

文章编号:1008-0244(2003)03-0080-08

# 贵金属多元素分析进展

任 曼<sup>1,2</sup>, 邓海琳<sup>1</sup>, 漆 亮<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要:**近年来, 贵金属多元素精确分析在科研与工业界已引起广泛关注。本文就国内外贵金属分析常用的试样分解方法、分离富集方法与现代仪器分析技术进行总结和评述, 并对未来发展的趋势进行了展望。

**关键词:**贵金属; 多元素分析; 前处理; 仪器分析

**中图分类号:** P599      **文献标识码:** A

贵金属具有独特的优良性质, 在石油化工、冶金、地球化学、材料、环境科学、电子、生物学、医学等诸多领域中得到广泛应用。贵金属分析, 作为贵金属研究与应用的的重要组成部分, 一直受到广泛重视。<sup>[1,2]</sup>

贵金属在天然物料与某些工业产品中含量极低, 分布不均, 基体复杂, 因此, 贵金属的精确分析长期以来是一项艰巨的任务<sup>[3]</sup>。近年来, 随着科学技术的发展, 一些高效分解和分离富集方法的出现, 以及大型分析仪器的开发, 使贵金属的分析由单一元素测定向多元素同时或连续精确测定发展<sup>[4]</sup>。本文着眼于多元素同时或连续测定, 对近年来国内外贵金属的试样分解、分离富集方法与现代仪器分析技术的应用进行总结和评述。

## 1 样品分解

贵金属分析常见的样品分解方法有火试金, 碱熔法和酸溶法。

### 1.1 火试金

作为一种传统经典的方法, 火试金法能同时分解样品并富集待测元素, 是贵金属分析普遍使用的手段。将样品和某些熔剂共熔, 贵金属因富集在金属扣中而与样品基体分离。火试金有铅试金、铋试金、锡试金、锑试金、铜铁镍试金、钨试金等多种方法。其中钨试金熔炼温度低, 硫化镍比

重大而易与熔渣分开, 含大量硫化物的试样不必预处理。此外钨试金还具有以下优点: (1) 取样量大 (10 ~ 100 g), 样品代表性好, 有利于克服贵金属“块金效应”对分析精确度的影响; (2) 富集效率高, 能定量回收全部的贵金属; (3) 适用范围广, 天然材料与工业产品均可用; (4) 分析结果可靠、准确度高; (5) 当样品均一性较好时, 试金扣可以直接用于仪器测试, 能简化分析流程, 所以, 钨试金已经成为国内外应用最广的方法<sup>[5-9]</sup>。Oguri<sup>[10]</sup>用硫化镍试金, 两次 Te 共沉淀后, 经等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定铂族元素和 Au, 回收率 > 97%。

熔剂配方是影响钨试金回收率的关键因素, 不同样品要求各异。Paukert 和 Rubeska<sup>[11]</sup>系统地研究了火试金中影响贵金属回收率的两个参数:  $E = (\text{样品质量} + \text{熔剂质量}) / \text{试金扣质量}$ , Sc-试金扣中 S 的含量。实验表明: 当 Sc 在 30% ~ 50% 内,  $E \geq 30\%$  时, 回收率都比较高; 然而当 E 很高时, 熔剂配方必须考虑样品本身硫的含量。McDonald 等<sup>[12]</sup>在处理一些富镁 ( $w(\text{MgO}) > 30\%$ ,  $w(\text{SiO}_2) < 40\%$ ) 或碳酸岩型金伯利岩时, 在以往熔剂配方中加入更多的硼砂或  $\text{SiO}_2$ , 回收率可由原来的 84% ~ 92% 提高到 94% ~ 98%。

熔剂镍中贵金属空白高是钨试金的显著缺点, 一般只适合分解贵金属含量为  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  的样品。吕彩芬等<sup>[13]</sup>通过多种提纯方法比较, 发现试金-碲共沉淀对镍的提纯效果最好, 提纯后空白为  $4.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} (\text{Au}) \sim 0.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} (\text{Rh})$ 。如何进一步降低空白, 掌握火试金条件将成为以后的研究重点。

收稿日期: 2002-06-19; 修回日期: 2002-12-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 973 项目 (G1999043205); 中科院知识创新项目 (KZXZ-101)

第一作者简介: 任曼 (1977—), 女, 硕士研究生, 实验地球化学。

Email: renmangm@21cn.com

## 1.2 碱熔

碱熔是利用样品和强氧化性碱如  $\text{Na}_2\text{O}_2$  或  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (有时须加入  $\text{NaOH}$ ) 混匀, 加热后, 样品中贵金属转化成水溶性盐的原理, 来达到分解样品的目的。碱熔分解样品能力很强, 历史悠久。对同一样品分别用碱熔和酸浸取处理, 结果表明碱熔结果由于分解能力更强而更好<sup>[14]</sup>。由于该法可以处理难熔相, 费用低, 容易操作, 对于贵金属含量较高 ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以上), 以及实验结果要求不严格的样品还是很有用<sup>[15]</sup>。但该法也存在诸多缺点, 如: (1) 取样量有限, 一般小于 5 克; (2)  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaOH}$  不能象酸一样可以提纯, 空白也较高; (3) 大量溶剂的加入使溶液中可溶性固体含量加大, 如果不对贵金属进行分离富集, 将对仪器测试造成不良的影响; (4) 氧化性的碱性溶剂对金属材料的坩埚腐蚀严重; (5) 被腐蚀的坩埚材料也会带来污染。因此, 该法难以用于贵金属含量在  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以下样品的精确分析。

## 1.3 酸溶

酸溶是利用贵金属在强酸以及强氧化剂的作用下生成水或酸溶物, 而使样品分解。常用的酸有  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等。一般而言, 由于酸浸取不能完全分解样品, 实验结果难以完全定量<sup>[14]</sup>。高压酸分解<sup>[16]</sup>以及 Carius tube (又叫玻璃封管法)<sup>[17,18]</sup>能使样品完全分解。由于试剂易提纯, 贵金属本底降低 (远远低于火试金和碱熔), 样品分解彻底, 封闭体系使贵金属同位素达到完全平衡, 所以高压酸分解和 Carius tube 分解法特别适合于贵金属含量远低于  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  的精确测定。值得一提的是, Carius tube 完全封闭, 易挥发的 Os 不会丢失, 最能精确测定 Re-Os 同位素体系<sup>[19]</sup>。但是, 高压酸分解和 Carius tube 分解法由于需要采用高压设备以及冷冻装置, 操作不安全, 费用高, 所以目前难以用于常规分析。

## 2 分离富集方法

为了消除基体干扰、同量异位素干扰以及峰漂移, 对试样溶液中贵金属的分离富集是必要的<sup>[20]</sup>。随着多元素分析技术的发展, 出现了很多与之适应的分离富集方法, 其中常用的有共沉淀、离子交换/吸附以及溶剂萃取等。

### 2.1 共沉淀

在样品溶液中加入共沉淀剂以及还原剂后, 贵金属被还原而和沉淀剂一起沉淀, 从而与基体

元素分离, 是常用的贵金属分离富集方法。使用的沉淀剂有碲、硫脲、汞、锰等, 其中碲做沉淀剂、 $\text{SnCl}_2$  做还原剂的方法因操作简单运用最广泛<sup>[21, 22]</sup>。影响碲共沉淀的因素主要有反应时间、反应温度、体系氧化-还原环境、酸度等。通过控制操作条件, 回收率可达 90% 以上<sup>[23]</sup>。在共沉淀时, Ir 的回收率普遍不高, 在样品溶液加入 KI 溶液, 能大幅提高 Ir 的回收率 (由 33% 提高到 97.5%)<sup>[24]</sup>。本法的缺点是氧化还原电位和贵金属类似的元素也会沉淀, 对分析造成一定的影响。另外, 采用共沉淀方法还需考虑基体物质消耗还原剂的量以及所带来的本底问题。

### 2.2 离子交换/吸附

离子交换/吸附是近年来研究与应用最为活跃的贵金属分离富集方法。由于贵金属能和很多非金属元素形成较强的配位键, 因此能被诸多有机物、无机物吸附或进行离子交换。采用动态的离子交换/吸附是常用的方法。吸附剂有纤维<sup>[25]</sup>、巯基棉<sup>[26]</sup>、硅胶<sup>[27]</sup>、以及其他树脂<sup>[28]</sup>等。为了提高 Ir 的回收率, 在试液上柱前先对贵金属氯化氧化 (将 Ir(III) 氧化成 Ir(IV)), 经两次吸附后, 所得树脂经稀酸淋洗再直接灰化, 残渣用浓硝酸溶解进行仪器测试<sup>[29]</sup>。表 1 列出了不同树脂或吸附剂分离富集贵金属的回收率。

该法具有交换剂/吸附剂的比表面积大、活性好、吸附速度快、吸附容量高, 可同时分离富集多个贵金属元素等优点。用离子交换时, 综合考虑样品基体成分、含量、化学性质等, 对分离富集贵金属是非常必要的。

### 2.3 溶剂萃取

溶剂萃取是利用贵金属化合物在两种溶剂中溶解度不同的原理, 通过液-液、液-固萃取, 而将贵金属分离富集的。高云涛等<sup>[41]</sup>研究了丙醇-硫酸铵-水液-液体系对 Au(III)、Rh(III)、Pt(IV)、Pd(II) 氯化亚锡络阴离子的萃取行为以及体系在盐酸介质中的分相条件。实验表明在盐酸介质中体系可以同时萃取四种元素, 萃取率分别为 99.2%、98.3%、99.4%、99.0%。方法对阳极泥、砂铂矿、废催化剂样品的分离分析结果与其他方法相符。其他萃取方法有: 聚乙烯基吡咯烷酮-盐-水固-液体系萃取分离金、钯、铂溴络阴离子<sup>[42]</sup>, 丙醇-盐-水体系分离钯铂<sup>[43]</sup>, 以 2-巯基苯并噻唑为络合剂, 用熔融萘萃取痕量的铂和铑<sup>[44]</sup>。由于目前还没有一种高效萃取体系能将

所有贵金属定量地与其他元素分离,所以和共沉淀、离子交换/吸附相比,溶剂萃取较少用于贵

属的多元素分析。相对而言,此法测定 Re - Os 同位素体系比较常见<sup>[45]</sup>。

表 1 树脂与吸附剂分离富集贵金属的回收率比较

Table 1. Comparison of the recoveries of precious metals on resin or sorbents

树脂或吸附剂	分离贵金属元素	回收率/%	文献
Bio-Rad AG 1X8 阴离子树脂	Pt、Pd、Ru、Ir	75-95	[30]
$\alpha$ -氨基喹啉 (AP)	Ir	91.0 $\pm$ 1.8	[31]
Bio-Rad AG 1X8 阴离子树脂	Pt、Pd、Ru、Ir	90 $\pm$ 10	[32]
Dowex AG 50W-X8 阳离子树脂	Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Au	87-100	[33]
国产 717 阴离子树脂	Au、Pt、Pd	90-110	[34]
疏胺螯和树脂 (NK8310)	Au、Pt、Pd、Ag	97-104	[35]
螯和树脂 YPA4	Os、Pt、Pd	94.7-97	[36]
双疏胺螯和形成树脂	Au、Pd、Pt	>95	[37]
国产 732# 阳离子树脂	Au、Pt、Pd、Rh	92.4-107	[38]
奎宁负载阳离子树脂	Au、Pt、Pd	>90	[39]
聚丙烯吸附剂 SSFS	Pd(II)、Pt(IV)、Rh(III)	>95	[40]

### 3 仪器测试

随着各学科研究的深入,待测元素含量越来越低,促进了仪器测试技术不断发展,痕量、超痕量贵金属多元素的同时或连续测定已成为可能。

#### 3.1 等离子体质谱法(ICP-MS)

ICP-MS 是二十世纪八十年代初发展起来的多元素痕量测试方法。ICP-MS 综合了等离子体极高的离子化能力和质谱的高分辨、高灵敏度及连续测定多元素的优点,检出限低至(0.001~0.1) ng·ml<sup>-1</sup>,测定的线性范围宽达 5~6 个数量级,还可测定同位素比值。用同位素稀释法测定回收率低的元素,已成为贵金属多元素测定最有潜力的方法之一<sup>[46-49]</sup>。

ICP-MS 测定贵金属元素时,选择恰当的待测元素同位素是很重要的。表 2 列出了测定贵金属元素的质谱干扰情况。一般而言,同量异位干扰比多原子干扰严重,氧化物干扰比其他多原子干扰严重。因此,选择同位素总的原则是:若无干扰,选择丰度最高的同位素进行测定;如果干扰小,可用干扰元素进行校正;如果干扰严重,则选择丰度较低的没有干扰的同位素进行测定。

获取待测元素结果常用的方法有:外标法、内标法、标准加入法和同位素稀释法。外标法适合于溶液成分简单的条件实验。内标法能在一定程度上克服基体效应,是常用的方法。标准加入法的优点是基体匹配,结果准确,但费时,费钱。同位素稀释法不受回收率影响,能克服基体效应,是很精确的方法。采用同位素稀释法的关键是同位

素平衡,目前的研究表明,高压酸分解或 Carious tube 酸溶法是同位素平衡最彻底的方法。但是 Au 和 Rh 是单同位素元素,不能用同位素稀释法测定。总之,条件实验用外标法;分析实际样品时,用内标法测 Rh 和 Au,其余贵金属元素用同位素稀释法;回收率测试用标准加入法。

多数情况下,等离子体质谱法采用溶液进样。激光烧蚀样品技术大大减少了样品前处理的时间<sup>[50-52]</sup>。但是,固样进样基体影响严重,贵金属同位素不能达到平衡,所以该法一般用于快速分析或成分简单、贵金属分布均一的样品。此外,利用流动注射进样,可以克服 ICP-MS 要求可溶性固体含量低的缺点,还能克服基体效应,将越来越引起关注<sup>[53]</sup>。

#### 3.2 中子活化分析法(NAA)

中子活化分析的灵敏度高,准确度好,污染少,适用于地质样品、宇宙物质中超痕量贵金属的测定。为克服基体效应,进行预富集与放化分离常常是需要的。海洋沉积物和结核经铀试金分解后,试金扣中的贵金属元素用 NAA 测定,结果令人满意<sup>[54]</sup>。

对贵金属而言,用中子活化分析灵敏度最高的是 Ir、Au 和 Rh<sup>[29,55]</sup>。该法的检出限很低,可以和等离子体质谱法媲美。用铀试金-中子活化和等离子质谱分析地质样品中铂族元素,发现用中子活化分析 Ir 的检出限高十倍,其余的比等离子质谱低,两种方法可以互补<sup>[56]</sup>。但是核辐射对人体有害,且设备受到地域限制,使用难以普及。

表2 ICP-MS测定贵金属元素的质谱干扰情况

Table 2. Interference of the mass spectra on precious metals determined by ICP-MS

元素	质量数	相对丰度(%)	同量异位干扰	多原子干扰	测定常用的同位素	
Ru	96	5.51	Zr (2.80) Mo (16.53)	-	<sup>99</sup> Ru	
	98	1.87	Mo (23.78)	-	<sup>101</sup> Ru	
	99	12.72	-	<sup>62</sup> Ni <sup>37</sup> Cl <sup>64</sup> Ni <sup>35</sup> Cl <sup>64</sup> Zn <sup>35</sup> Cl <sup>61</sup> Ni <sup>38</sup> Ar <sup>61</sup> Ni <sup>38</sup> Ar <sup>63</sup> Cu <sup>36</sup> Ar		
	100	12.62	Mo (9.63)	<sup>84</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>60</sup> Ni <sup>40</sup> Ar <sup>65</sup> Cu <sup>35</sup> Cl <sup>62</sup> Ni <sup>38</sup> Ar		
	101	17.07	-	<sup>84</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>61</sup> Ni <sup>40</sup> Ar <sup>64</sup> Ni <sup>37</sup> Cl <sup>85</sup> Rb <sup>16</sup> O <sup>66</sup> Zn <sup>35</sup> Cl <sup>65</sup> Cu <sup>36</sup> Ar		
	102	31.63	Pd (0.96)	<sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> O		
	104	18.58	Pd (10.97)	<sup>64</sup> Zn <sup>40</sup> Ar <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>88</sup> Sr <sup>16</sup> O		
Rb	103	100	-	<sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Ar <sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	<sup>103</sup> Rb	
Pd	102	0.96	Ru (31.63)	<sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> O	<sup>105</sup> Pd	
	104	10.97	Ru (18.58)	<sup>64</sup> Zn <sup>40</sup> Ar <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>88</sup> Sr <sup>16</sup> O	<sup>108</sup> Pd	
	105	22.23	-	<sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O <sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar <sup>88</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	<sup>106</sup> Pd	
	106	27.33	Cd (1.22)	<sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>66</sup> Zn <sup>40</sup> Ar <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H		
	108	26.71	Cd (0.88)	<sup>92</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>92</sup> Mo <sup>16</sup> O		
	110	11.81	Cd (12.39)	<sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>94</sup> Mo <sup>16</sup> O		
	Os	184	0.02	W (30.64)	<sup>168</sup> Er <sup>16</sup> O <sup>168</sup> Yb <sup>16</sup> O	<sup>188</sup> Os
186		1.59	W (28.41)	<sup>170</sup> Er <sup>16</sup> O <sup>170</sup> Yb <sup>16</sup> O	<sup>189</sup> Os	
187		1.64	Re (62.93)	<sup>171</sup> Yb <sup>16</sup> O		
188		13.3	-	<sup>172</sup> Yb <sup>16</sup> O		
189		16.1	-	<sup>173</sup> Yb <sup>16</sup> O		
190		26.4	Pt (0.013)	<sup>174</sup> Yb <sup>16</sup> O <sup>174</sup> Hf <sup>16</sup> O		
192		41.0	Pt (0.78)	<sup>176</sup> Yb <sup>16</sup> O <sup>176</sup> Lu <sup>16</sup> O <sup>176</sup> Hf <sup>16</sup> O		
Ir		191	37.3	-	<sup>175</sup> Lu <sup>16</sup> O	<sup>191</sup> Ir
		193	62.7	-	<sup>177</sup> Hf <sup>16</sup> O	<sup>193</sup> Ir
Pt		190	0.013	Os (26.4)	<sup>174</sup> Yb <sup>16</sup> O <sup>174</sup> Hf <sup>16</sup> O	<sup>194</sup> Pt
	192	0.78	Os (41.0)	<sup>176</sup> Yb <sup>16</sup> O <sup>176</sup> Lu <sup>16</sup> O <sup>176</sup> Hf <sup>16</sup> O	<sup>195</sup> Pt	
	194	32.9	-	<sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O	<sup>196</sup> Pt	
	195	33.8	-	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O		
	196	25.3	Hg (0.146)	<sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>180</sup> W <sup>16</sup> O <sup>180</sup> Ta <sup>16</sup> O		
	198	7.21	Hg (10.02)	<sup>182</sup> W <sup>16</sup> O		
Au	197	100	-	<sup>181</sup> Ta <sup>16</sup> O <sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	<sup>197</sup> Au	

注:括号里的数据为相对丰度。

### 3.3 负离子热表面电离质谱法(NTIMS)

负离子热表面电离质谱法是近年发展的质谱技术,可以用于贵金属同位素年龄的研究,为年代学的研究提供了有力保障<sup>[57]</sup>。和 ICP-MS 不同,该法是通过质谱对待测元素的负离子进行测试的。由于元素形成负离子所需的能量较形成正离子的能量低很多,所以离子化率高,检出限比 ICP-MS 低。Creaser<sup>[58]</sup>用 NTIMS 分析 Re-Os 体系,他们的离子产率分别为:2%~6%(Os), >20%(Re),检出限达 pg·ml<sup>-1</sup>。由于该法分析 Re-Os 没有同量异位干扰,不需要分离 Os 和 Re,简化了整个分析流程。尽管贵金属多元素的分析越来越多地用等离子体质谱法测定,但是等离子体质谱法存在 Os 和 Re 同位素的同量异位干扰问题,所以能精确测试 Os 和 Re 的 NTIMS 有不可取代的作用。

### 3.4 其他方法

除了上述三种方法外,多道石墨炉原子吸收

光谱(GFAAS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)也能用于贵金属的分析。多道石墨炉原子吸收光谱能较好地克服火焰原子吸收光谱法的低原子产率、低灵敏度的缺点,检出限可达 ng·ml<sup>-1</sup>以下。Brzezicka 和 Baranowska<sup>[59]</sup>用该法测定了铜矿中痕量铂族元素,并探讨了干扰元素的影响。ICP-AES 法背景发射低,干扰少,检测线性范围宽,不仅能测定痕量的贵金属,还能测定贵金属合金中一些高含量组分<sup>[36]</sup>。但是这两种方法不能用于同位素的测试,已经逐步为 ICP-MS 等其他方法取代。

## 4 展望

从近年来国内外贵金属分析的发展与应用可以看出,在痕量与超痕量贵金属元素测定中,一个基本的模式可以归结为:有效的样品分解方法,高效的分离富集方法与简便、快速、准确的多组分仪

器分析的结合。其中硫化镍试金取样量最大,适合贵金属含量为  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  的样品分解;含量远低于  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  的样品最好用空白低的高压酸分解和 Carius tube 酸分解。共沉淀以及离子交换为重要的分离富集法,而等离子体质谱法因众多优点而将越来越为人们重视。在年代学研究中, Carius tube 分解样品,溶液中待测元素经分离富集后,用负离子热表面质谱测定,能取得很精确的结果,将成为主要的研究方向。随着科学技术的进步,未来贵金属分析将朝以下几方面发展:

(1) 在测定的元素个数上,将从单元素向多元素同时或连续测定的方向发展。

(2) 在分析方法上,将从离线/手动操作向在

线/自动方式发展。

(3) 在数据采集与处理上,化学计量法、模式识别、专家系统、人工智能、神经网络等数学方法的应用,将有助于提高试验数据的系统性、完整性与准确性。

(4) 随着现代生命科学、环境科学、材料科学与分析科学的发展,人们对生物、环境,产品中贵金属的存在形态日益关注<sup>[60]</sup>。由此可见,除含量分析外,形态分析将成为贵金属测定的新兴领域。

可以预见,随着分析技术的不断发展,必将促进贵金属科研与应用水平地不断提高,从而有力地促进国民经济的发展。

### 参 考 文 献

- [1] 赵敏政. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1997.1~7.
- [2] 董守安. 贵金属材料分析[J]. 岩矿测试,2000,19(1):20~31.
- [3] Reddi G S, Rao C R M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials [J]. *Analyst*, 1999, 124: 1 531 ~ 1 540.
- [4] Kubrakova I V, Kudinova T F, Kuz'min N M, et al. Determination of low levels of platinum group metals: new solutions [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 334(1-2): 167 ~ 175.
- [5] 吴瑞林,李茂书,吴立生. 贵金属试金分析方法评论[J]. 贵金属,1997,18(1):44~48.
- [6] 孙亚莉,管希云,杜安道. 镍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.
- [7] Ravizza G, Pyle D. PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration [J]. *Chem. Geol.*, 1997, 141(3-4): 251 ~ 268.
- [8] Klemm W, Bombach G. PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration [J]. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, 370(5): 641 ~ 648.
- [9] Sun Y L, Guan K, Du A D. Determination of platinum group elements by ICP - MS with nickel sulfide fire assay collection and tellurium coprecipitation [J]. *ICP Inf. Newsl.*, 1998, 24: 114 ~ 115.
- [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]. *Chem. Geol.*, 1999, 157: 189 ~ 197.
- [11] Paukert T, Rubeska I. Effects of fusion charge composition in the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1993, 278: 125 ~ 136.
- [12] McDonald I, Hart R J, Tredoux M. Determination of the platinum-group elements in South African kimberlites by nickel sulphide fire-assay and neutron activation analysis [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 289: 237 ~ 247.
- [13] 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,等. 硫镍试金 - 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.
- [14] Nogueira C A, Figueredo M G. Determination of platinum, palladium, iridium and gold in selected geological reference materials by radiochemical neutron activation analysis: Comparison of procedures based on aqua regia leaching and sodium peroxide sintering [J]. *Analyst*, 1995, 120: 1 441 ~ 1 443.
- [15] Enzweiler J, Potts P J, Jarvis K E. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation [J]. *Analyst*, 1995, 120: 1 391 ~ 1 396.
- [16] Meisel T, Moser J, Fellner N, et al. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and oth-

- er geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion [J]. *Analyst*, 2001, 126: 322 ~ 328.
- [17] Pearson D G, Woodland S J. Solvent extraction / anion separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS [J]. *Chem. Geol.*, 2000, 165: 87 ~ 107.
- [18] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-bland rhenium- osmium analysis [J]. *Anal. Chem.*, 1995, 67(13): 2 136 ~ 2 141.
- [19] Peucker-Ehrenbrink B, Blum J G. Re-Os isotope systematic and weathering of Precambrian crustal rocks: Implications for the marine osmium isotope record [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62(19/20): 3 193 ~ 6 203.
- [20] Coedo A G, Dorado M T, Padilla I, et al. Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 340: 31 ~ 40.
- [21] 曾惠芳, 戴朝玉. 硼氢化钠还原共沉淀 - 电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中痕量钨铍铀金和铂 [J]. 岩矿测试, 1995, 15(2): 92 ~ 96.
- [22] 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 ~ 27.
- [23] 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 revised [J]. *Chem. Geol.*, 2002, 185 (3-4): 179 ~ 190.
- [24] Amosse J. Determination of platinum-group elements and gold in geological matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) after separation with selenium and tellurium carriers [J]. *Geostand. NewsL.*, 1998, 22(1): 93 ~ 102.
- [25] 徐立强, 蔡锡明. 痕量铂的在线罗丹宁螯合纤维预富集电感耦合等离子体发射光谱法测定研究 [J]. 分析测试技术与仪器, 1994, 2: 6 ~ 12.
- [26] 柳少峰, 祝廷芳, 董文霞, 等. 巯基棉分离 ICP - AES 法测定催化剂中钨和铂 [J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14 (5): 55 ~ 58.
- [27] Qiaosheng Pu, Zhixing Su, Zhide Hu, et al. 2 - Mercaptobenzothiazole - bonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13 (4): 249 ~ 253.
- [28] 李春生, 柴之芳, 杨雪峰, 等. 放射性示踪技术研究金、铂在新型大孔树脂 HHY-10A 上的离子交换行为 [J]. 核技术, 1997, 20 (7): 395 ~ 398.
- [29] Dai X X, Koeberl C, Fröschl H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 436: 79 ~ 85.
- [30] Rehkamper M, Halliday A N. Development and application of new ion-exchange techniques for the separation of the platinum group and other siderophile elements from geological samples [J]. *Talanta*, 1997, 44: 663 ~ 672.
- [31] Dai X X, Chai Z F, Mao X Y, et al. An  $\alpha$  - amino pyridine resin preconcentration method for iridium in environmental and geological samples [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 403: 243 ~ 247.
- [32] Yi Y V, Masuda A. Simultaneous determination of ruthenium, palladium, iridium, and platinum at ultratrace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry in geological samples [J]. *Anal. Chem.*, 1996, 68(8): 1 444 ~ 1 450.
- [33] Ely J C, Neal C R, O' Neill Jr. J A, et al. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS) [J]. *Chem. Geol.*, 1999, 157: 219 ~ 234.
- [34] 曹淑琴, 李滦宁, 毛世忠, 等. 阴离子交换树脂分离 - 发射光谱法测定地质样品中的金、钨和铂 [J]. 光谱实验室, 1995, 12 (5): 31 ~ 33.
- [35] 李志强, 沈慧君. NK8310 螯合树脂分离富集地质样品中痕量金银铂钨及其测定 [J]. 岩矿测试, 2001, 20(2): 91 ~ 99.
- [36] 秦永超, 汪祖成, 白帆, 等. 螯合树脂静态富集/电热蒸发 (ETV) - ICP - AES 测定铂族元素 Pt, Pd 和 Os [J]. 分析实验室, 1997, 16(4): 5 ~ 8.
- [37] 张凯, 鲍长利, 李增文, 等. 双硫脲螯合形成树脂分离富集地质样品中的微量金、铂、钨及其测定 [J]. 分析化学, 1997, 25(4): 404 ~ 407.
- [38] 陈淑桂, 左言林, 宋浩威, 等. 阳离子交换树脂分离 - 偏最小二乘法测定地质样品中的金、铂、钨、铀 [J]. 分析化学, 1996, 24(9): 1 056 ~ 1 058.
- [39] 刘怀志, 汪祖成, 汪福意, 等. ICP - AES 研究负载奎宁树脂对金、铂、钨的吸附 [J]. 武汉大学学报 (自然科学版),

- 1999, 45(4): 395 ~ 398.
- [40] Kovalev I A, Bogacheva L V, Tsylin G I, *et al.* FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores [J]. *Talanta*, 2000, 52 (1): 39 ~ 50.
- [41] 高云涛, 吴立生, 王伟. 丙醇 - 硫酸铵 - 水液 - 液体系萃取分离铂、钯、铑和金 [J]. 分析化学, 2001, 29(8): 901 ~ 903.
- [42] 吴立生, 高云涛. 非有机溶剂萃取分离贵金属的研究—聚乙烯基吡咯烷酮 - 盐 - 水固 - 液萃取分离金、铂、钯溴络阴离子 [J]. 分析实验室, 1998, 17(3): 81 ~ 83.
- [43] 高云涛, 吴立生. 氯化钠存在下丙醇 - 碘化钾体系萃取分离铂、钯的研究 [J]. 分析实验室, 2001, 20 (3): 14 ~ 16.
- [44] 肖宏展, 梁树权. 熔融萃取法富集痕量铂和铑—石墨炉原子吸收光谱测定 [J]. 分析实验室, 1994, 13 (1): 31 ~ 34.
- [45] Cohen A S, Waters F G. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 332: 269 ~ 275.
- [46] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K E. Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedure for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1997, 122: 19 ~ 26.
- [47] Qu Wenjun, Du Andao, Zhao Dunmin. Determination of 187Os in molybdenite by ICP - MS with neutron-induced 186Os and 188Os spikes [J]. *Talanta*, 2001, 55: 815 ~ 820.
- [48] 黄珍玉, 张勤, 胡克, 等. 等离子体质谱法直接测定地球化学样品中金铂钯 [J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 15 ~ 19.
- [49] 谢烈文, 侯泉林, 阎欣, 等. 电感耦合等离子体质谱分析通古斯大爆炸地区沉积物中超痕量铂族元素 [J]. 岩矿测试, 2001, 20(2): 88 ~ 90.
- [50] Elisa K, Shibuya, Jorge E S S, *et al.* Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13 (9): 941 ~ 944.
- [51] Hirata T, Hattori M, Tanaka T. In-situ osmium isotope ratio analyses of iridosmines by laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chem. Geol.*, 1998, 144: 269 ~ 280.
- [52] Motelica-Heino M, Rauch S, Morrison G M, *et al.* Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 436(2): 233 ~ 244.
- [53] 曹淑琴, 陈杭亭, 曾宪津, 等. 流动注射-电感耦合等离子体质谱法的基体效应 [J]. 分析化学, 2000, 28(12): 1 476 ~ 1 480.
- [54] Li Xiaolin, Tong Chunan, Zhu Jieping, *et al.* Determination of platinum group elements in four new reference samples of marine sediments and nodules by neutron activation analysis after nickels sulphide fire assay preconcentration [J]. *Geostand. Neustl.*, 1996, 20(2): 263 ~ 266.
- [55] Wildhagen D, Krivan V. Determination of platinum in environmental and geological samples by radiochemical neutron activation analysis [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 274(2): 257 ~ 266.
- [56] 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): 539 ~ 537.
- [57] 杜安道, 赵敏, 王淑贤, 等. Carus 管溶样-负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄 [J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 247 ~ 252.
- [58] Creaser R A, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium, and iridium [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 397 ~ 401.
- [59] Brzezicka M, Baranowska I. Methods for separation of trace amounts of platinum and investigation of the influence of interfering elements during platinum determination in copper ores and copper concentrates by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56 (12): 2 513 ~ 2 521.
- [60] Rao C R M, Reddi G S. Platinum group metals (PGM), occurrence, use, and recent trends in their determination [J]. *Trends in Anal. Chem.*, 2000, 19(9): 565 ~ 586.

## DEVELOPMENT IN MULTI-ELEMENT DETERMINATION OF PRECIOUS METALS

REN Man<sup>1,2</sup>, DENG Hai-ling<sup>1</sup>, QI Liang<sup>1</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

### Abstract

In recent years, modern methods of multi-element analysis of precious metals have attracted wide attention in scientific research and industry. The application and development in the decomposition of samples, separation and enrichment, and modern instrumental analysis of precious metals have been reviewed. Finally, the tendency for analysis of precious metals is also prospected.

**Key words:** precious metal; multi-element determination; pretreatment; modern instrumental analysis