

王水溶样-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中的金

马景治 李策 张明杰 熊玉祥

(湖北省地质实验测试中心,武汉 430034)

摘要 称取 10.00 g 样品放于马弗炉中 700 °C 条件下焙烧后,加入约 60 mL 王水,盖上表面皿于低温电热板(1 000 W)溶解 40 min,加入 5 mL 动物胶(20 g/L),搅拌均匀后加入等体积的水,抽滤,滤液定容至 500 mL,分液后以 10 ng/mL 的 Rh 为内标建立了王水溶样-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法快速测定地质样品中金的分析方法。方法适用于检测 0.1~10 $\mu\text{g/g}$ 品位的矿石样品,对国家一级标准物质 GBW07209、GBW07808、GBW07809、GBW07300 进行 12 次测定,其相对标准偏差 RSD 均小于 5%,相对误差 RE 均小于 2%。方法具有简单快速等优势,在实际应用中得到满意的结果。

关键词 王水溶样;电感耦合等离子体质谱法;地质样品;金

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)02-0048-04

Direct Determination of Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Aqua Regia Sampling Preparation

MA Jingzhi, LI Ce, ZHANG Mingjie, XIONG Yuxiang

(Hubei Province Geological Experimental Testing Center, Wuhan, Hubei 430034, China)

Abstract Weighed 10.00 g samples and put in muffle furnace at 700 °C for one hour, then added about 60 mL aqua regia, covered the surface dish and dissolved in the low temperature electric heating plate(1 000 W) for 40 minutes, added 5 mL gelatin (20 g/L), after mixing, adding equal volume of water, draining and filtrating, the filtrate was dissolved to 500 mL. A rapid method for the determination of gold in geological samples by aqua regia-inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) was developed using Rh of 10 ng/mL as internal standard. This method is suitable for the analysis of 0.1—10 $\mu\text{g/g}$ grade ore samples. The certified reference material of GBW07209, GBW07808, GBW07809, GBW07300 were repeatedly tested. The relative standard deviation(RSD, $n=12$) was less than 5% and relative error(RE) is less than 2%. This method has the advantages of simplicity and rapidity, and has obtained satisfactory results in practical application.

Keywords aqua regia sampling preparation; inductively coupled plasma mass spectrometry; geological samples; gold

收稿日期:2019-06-19 修回日期:2019-12-25

作者简介:马景治,男,助理工程师,主要从事岩石矿物分析研究。E-mail:cugedu@163.com

本文引用格式:马景治,李策,张明杰,等.王水溶样-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中的金[J].中国无机分析化学,2020,10(2):48-51.

MA Jingzhi, LI Ce, ZHANG Mingjie, et al. Direct Determination of Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Aqua Regia Sampling Preparation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 48-51.

前言

随着地矿行业不断的发展,许多含金矿被陆续开发,金的分析测试技术也不断地进步。当前,常用的分析方法有滴定法、分光光度法、电化学分析方法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法以及电感耦合等离子体质谱法^[1-2]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法因具有低的检出限、宽的线性范围等优点被广泛应用于痕量金的测定^[1,3-4]。地壳中金的分布不均并且丰度相对较低,为了保证分析结果的准确度和精密度,通常在对金含量分析时需称取较大的量来保证试样的代表性,然后通过活性炭或泡塑等材料对金进行富集后测定^[2,5]。在这一过程中不仅实现了对金的富集,同时实现了基质分离,该方法目前已经成为一种成熟的分析技术手段。

本论文对活性炭吸附-火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定低品位金矿石中的金含量进行了研究。样品经过焙烧后用王水溶解,活性炭吸附,再将富集后的金灰化、王水复溶后进行 FAAS 测定,该方法能够准确测定金品位范围为 0.1~5 g/t,并在实际生产中得到了很好的应用。但是该方法操作过程繁琐,从接到样到报告发出至少需要两个工作日

才能完成,不能满足金含量的快速测试要求,同时由于环节多引入误差的机率也会增加,分析结果的准确度难以控制。葛艳梅^[6]提出了王水溶样-火焰原子吸收光谱法直接测定高品位金的方法,全面地研究了基体元素对测定的影响,该方法无需富集过程,大大地缩短了分析时间,受此启发对中低品位金的测定方法进行了研究。实验表明,当取样量为 10.00 g,样品经王水溶解后,分离滤渣,定容至 500 mL 容量瓶中,分取溶液后,采用 ICP-MS 法直接测定可以得到准确的结果。针对这一现象本文进行了一系列的基体干扰实验研究,建立了一种中低品位金快速分析方法。通过对外检样品以及金矿石国家一级标准样品分析验证了该方法的可行性,对样品中基体的干扰情况进行了全面分析,确定了该方法的适用范围。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

NexION 300X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国珀金埃尔默公司),采用同心雾化器,Ni 锥;AA 400 型原子吸收分光光度计(美国珀金埃尔默公司),其工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Working conditions of the instrument

ICP-MS		AAS	
工作参数	设置条件	工作参数	设置条件
RF 功率/W	1 600	波长/nm	242.80
等离子体气流量/(L·min ⁻¹)	18	灯电流/mA	5
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.2	狭缝宽度/nm	2.7
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.96	燃烧器高度/cm	6
提升速度/(mL·min ⁻¹)	1.10	燃气流量/(L·min ⁻¹)	2.5
重复次数/次	3	助燃气流量/(L·min ⁻¹)	10
扫描时间/s	50	积分时间/s	3
测量方式	跳峰	延迟时间/s	10

1.2 标准溶液和主要试剂

金标准溶液(10 μg/mL);盐酸(12 mol/L)、硝酸(14.5 mol/L)均为优级纯。

明胶溶液(20 g/L):称取 2 g 明胶溶于 100 mL 蒸馏水中,加热搅拌使其充分溶解。

1.3 实验方法

称取 10.0 g(精确至 0.000 1 g)试样置于 25 mL 瓷坩埚中,放入马弗炉,由低温升至约 700 ℃焙烧试样,微开炉门,于 700 ℃下灼烧 1.5~2.0 h,取出冷却,将试样倒入 200 mL 玻璃烧杯中,用少量水润湿,加入约 60 mL 王水,盖上表面皿于低温电热板

上微沸 40 min 后取下,趁热加入 5 mL 明胶溶液(20 g/L,有利于 SiO₂ 的絮凝),用玻璃棒搅匀,待试样冷却后用真空泵抽滤,用去离子水冲洗沉淀 3 次,滤液定容于 500 mL 容量瓶中,分取 5 mL 溶液定容至 100 mL 容量瓶中,溶液直接采用 ICP-MS 进行测定。

1.4 标准曲线

采用逐级稀释的方式配制标准系列,尽量减少由于高倍稀释带来的误差。取 1.00 mL Au 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 王水,用去离子水稀释至刻度,摇匀;然后分别取 0.00、0.50、1.00、5.00、10.00 mL 上述配好的标准溶液于 100 mL 容

量瓶中,分别加入约 1 mL 王水,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

2 结果与讨论

2.1 焙烧条件选择

由于样品中含有大量碳、硫等杂质,通常采用焙烧法进行去除,从而消除碳对金的吸附影响。选择 G-12 样品为研究对象,分别采用表 3 中所列的 3 种焙烧方法进行实验,分析条件和结果列于表 2。样品中的黑色物质分析为碳、硫等杂质未充分灼烧导致的,通过对比发现方法三焙烧样品充分,因此采用此方法处理样品。

表 2 焙烧条件选择

Table 2 Selection of burning condition

焙烧方式	焙烧条件	测定结果/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
方法一	关闭炉门,	5.78
	650 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h	(样品中间呈黑色)
方法二	微开炉门,	5.92
	650 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h	(坩埚底部仍有少许黑色样块)
方法三	微开炉门,	6.15
	700 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h	(无黑色物质存在)

2.2 内标元素的选择

选择合适的内标元素可以有效地减少由于仪器波动引起的测量误差,从而获得较为准确的实验结果。分别采用 10 ng/mL 的 Rh、Re、In 作为内标元素,对一级标准物质 GBW07208 进行多次测量,计算相应的相对标准偏差,结果分别为 1.21%、1.58%、2.02%,因此,实验选择 10 ng/mL 的 Rh 为内标。

2.3 干扰元素分析

考察多种常量元素以及与金伴生元素对金测定结果的影响,在 10 ng/mL 金标准溶液中分别加入

不同浓度的干扰元素,测定金的回收率,从而判断对金测定的影响,测定结果见表 3(表中 $[M]/[Au]$ 表示干扰元素浓度与金元素的浓度比,其中 Au 的含量为 10 ng/mL),通过结果可以发现大多数元素的存在对金测定影响不大,只有 Ta 和 Hf 浓度高于金 200 倍时,对金回收测定影响较大。

表 3 共存元素对金回收率影响

Table 3 Recovery of Au in the presence of metal ion interferences($n=3$) (Au concentration: 10 ng/mL)

元素	$[M]/[Au]$	回收率/%	$[M]/[Au]$	回收率/%
K	5 000	99.4 $\pm$ 3.3	10 000	96.7 $\pm$ 2.0
Ca	5 000	101 $\pm$ 6.2	10 000	98.8 $\pm$ 5.4
Na	5 000	99.4 $\pm$ 5.3	10 000	99.8 $\pm$ 7.4
Mg	5 000	103 $\pm$ 3.5	10 000	96.4 $\pm$ 2.3
Fe	5 000	98.1 $\pm$ 4.4	10 000	104 $\pm$ 4.9
Zn	1 000	101 $\pm$ 7.6	2 000	99.3 $\pm$ 3.7
Pb	1 000	98.4 $\pm$ 3.8	2 000	96.3 $\pm$ 5.3
Cu	1 000	98.3 $\pm$ 7.8	2 000	97.8 $\pm$ 4.6
Co	1 000	106 $\pm$ 3.7	2 000	99.2 $\pm$ 1.6
Ag	100	104 $\pm$ 3.4	200	96.2 $\pm$ 2.8
Ta	100	103 $\pm$ 6.1	200	93.4 $\pm$ 4.1
Hf	100	96.8 $\pm$ 2.9	200	88.2 $\pm$ 4.8

2.4 王水溶样-ICP-MS 分析方法的可行性验证

选取湖北省某岩金矿石样品(G-12)、金矿石外检样品以及金矿石国家一级标准样品作为研究对象,按照实验步骤即采用王水溶样,ICP-MS 法直接测定金含量,其结果与活性炭吸附-FAAS 法的测定结果进行对照,分析结果见表 4。通过数据可以看出本方法与常规的活性炭吸附-FAAS 法的测定结果一致,对于较低含量的矿石样品分析,ICP-MS 法的分析结果优于 FAAS 法,从而验证王水溶样-ICP-MS 分析方法的可行性。该方法可以简化分析流程,实现对中低品位金含量的快速测定。

表 4 方法比较实验结果

Table 4 Comparison of analytical results of Au with ICP-MS and FAAS($n=12$)

样品号	推荐值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	FAAS 法			ICP-MS 法		
		平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准偏差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准 偏差/%	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准偏差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准 偏差/%
G-12	6.13	6.24	0.097	1.6	6.08	0.12	2.0
外检-1	1.25	1.22	0.018	1.5	1.28	0.027	2.1
GBW07209	0.42	0.38	0.009 7	2.6	0.40	0.004 9	1.2

2.5 方法性能分析

2.5.1 方法检出限

制备 12 份样品空白于 ICP-MS 仪器上进行测定,分析结果为 0.14、0.11、0.13、0.08、0.07、0.16、0.12、0.09、0.15、0.07、0.06、0.07 ng/g,标准偏差为 0.035 ng/g,采用 3 倍标准偏差计算得出该方法

的检出限为 0.11 ng/g。

2.5.2 精密度和准确度实验

按照实验方法,对 4 个国家一级标准物质 GBW07209、GBW07808、GBW07809、GBW07300 分别进行 12 次测定,采用相对误差(RE)来衡量方法的准确度;12 次平行测定的相对标准偏差(RSD)

来衡量方法的精密度,结果见表 5。通过数据可以看出该方法的相对误差在 2%以内,相对标准偏差均小于 5%,说明该方法具有良好的准确度和精密度。

表 5 方法精密度和准确度测试数据
Table 5 The test data of method precision and accuracy

项目	试样				
	GBW07209	GBW07808	GBW07809	GBW07300	
测定结果/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	1	0.40	3.26	10.8	5.59
	2	0.39	3.28	10.4	5.73
	3	0.42	3.19	10.9	5.66
	4	0.43	3.15	10.3	5.82
	5	0.39	3.17	10.5	5.63
	6	0.41	3.20	10.6	5.77
	7	0.42	3.22	10.3	5.78
	8	0.41	3.18	10.8	5.80
	9	0.40	3.28	10.6	5.70
	10	0.41	3.23	10.7	5.68
	11	0.42	3.19	10.4	5.81
	12	0.39	3.26	10.3	5.69
平均值 $\bar{x}/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.41	3.22	10.6	5.70	
推荐值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.42	3.20	10.6	5.72	
相对误差 RE/%	-1.39	0.55	-0.47	0.03	
标准偏差 $s/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.01	0.04	0.22	0.08	
相对标准偏差 RSD/%	3.3	1.4	2.0	1.3	

3 结论

建立了王水溶样-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中金的方法,该方法无需分离富集过程,操作相对简单,适用于 0.1~10 $\mu\text{g/g}$ 含量样品分析。

参考文献

[1] 赵延庆. 聚氨酯泡沫塑料吸附-电感耦合等离子体质谱法测定地质化探样品中金[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 34-38.
ZHAO Yanqing. Determination spectrometry with polyurethane of gold in gcochemical samples by

inductively coupled plasma mass foam plastic absorption[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 34-38.
[2] 龙海珍,孔会民,岳萍,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜阳极泥中的金含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 49-51.
LONG Haizhen, KONG Huimin, YUE Ping, et al. Determination of gold content in copper anode mud by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 49-51.
[3] 李先和, 万双. 火试金富集-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铜渣尾矿中的金含量[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(4): 79-82.
LI Xianhe, WAN Shuang. Determination of gold in copper slag tailings by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with fire assay preconcentration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(4): 79-82.
[4] 王趁荣, 李晓敬, 陈庆芝, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中的金[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1): 32-34.
WANG Chenrong, LI Xiaojing, CHEN Qingzhi, et al. Determination of gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1): 32-34.
[5] 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 Linzhong, WEI RuiJie, WANG Haichao, 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.
[6] 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 Yanmei. 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.