

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中金时样品前处理条件的优化

于立华

(甘肃省地矿局第四地质矿产勘查院 实验室,甘肃 酒泉 735000)

摘 要 依据地球化学样品分析方法第4部分:金量的测定 泡塑富集-电感耦合等离子体质谱法。在大量实践的基础上总结了样品前处理过程中样品的焙烧、溶样、振荡吸附、解脱时间的合理控制,以及样品分析前处理过程中的一些操作注意事项。最终确定样品焙烧时间1 h,溶样时间40 min,振荡吸附时间30 min,硫脲水浴解脱时间30 min。经过对大批量实验样品及国家一级金标准物质测定验证后得出:适当优化条件可以满足绝大多数样品的分析准确度、精密度等质控分析要求,并且可以提高分析效率。尤其对于大批量分析任务,如区域化学地质普查。可以在相同的实验设备、人员配备的基础上,提高分析效率,降低能耗。

关键词 地球化学样品;金;泡塑富集;质谱;前处理条件优化

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)02-0046-04

Optimization of Pretreatment Conditions for Determination of Gold in Geochemical Samples by ICP-MS

YU Lihua

(Fourth Institute of Geological and Mineral Exploration, Gansu Geological and Mineral Bureau,
Laboratory of Jiuquan, Jiuquan, Gansu 735000, China)

Abstract This article is based on geochemical sample analysis method part 4: determination of gold content foam plastic enrichment-inductively coupled plasma mass spectrometry. On the basis of a large number of practices, this paper summarizes the roasting, dissolution, oscillating adsorption, reasonable control of release time, as well as some operational precautions in the process of sample preparation. The optimization condition is that the sample is roasted for 1 h, dissolution time 40 min, shock adsorption time 30 min, thiourea water bath release time 30 min. After testing and verifying the large number of experimental samples and the national gold standard materials, it is concluded that the appropriate optimization conditions can meet the analysis accuracy, precision and other quality control analysis

收稿日期:2018-11-24 **修回日期**:2018-12-9

基金项目:甘肃省玉门市前红泉-黑山北滩地区1:50000矿调项目(2200113);红柳疙瘩井-总口子地区1:50000矿调项目(2200113)

作者简介:于立华,男,助理工程师,主要从事区域地球化探样品金的分析研究。E-mail:451324146@qq.com

本文引用格式:于立华. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中金时样品前处理条件的优化[J]. 中国无机分析化学,2019,9(2):46-49.

YU Lihua. Optimization of Pretreatment Conditions and Operational Notices for Preconcentration of Gold Samples by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(2):46-49.

requirements of most samples, and can improve the analysis efficiency. Especially for mass analysis tasks such as regional chemical geological surveys. It can improve the analysis efficiency and reduce energy consumption on the basis of the same experimental equipment and staffing.

Keywords geochemical samples; gold; foam enrichment; mass spectrometry; optimization of pretreatment conditions

前言

在地球化学样品分析测定中,尤其是在金含量的分析测定中^[1],金前处理的步骤相对繁琐,而且金在地质样品中的含量又特别微量。往往需要耗费大量的人力以及时间成本。在分析任务相对紧迫的情况下,在保证分析质量的前提下,准确高效地分析显得尤为重要。为了保证准确度,选取了目前国内外广泛应用的聚氨酯泡沫塑料吸附^[2]。在分析测试的仪器上,由于电感耦合等离子体质谱仪具有操作简单、快捷,灵敏度高、精密度好的特点,最终选择了电感耦合等离子体质谱仪进行测定。在样品前处理过程中,优化了样品焙烧时间和溶样时间,提高了工作效率,降低了能耗。整个过程中采取过程空白,插入密码样(密码样不少于分析样品的 10%),带入不同含量国家金标准物质等保证了样品的准确度。

1 实验部分

1.1 实验原理

试样经王水(1+1)溶解,加热,在王水(15%)介质中用聚氨酯泡沫塑料振荡吸附富集金,硫脲溶液水浴解脱。利用电感耦合等离子体作为离子源,将试料溶液中的金元素离子化,根据金元素离子质荷比的计数,采用校准曲线法定量分析试样中的金含量。

1.2 主要试剂

HCl、HNO₃ 为分析纯,王水(1+1,现配),三氯化铁溶液(FeCl₃·6H₂O, 250 g/L),硫脲溶液(H₂NCSNH₂, 10 g/L,现用现配),实验用水为超纯水。

金标准工作溶液:将金标准储备溶液(1 000 μg/mL,国家标准物质中心)逐级稀释成 10、1、0.1 μg/mL 的金标准溶液,再用金标准溶液通过逐级稀释成含量分别为 0、1、5、10、20、50 ng/mL 的工作溶液,并绘制金的工作曲线。

铈元素内标工作溶液(2 ng/mL):分取铈标准储备溶液(1 000 μg/mL)逐级稀释而成。

1.3 主要仪器

ICAP-Qc 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默

飞世尔科技有限公司)。仪器工作时主要参数选择见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪主要参数设置
Table 1 The main setting parameters of inductively coupled plasma mass spectrometer

测量条件	技术参数	测量条件	技术参数
等离子体功率/W	1 550	进样流速/(r·s ⁻¹)	40
射频电压/V	129	蠕动泵速/(r·s ⁻¹)	40
载气(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.5	进样时间/s	2
辅助气(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.98	稳定时间/s	2
采样深度/mm	5	重复次数/次	3
		扫描方式	跳峰

1.4 样品处理

称取 10 g(精确至 0.1 g)满足粒度要求的试样(按照 DZ/T0167 相关规定,加工试样的粒径小于 74 μm)于 30 mL 瓷坩埚中,放入预先升温至 400 ℃的马弗炉中,开始升温,升温至 650 ℃后恒温 1 h,以除去试样中的硫、碳、砷等元素(对于绝大多数样品颜色不深,含碳、硫、砷量低的样品,1 h 可除去试样中的硫、碳、砷等元素,如果称样过程中发现试样颜色存在较深发黑情况,可适当提高焙烧温度,不超过 700 ℃,增加焙烧时间,不超过 2 h 为宜,以提高试样的焙烧除碳、硫、砷等物质的效果)。试样焙烧后,取出试样放至室温,将试样倒入 250 mL 具塞锥形瓶中(对于含铅高的样品如铅锌矿、方铅矿、铅精矿等,在分解时应首先加少许稀硝酸,待样品充分分解后才能加王水溶解,否则在样品分解初期直接加入王水会产生大量沉淀包裹在样品表面,使样品分解不完全,并使样品分解末期剧烈喷溅影响分析结果的准确性),加入配制好 60 mL 王水(1+1),充分摇匀后置于电热板上加热(对绝大多数试样,可一次性加入配制好王水的量,但是对于个别试样,如碳酸盐样品在加入王水时,会产生大量的气泡,如果一次性加入量大,会导致部分试样有可能随气泡溢出锥形瓶外而损失,从而影响最终分析结果的准确性。为了有效避免这种情况,建议少量多次加。是否是碳酸盐试样,可运用参照送样单,外观颜色凭经验观查等方法,一般情况下,加入少许王水即剧烈反应有大量气泡产生的很有可能为碳酸盐含量较高的试样),保持微沸状态 40 min(注意不要溶干),往锥形瓶中

加入一定量的水,使瓶内酸浓度最终控制在 15%~30%,加入 3 mL 三氯化铁溶液(250 g/L),加入 1 cm×1 cm×3 cm 的聚氨酯泡沫塑料(每次采购回来的聚氨酯泡沫塑料应进行金吸附量实验,确认金回收率大于 90%方可使用)。置于振荡器上振荡 30 min(振荡频率 185 Hz)。震荡结束后,将聚氨酯泡沫塑料上的样渣洗净,置于加入 10 mL 硫脲溶液(10 g/L)的试管中,放入已沸的水浴锅中,水浴 30 min。最后,将聚氨酯泡沫塑料趁热反复挤压,使其吸附的金进入硫脲溶液中,冷却放至室温后,混匀,置于电感耦合等离子体质谱仪测定。

1.5 工作曲线的绘制

以溶液中金浓度为横坐标,以仪器所测得溶液不同浓度的相应计数为纵坐标绘制工作曲线。将金标准溶液逐级稀释成 0、1、5、10、20、50 ng/mL 浓度的标准工作溶液并上机测定,得到不同浓度与相应浓度计数的关系如表 2 所示,所得标准曲线的线性相关系数 $R^2=1.00$ 。

表 2 绘制标准曲线时不同的浓度对应相应的仪器响应值
Table 2 Instrument corresponding response values for different concentrations when drawing standard curves

标准系列	浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	计数/cps
空白	0	1 225
标准 1	1	14 839
标准 2	5	75 533
标准 3	10	160 698
标准 4	20	322 971
标准 5	50	799 571

2 结果与讨论

试样中金的含量 $Au(\text{ng/g})$ 按公式(1)计算:
$$W_{Au}=(\rho-\rho_0)\times V/m \tag{1}$$

式中: W_{Au} —试样中待测元素金的含量,ng/g;
 ρ —从校准曲线上查的待测样品金含量,

ng/mL;
 ρ_0 —从校准曲线上查得空白溶液的金含量,ng/mL;
 V —所测样品解脱硫脲的体积,mL;
 m —所称待测样品的质量,g。

2.1 方法检出限与仪器检出限

2.1.1 方法检出限实验

选用化探金标准物质 GAu-8a(其中金含量为 0.5 ng/g),称取 12 份样品在相同的前处理流程和同一仪器及工作曲线的条件下测得的 12 个结果见表 3,计算结果准确度符合规范要求后再计算标准偏差(S),最终方法检出限(CL)为标准偏差的 3 倍,得到金的方法检出限为 0.15 ng/g。

表 3 国家一级标准物质 GAu-8a 的测定结果
Table 3 Detection results of the national standard substance GAu-8a($n=12$) /(ng·g⁻¹)

元素	样品	推荐值	12 次测试结果			方法检出限
			0.544	0.634	0.592	
Au	GAu-8a	0.5	0.594	0.544	0.554	0.15
			0.694	0.555	0.521	
			0.574	0.542	0.582	

2.1.2 仪器检出限实验

选用 10 g/L 硫脲溶液,在测试金同样的仪器条件及工作曲线下测得 12 个结果(见表 4),计算标准偏差(S),最终仪器检出限(CL)为标准偏差的 3 倍。经计算得出此法的仪器检出限为 0.011 ng/g。

2.2 准确度和精密度实验

分析方法的准确度和精密度用国家一级标准物质进行考核,选用不同类别(水系沉积物、土壤、岩石)的国家一级标准物质(GBW 系列),用选定的水系沉积物、土壤、岩石样品和分析方法,对每个样品测定 12 次,测定结果见表 5,按规定办法计算准确度和精密度,其结果应符合表 6 要求^[3]。

表 4 12 份金样品空白测定值及仪器检出限

所测溶液(测金基质)	测定值/(ng·g ⁻¹)						仪器检出限/(ng·g ⁻¹)
10 g/L 硫脲溶液	0.027	0.027	0.031	0.024	0.037	0.029	0.011
	0.028	0.023	0.026	0.025	0.032	0.028	

表 5 不同标准物质测定平均值与标准真值比对

Table 5 The comparison between mean value of
different standard substances and standard truth value

元素	标准物 质编号	测定平均值/ (ng · g ⁻¹)	推荐值/ (ng · g ⁻¹)	相对误差 RE/%
Au	GAu-8a	0.58	0.5	16
	GAu-7b	3.03	3.1±0.1	-2.26
	GAu-12a	19.7	20.8	-5.29
	GAu-13a	49.7	51	-2.55
	GAu-14a	98.6	101±3	-2.38

表 6 分析方法准确度、精密度要求

Table 6 The requirements of accuracy, precision for analysis method

允 许 限 含量 范围	表示 方法	准 确 度	精 密 度
		$\overline{\Delta \lg C}(\text{GBW}) = \lg \overline{C_i} - \lg C_s $	$\text{RSD}/\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^i (C_i - C_s)^2}{n-1}} \times 100$
检出限 3 倍以内 检出限 3 倍以上 >1%		≤0.13	15
		≤0.11	10
		≤0.07	7

注： $\overline{C_i}$ 为每个 GBW 标准物质 12 次实测值的平均值； C_s 为 GBW 标准物质的标准值；

精密度

$$\text{RSD}/\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^i (C_i - C_s)^2}{n-1}}}{C_s} \times 100\% = 9.5 < 10 \quad \text{符合}$$

3 结论

依据地球化学样品分析方法第 4 部分:金量的测定 泡塑富集-电感耦合等离子体质谱法。通过对样品前处理过程中样品的焙烧、溶样、震荡吸附、硫脲水浴解脱时间的合理控制,以及实际操作过程中一些注意事项,在实验的基础上结合长期大量的化探金的分析测定经验。在优化前处理过程各个阶段后,可以满足 ICP-MS 法对化探样品中测金时对准确度、精密度等质控要求。最终确定样品焙烧时间 1 h(原方法为 1~2 h),溶样时间 40 min(原方法为 1 h),震荡吸附时间 30 min(与原方法同,)硫脲水浴解脱时间 30 min(与原方法同)。经过对大批量实

n 为每个 GBW 标准物质测量次数; C_i 为每个 GBW 标准物质单次实测值。

以国家一级标准物质 GAu-8a 为例,测定 12 次所得结果如表 5 所示,得到 12 次实测平均值为 0.58 ng/g(检出限三倍以上),方法检出限为 0.15 ng/g(见表 3),带入表 6 准确度、精密度要求公式:准确度 $\overline{\Delta \lg C}(\text{GBW}) = |\lg \overline{C_i} - \lg C_s| = |\lg 0.58 - \lg 0.5| = 0.07 \leq 0.13$ 符合

验样品及国家一级金标准物质测试验证后得出:适当优化条件可以满足绝大多数样品的分析准确度、精密度的要求,并且可以提高分析效率。尤其对于大批量分析任务,如区域化学地质普查。可以在相同的实验设备、人员配备的基础上,提高分析效率,降低能耗。

参考文献

[1]中华人民共和国国土资源部. 地球化学样品分析方法第 4 部分:金量的测定 泡塑富集-电感耦合等离子体质谱法: DZ/T0279.4—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.

[2]杜春蕾. 泡塑吸附原子吸收测定金方法改进研究[O/L]. <https://www.xzbu.com/1/view-11254715.htm>. [2018-11-03].

[3]中华人民共和国地质矿产部. 地球化学普查规范(比例尺 1:50000)样品分析技术要求补充规定: DZ/T0011—1991[S]. 北京:中国标准出版社,1991.