> 和 0.4 μg · L<sup>-1</sup>, 精密度(RSD, n=12) 分别为 4.01%, 4.19%, 加标回收率分别在 97.1%~103.5%, 101.5%~103.2% 之间, 通过对 7 件国家标准物质(GBW07288~GBW07294) 进行测定, 测定值与标准值基本一致。该方法简单快速、准确度高、精密度良好, 测定值与推荐值基本一致。

[关键词] 强碱性阴离子交换树脂; 富集; 铂; 钯; 等离子体质谱

[中图分类号] O657.63 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943(2018)01-0065-03

铂族金属是工业发展急需的贵重物资之一, 分析工作者对其方法的研究给予了极大的关注(张洪等 1996, 甘树才等. 2002)。铂和钯在地质样品中的含量极低, 因而给痕量铂钯的分析测定带来了一定的困难(段太成等. 2002)。目前, 国内外对贵金属的富集方法主要有火试金法(钟蓓. 2011)、溶剂萃取(古国榜等 2003)、吸附、共沉淀和离子交换等(孙爱琴等 2003)。随着各种吸附剂的广泛应用使痕量铂、钯的分析精度得到较大改善。而对于铂、钯的分析方法多以灵敏度较高的石墨炉原子吸收光谱法(王永鑫等 2009)、ICP-MS(邓云江 2017, 孙霞等 2017) 以及多种与 ICP-MS 联用的技术为主, 且以 ICP-MS 法最为适用(冯玉怀等 2002)。

本文采用灼烧处理-王水溶解试样, 阴离子交换树脂振荡吸附金属离子, 通过灰化处理后, 采用稀王水浸提待测金属离子, 利用 ICP-MS 测定地质样品中的铂和钯。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

电感耦合等离子体质谱仪(iCAP Q, Thermo Fisher)。通过实验确定仪器最佳工作条件, 仪器最佳工作参数见表 1。

1.2 主要试剂

铂(Pt)和钯(Pd)标准储备液及 GBW07288、GBW07289、GBW07290、GBW07291、GBW07292、GBW07293 和 GBW07294 均从国家标准物质中心购买。

硝酸(HNO<sub>3</sub>)、盐酸(HCl)均为优级纯; 实验用水为超纯水(电阻率为 18.25 MΩ · cm)。

内标溶液: 10 μg/L 的 Rh 溶液, 测试时由微型三通在线加入。

[收稿日期] 2017-11-25  
[项目来源] 贵州省地质矿产勘查开发局科研项目(合同编号: 黔地矿科合[2016]36 号)  
[作者简介] 周小林(1984—), 男, 工程师, 长期从事岩矿分析测试。E-mail: 394226909@qq.com.  
[通讯作者] 况云所(1976—), 男, 贵州省地质矿产中心实验室副总工程师, 高级工程师, 长期从事岩矿分析测试及质量管理工作。E-mail: 1494254128@qq.com.

表 1 ICP-MS 仪器条件及工作参数

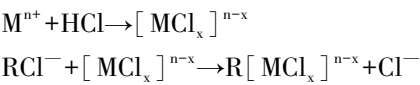
Table 1 ICP-MS operation conditions and working parameters

| 工作参数   | 设定值                      | 工作参数   | 设定值      |
|--------|--------------------------|--------|----------|
| 功率     | 1 550 W                  | 数据获取方式 | 跳峰       |
| 分析室真空度 | 5.3×10 <sup>-7</sup> mba | 扫描次数   | 3 次      |
| 等离子体气  | 13.0 L/min               | 采样锥    | 1 mm     |
| 辅助气    | 0.76 L/min               | 截取锥    | 0.7 mm   |
| 载气     | 0.76 L/min               | 雾化室温度  | 22℃      |
| 样品分析时间 | 8 S                      | 溶液提升量  | 1 mL/min |

强碱性阴离子交换树脂(天津市优普化学试剂有限公司),粒度≥95%(0.3~1.2 mm)。树脂用约 5% HCl 浸泡 6 h,清洗后用超纯水浸泡 12 h,备用。

1.3 方法原理

铂(Pt)、钯(Pd)溶于王水,分别形成 PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>络阴离子,并与处理过的阴离子树脂在一起振荡发生反应,将 PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>吸附在树脂上(何敏等 2004):



式中,M 为 Pt 或 Pd;n 为金属离子的价态;x=6;RCl<sup>-</sup>为处理过的阴离子树脂。

通过过滤,富集金属离子的树脂经灰化处理,采用稀王水浸提待测金属离子,最后用 ICP-MS 测定。

1.4 分离富集试验

称取 20.00 g 试样于瓷舟中,将其置于低温马弗炉中,升温至 700 ℃焙烧,冷却后转移至 300 mL 烧杯中,加 1+1 王水 100 mL 冷溶 24 h,然后置于电热板上加热至微沸状态保温 1.5 h(期间补加一定量的新配制王水),稍冷,再加入 50 mL10% HCl 加热煮沸,冷却后转移至 250 mL 容量瓶中,定容。

准确移取上述溶液 20 mL 于 300 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 超纯水和 3 g 树脂,盖上塞子置于振荡器上水平振荡 30 min。取下用快速滤纸过

滤,将残渣转移于 30 mL 瓷坩锅中,置于低温马弗炉中,升温到 700 ℃至灰化完全,取出冷却后,加入 3 mL 新配制王水,水浴溶解至尽干,准确加入 10 mL5% 王水提取,冷却后,定容,备测。随同试样做空白试验。

1.5 校准工作曲线的制作

根据 ICP-MS 的线性范围及试样中待测铂和钯的含量,将标准储备液用 2% HNO<sub>3</sub> 逐级稀释配制成混合标准系列使用液,铂和钯标准系列质量浓度依次为 0 μg·L<sup>-1</sup>、1 μg·L<sup>-1</sup>、5 μg·L<sup>-1</sup>、10 μg·L<sup>-1</sup>、50 μg·L<sup>-1</sup>、100 μg·L<sup>-1</sup>。

2 结果与讨论

2.1 方法的检出限

按试样的处理方法同时制备样品空白溶液,在仪器最佳工作条件下对标准系列溶液进行测定,绘制各元素的标准曲线,平行测定空白溶液 11 次,按其 3 倍标准偏差计算方法中 Pt 和 Pd 的检出限,得出 Pt 和 Pd 的方法检出限分别为 0.2 μg·L<sup>-1</sup>和 0.4 μg·L<sup>-1</sup>。

2.2 方法的精密度

按照本文所述实验方法处理样品,将标准物质 GBW07291 制成待测溶液,在仪器最佳条件下平行测定 12 次,计算出 Pt 和 Pd 的精密度结果如表 2 所示。

表 2 精密度实验结果

Table 2 Experimental results for precision

| 项目       | 测量结果                                                                       | 平均值   | RSD/% |
|----------|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| GBW07291 | Pt 61.22 60.96 61.19 61.44 61.42 61.53 56.14 56.82 55.69 57.28 57.27 58.38 | 59.11 | 4.01  |
|          | Pd 62.63 62.51 62.17 63.21 65.59 63.11 58.40 58.73 58.70 59.11 58.24 58.41 | 60.90 | 4.19  |

由表 2 可以看出,Pt 和 Pd 的相对标准偏差均小于 5%,表明该方法精密度良好。

### 2.3 方法的准确度

按照本文所述实验方法,每件国家标准物质做两个平行,测定结果见表 3。  
由表 3 可知,该方法平行性良好,测定平均值在推荐值误差允许范围内,表明该方法准确可靠,

可满足实验室日常生产和质量管理的要求。

### 2.4 加标回收

准确称取国家标准物质 GBW07291 和 GBW07292 各 20.00 g,然后分别准确加入高纯 Pt 和 Pd 2 000 μg 和 4 000 μg,测试后计算得出 Pt 和 Pd 的加标回收率分别在 97.1%~103.5%,101.5%~103.2%之间,满足测试要求(如表 4)。

表 3 标准样品分析结果  
Table 3 Analytical results of standard samples

| 项目 | GBW07288 | GBW07289  | GBW07290  | GBW07291  | GBW07292    | GBW07293    | GBW07294 |
|----|----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|----------|
| Pt | 测定值      | 0.26,0.27 | 1.67,1.63 | 6.50,6.48 | 60.7,56.9   | 19.5,20.1   | 449,447  |
|    | 平均值      | 0.27      | 1.65      | 6.49      | 58.8        | 19.8        | 448      |
|    | 推荐值      | 0.26      | 1.60      | 6.40      | 58.0        | 20.0        | 440      |
| Pd | 测定值      | 0.25,0.24 | 2.40,2.30 | 4.35,4.14 | 60.84,58.06 | 10.69,10.88 | 566,588  |
|    | 平均值      | 0.25      | 2.35      | 4.25      | 59.45       | 10.78       | 577      |
|    | 推荐值      | 0.26      | 2.30      | 4.60      | 60.0        | 11.3        | 568      |

表 4 加标回收实验  
Table 4 Recovery experiment

| 标准物质编号   | 测定元素 | 标准值/(μg/g) | 加标量/(μg/g) | 测定值/(μg/g) | 回收率/% |
|----------|------|------------|------------|------------|-------|
| GBW07291 | Pt   | 58         | 100        | 155.6      | 97.6  |
|          |      |            | 200        | 252.2      | 97.1  |
|          | Pd   | 60         | 100        | 162.4      | 102.4 |
|          |      |            | 200        | 265.4      | 102.7 |
| GBW07292 | Pt   | 20         | 100        | 123.5      | 103.5 |
|          |      |            | 200        | 218.4      | 99.2  |
|          | Pd   | 11.3       | 100        | 114.2      | 103.2 |
|          |      |            | 200        | 214.3      | 101.5 |

### 3 结语

本文建立了一种快速测定地质样品中痕量 Pt、Pd 的方法。通过国家标准物质的测定及精确度实验表明,本方法所需处理周期较短,操作过程较简单,分析结果准确、可靠,能较好地为实验室日常生产提供理论和技术支撑。

#### [参考文献]

邓云江. 2017. ICP-AES 内标法快速测定磷矿中的主要氧化物[J]. 贵州地质,34(01):60-62+44.  
段太成,甘树才,来雅文,等. 2002. C-410 树脂分离富集-电感耦

合等离子体质谱法测定地质样品中的金、铂、钯[J]. 分析化学,30(11):1363-1366.  
冯玉怀,李中玺,周丽萍. 2002. 现代分析仪器在贵金属分析中的应用及进展[J]. 黄金科学技术,10(3):1-6.  
甘树才,段太成,来雅文,等. 2002. DT-1016 型阴离子交换树脂分离富集金铂钯[J]. 岩矿测试,21(2):113-116.  
古国榜,陈剑波,朱萍. 2003. 正丁基苯并噻唑硫醚萃取分离钯、铂的研究[J]. 稀有金属,27(4):474-477.  
何敏,兰新哲,朱国才,等. 2004. D296 阴离子交换树脂分离富集原子吸收光谱法测定地质样品中的痕量金和钯[J]. 稀有金属,28(6):1038-1042.  
孙爱琴,唐志中,姚文生,等. 2003. 树脂分离富集-石墨炉原子吸收测定痕量钯[J]. 贵金属,24(3):36-40.  
孙霞,岳晓岚,郑松,等. 2017. 混酸密闭分解电感耦合等离子质谱法快速测定磷矿中的碘[J]. 贵州地质,34(01):55-59+54.

王永鑫,李守权. 2009. 原子吸收光谱法测定土壤和水系沉积物中的银[J]. 贵州地质,26(01):73-74.

学勘查[M]. 北京:地质出版社,1-8.

钟蓓. 2011. 金锑共生矿石中金的测定方法[J]. 贵州地质,28(01):76-78.

张洪,陈方伦. 1996. 铂族元素分析方法矿床地球化学及地球化

Determination of Trace of Pt and Pd in Geological Samples by ICP-MS after Separation and Concentration with Anion Exchange Resin

ZHOU Xiao-lin, KUANG Yun-suo, YANG Gang, PANG Wen-pin, YANG Bo-wei

(1. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China; 2. Guiyang Supervision in Inspection Center of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China; 3. School of Materials and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

[Abstract] A method was developed for quick determination of Pt and Pd in geological samples in this paper. After the calcination at 700℃ and the samples treated by aquaregia-hydrochloric acid. Pt and Pd were absorbed with strongly basic anion exchange resin on a vibrator. The adsorption material is ashed and dissolved with aqua regia, then extracted by 5% HCl. The concentrations of Pt and Pd were determined by ICP-MS internal standard method( Rh as the internal standard). The detection limits obtained were 0. 2 μg · L<sup>-1</sup> or Pt and 0. 4 μg · L<sup>-1</sup> for Pd, RSD were 4. 01% for Pt and 4. 19% for Pd, recoveries were between 97. 1% to 103. 5% and 101. 5% to 103. 2% respectively. By detect 7 national standard sample( GBW07288-GBW07294 ), the estimate value is consistent with the standard value basically. This method is simple and quick with good accuracy and precision. The determination results matched well with the certified value.

[Key words] Strongly basic anion exchange resin; Concentration; Pt; Pd; ICP-MS