

ICP-MS 测定电吸附找矿泡塑样品中微量元素

施意华, 杨仲平, 黄俭惠, 周奇明, 熊传信

桂林矿产地质研究院, 广西 桂林 541004

摘要 建立了电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)测定电吸附找矿泡塑样品中钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、镓、铋、钼、银、镉、金、铊、铅和铋等16种微量元素的方法。进行了灰化法-王水提取、硝酸-过氧化氢消解-王水提取和沸水浴-王水提取试样的比较实验,以硝酸-过氧化氢-王水提取法为最佳样品分解方法。对仪器工作参数进行了优化,选取¹⁰³Rh和¹⁸⁵Re作为测定元素的内标元素,进行了测定同位素的选择及干扰的消除等实验,测定元素校准曲线的相关系数都在0.9998以上,各元素的检出限分别为0.001~2.2 μg·g⁻¹,精密程度介于1.39%~4.84%之间,样品加标回收率为94.86%~105.2%。方法简便快速,已应用于大量泡塑样品分析。

关键词 电感耦合等离子质谱法; 电吸附找矿; 泡塑样品; 微量元素

中图分类号: O657.6 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1687-04

引言

电吸附找矿是寻找隐伏矿的新方法,它是通过物理化学手段来发现后生地球化学异常的找矿方法^[1, 2]。电吸附找矿过程中得到的泡塑样品中微量元素含量较低,通过对样品中微量元素进行定量分析,其异常值指示了重要的勘探靶区,为寻找隐伏矿提供了重要的地球化学信息。

目前,试样中多种微量元素的同时测定方法主要有ICP-AES法^[3, 4]、X射线荧光光谱法^[5, 6]、中子活化分析^[7, 8]和ICP-MS法^[9]等。ICP-AES和X射线荧光光谱分析虽然能够进行多元素同时测定,但满足不了泡塑样品中超微量元素的检测要求;中子活化分析设备复杂,分析周期长,不能达到快速测定的目的。电感耦合等离子质谱是近十几年来发展最为迅速的无机微量及痕量元素分析技术之一,可多元素同时分析,检出限一般比ICP-AES低2~3个数量级,干扰少、精密度高、线性范围宽、简便快速,因此应用十分广泛^[10],如人血浆中多种微量元素测定^[11],植物样品中微量元素的测定^[12, 13],地质样品中多种微量元素的测定^[14, 15]等。本文利用ICP-MS同时测定了电吸附找矿过程中泡塑样品中多种微量元素。实验选择硝酸-过氧化氢消解-王水提取法为样品前处理方法,优化了仪器工作参数,方法简便、快速、准确、重现性好,为电吸附找矿泡塑样品中微量元素的研究提供了有效的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器及其工作参数

采用X-series电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo Elemental)。配备同心玻璃雾化器,锥状半导体制冷型玻璃雾化室,雾化室温度3℃。仪器工作参数见表1。

Table 1 Operational parameters of X series ICP-MS

项目	参数	项目	参数
ICP功率/W	1.300	测试方式	跳峰
冷却气量(Ar)/(L·min ⁻¹)	13.0	分析方式	脉冲计数
辅助气量(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.90	采样深度/Step	60
雾化气量(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.76	扫描次数	50
采样锥径(Ni)/mm	1.0	停留时间/ms	10
截取锥径(Ni)/mm	0.7	样品提升量/(mL·min ⁻¹)	1.0
分辨率/Δm	0.05~0.1	每个质量通道数	3

1.2 主要试剂及材料

HCl和H₂O₂为优级纯;HNO₃为工艺超纯(国药集团化学试剂有限公司生产);所用水为经艾柯超纯水处理系统处理的大于18.2 MΩ·cm⁻¹超纯水。

聚氨酯泡沫塑料:市售产品,裁成10 mm×10 mm×50 mm的条状,重量约为(0.250±0.0020)g,备用。

1.3 标准溶液

收稿日期: 2008-08-10, 修订日期: 2008-11-20

基金项目: 国家“十一五”科技攻关计划项目(2004BA615A-03)和广西自然科学基金项目(0640181)资助

作者简介: 施意华, 1974年生, 桂林矿产地质研究院分析测试中心高级工程师 e-mail: syhua2000@163.com

各微量元素标准储备液浓度为 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (由国家标准物质中心提供), 混合标准工作溶液由标准储备液逐级稀释而成。内标元素 Rh 和 Re 储备液浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 用时稀释为 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过三通在线加入到样品溶液。

1.4 样品采集及处理

根据电吸附找矿方法的程序^[16], 取室内电吸附泡塑样品, 挤干, 放入试样袋, 于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 放入干燥器中备测。实验采用三种不同方法来处理泡塑样品: A 低温灰化王水提取。称取 0.2500 g 泡塑样品于石英坩埚中, 置于马弗炉中, 低温升至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 炭化 15 min , 再升至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 灰化 30 min , 样品灰化完全, 用 $(1+4)$ 王水 2.50 mL 溶解灰分, 冷却后用 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 移入 25 mL 容量瓶, 定容混匀, 静置澄清后上机测定。B 硝酸过氧化氢分解王水提取。称取 0.2500 g 泡塑样品于聚乙烯烧杯中, 加入 5 mL 硝酸和 $1 \text{ mL H}_2\text{O}_2$, 加盖, 放置过夜, 取下烧杯盖, 于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温电加热板加热, 使样品完全消解, 溶液蒸至近干, 加 $(1+4)$ 王水 2.5 mL 溶解残渣, 冷却后用 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 移入 25 mL 容量瓶, 澄清后上机测定。C 沸水浴王水直接浸提法。称取 0.2500 g 泡塑样品于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 5.0 mL $(1+4)$ 王水, 加盖, 于沸水浴中加热 2 h 。取下冷却, 挤干泡塑, 并用水洗泡塑三次, 合并溶液, 烧杯于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温电加热板加热, 蒸至小体积 ($2\sim 3 \text{ mL}$), 取下冷却, 用 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 移入 25 mL 容量瓶, 混匀, 澄清后上机测定。上述三种不同样品处理方法, 各随带 3 份空白试验。

2 结果与讨论

2.1 样品分解方法的选择

实验中选取同一样品进行相同条件电吸附 (平行 9 份), 所得泡塑样品用三种不同的样品分解方法各平行处理 3 份, 测定结果平均值见表 2。

Table 2 Comparison of different digestion methods

元素	样品分析结果 (Au 为 $\omega/10^{-9}$, 其余为 $\omega/10^{-6}$)		
	A	B	C
V	2.58	2.66	2.73
Cr	5.75	5.67	5.55
Mn	258.8	269.7	240.3
Co	2.11	2.08	2.02
Ni	3.49	3.57	3.43
Cu	6.36	6.25	6.18
Zn	15.17	17.88	16.56
Ga	4.35	6.53	5.55
Nb	3.41	3.33	2.17
Mo	0.085	0.087	0.061
Ag	0.023	0.022	0.017
Cd	0.12	0.13	0.081
Au	4.17	4.60	2.59
Tl	0.19	0.36	0.21
Pb	3.75	3.69	3.58
Bi	0.10	0.11	0.095

A: 低温灰化王水提取分解样品; B: $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 分解样品王水提取; C: 沸水浴王水直接浸提

表 2 结果表明, A 法与 B 法相比, 大多数元素的测定值接近, 而 Ga, Au, Tl 的结果相差较大, 可能是样品在灰化过程中, 泡塑经电吸附的 Ga, Au, Tl 的化合物因加热挥发而损失。B 法与 C 法相比, 按 C 法测定的大多数元素质较 B 法低, 如 Au 的溶出率只有 B 法的 36%, 原因是泡塑吸附 Au, Tl, Ga, Ag, Cd 的化合物很难用 $5.0 \text{ mL}(1+4)$ 王水完全浸提出来, 按照 B 法, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 分解样品, 王水提取, 这些元素的溶出率明显提高, 因此, 本实验选取 B 法为样品分解方法。

2.2 仪器工作参数的优化及内标元素的选择

ICP-MS 的工作条件参数直接影响测定的灵敏度、精密度和方法的检出限。本文通过仪器设置的 Tune 程序, 用 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ^9Be , ^{59}Co , ^{115}In , ^{238}U 混合标准溶液对仪器参数进行优化, 优化后工作参数见表 1。

为了消除 ICP-MS 分析过程中的基体效应和接口效应, 本文选取 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^{103}Rh 和 ^{185}Re 作为内标元素, 内标溶液通过三通管和样品溶液混和后进入雾化系统。实验了 Rh 和 Re 对测定元素基体效应的校正作用及对分析结果精密度的影响。实验结果表明, Rh 和 Re 能对测定的 Au, Ag, Cd, Cu 等元素的基体干扰进行有效补偿, 并且可以使分析元素的精密密度有明显改善。

2.3 测定同位素的选择及干扰的消除

ICP-MS 测定元素的同位素选择, 以选择测量同位素丰度最大值为原则, 避免选用多原子干扰和同量异位素重叠的同位素。本文测定中选定的同位素为 ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{71}Ga , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{103}Rh , ^{107}Ag , ^{114}Cd , ^{185}Re , ^{197}Au , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi (其中 ^{103}Rh 和 ^{185}Re 为内标元素)。

虽然 ICP-MS 具有干扰小的特点, 但在实际应用过程中还会受到多原子离子和同量异位素重叠的干扰。由于本文中采用王水浸提样品, 必然引入一定量的氯, 从而产生 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 对 ^{51}V 及 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ 对 ^{52}Cr 的多原子离子干扰。本文准备了一系列含 V 和 Cr 不同浓度 (从低到高) 标准溶液, 确保溶液中氯含量相同, 通过仪器软件可观测到同一浓度的氯对同量的 V 和 Cr 贡献值相同, 因此, 通过严格控制氯的加入量及仪器自动扣减空白, 能基本消除氯对 V 和 Cr 的干扰。另外, 对于 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{107}Ag 和 ^{114}Sn 对 ^{114}Cd 的干扰, 实验中分别用 Zr 和 Sn 的单个标准溶液测定和计算各干扰元素对 Ag 和 Cd 的干扰系数, 结果见表 3。

Table 3 Analysis of isotopes interference correction equations

元素	同位素质量	同位素丰度	干扰	干扰校正方程
Ag	107	51.84	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	$-0.00226^* \text{ } ^{90}\text{Zr}$
Cd	114	28.73	^{114}Sn	$-0.08462^* \text{ } ^{117}\text{Sn}$

表 3 结果表明, 在实际样品分析过程中, 同时测定 ^{90}Zr 和 ^{117}Sn 的含量, 通过仪器软件按已编辑好的校正方程自动修正 ^{107}Ag 和 ^{114}Cd 的测量值, 以得到准确的结果。

2.4 标准曲线

用 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸将标准储备液逐级稀释为 0, 1.0, 10.0, 100.0, 500 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 得到混合标准系列溶液。在优化的实验条件下, ICP-MS 测定标准溶液后, 仪器自动绘制出各元素的校正曲线及线性相关系数, 结果表明, 各元素工作曲线的线性相关系数均大于 0.9998。

Table 4 Detection limits of the method

元素	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	元素	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
V	0.5	Nb	0.03
Cr	0.92	Mo	0.05
Mn	0.3	Ag	0.01
Co	0.11	Cd	0.03
Ni	0.36	Au	0.001
Cu	0.85	Tl	0.01
Zn	2.2	Pb	0.98
Ga	0.02	Bi	0.009

2.5 方法检出限

按照样品分解步骤制备 12 个样品空白溶液进行测定, 计算各元素相应的标准偏差 s , 以 $3s$ 计算, 同时考虑稀释因子得到方法的检出限, 结果见表 4。

2.6 方法精密度与回收率

为了验证该方法的可靠性, 进行加标回收实验, 通过添加各元素 50 ng 混合标准溶液于空白泡塑样品中, 按本文选定的条件进行 10 份平行实验, 各元素的回收率都在 96.86% ~ 105.2% 之间, RSD 在 1.39% ~ 4.84% 之间, 说明本法具有较好的准确度和精密度, 实验结果见表 5。

2.7 样品分析结果

对 3 个不同批次的样品, 各处理 10 份平行样, 测定 10 份样品中各元素平均含量并计算 RSD 值, 分析结果见表 6。

Table 5 Precision and recovery of the method

元素	回收率/ %	RSD/ %	元素	回收率/ %	RSD/ %
V	99.38	3.51	Nb	94.86	3.15
Cr	98.26	3.53	Mo	98.63	2.56
Mn	99.04	1.39	Ag	98.87	4.25
Co	98.85	2.24	Cd	105.2	3.98
Ni	103.5	2.13	Au	99.15	3.22
Cu	99.84	3.67	Tl	98.83	4.84
Zn	100.7	4.38	Pb	99.21	3.57
Ga	97.83	3.51	Bi	102.3	1.58

Table 6 Determination results of samples(n= 10)

元素	2007A100		2007B155		2007C856	
	$\omega/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/ %	$\omega/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/ %	$\omega/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/ %
V	7.23	3.47	2.48	3.52	8.73	3.15
Cr	5.72	3.26	6.85	3.51	3.56	3.98
Mn	269.7	1.41	339.4	1.33	294.9	1.85
Co	6.11	1.84	2.15	2.22	4.86	2.13
Ni	7.21	1.78	4.97	2.09	3.66	2.27
Cu	11.2	3.27	6.53	3.55	8.27	3.72
Zn	31.5	3.92	10.1	4.35	20.5	3.38
Ga	3.76	2.98	1.97	3.39	2.72	3.13
Nb	5.47	3.12	4.08	2.97	7.59	3.35
Mo	0.23	2.32	0.14	2.51	0.092	2.68
Ag	0.017	4.86	0.028	4.17	0.039	3.85
Cd	0.10	4.17	0.19	3.82	0.24	3.53
Au	0.011	3.21	0.0086	3.62	0.023	3.08
Tl	0.16	4.89	0.35	4.63	0.22	4.81
Pb	5.05	3.78	8.82	3.25	10.90	3.01
Bi	0.13	1.87	0.094	2.02	0.19	1.65

参 考 文 献

[1] ZHOU Qi-ming, ZHOU Li-hong, DONG Shu-zheng(周奇明, 周立宏, 董树政). Geophysical & Geochemical Exploration(物探与化探), 2004, 28(3): 199.

[2] ZHOU Qi-ming, HUANG Shu-jun, YANG Fang-fang, et al(周奇明, 黄书俊, 杨芳芳, 等). Mineral Resources and Geology(矿产与地质), 2005, 19(6): 660.

[3] WANG Ying, XIN Shi-gang(王莹, 辛士刚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 226.

[4] SONG Xiao-nian, FENG Tian-pei(宋小年, 冯天培). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2006, 25(3): 282.

[5] HOU Jing, GAO De-yu, LI Hong, et al(侯静, 高德玉, 李红, 等). Journal of Isotopes(同位素), 2004, 17(3): 135.

[6] CHEN Lin, HE Yu-ping(陈林, 贺与平). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2007, 27(5): 59.

[7] LI Chun-sheng, CHAI Zhi-fang, MAO Xue-ying, et al(李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化

- 学), 2001, 29(5): 534.
- [8] ZHANG Lei, DING Xi xiang, FANG Cha o meng(张 蕾, 丁锡祥, 方朝萌). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2003, 22(2): 97.
- [9] LI Bing, YANG Hong x ia(李 冰, 杨红霞). The Principle and Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(电感耦合等离子体质谱原理与应用). Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2005: 142.
- [10] HE Xia o qing, LIU Xiang sheng, CHEN Weng xiang, et al(何小青, 刘湘生, 陈翁翔, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2004, 24(6): 26.
- [11] SONG Ju an e, LIANG Yue qin, YU Shui(宋娟娥, 梁月琴, 于 水). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2007, 35(3): 423.
- [12] WANG Song jun, CAO Lin, CHANG Ping, et al(王松君, 曹 林, 常 平, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1330.
- [13] WANG Song jun, CHANG Ping, WANG Pu jun, et al(王松君, 常 平, 王璞珺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 151.
- [14] SUN De zhong, HE Hong liao(孙德忠, 何红蓼). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2007, 26(1): 21.
- [15] LI Man, LI Dong lei, LIU Xi xiang, et al(李 曼, 李东雷, 刘玺祥, 等). Journal of Chinese Mass Spectrometry(质谱学报), 2006, 27(2): 100.
- [16] ZHOU Qi ming, ZHAO You fang, HUANG Hua luan, et al(周奇明, 赵友方, 黄华鸾, 等). Geophysical & Geochemical Exploration(物探与化探), 2001, 25(13): 169.

Determination of Trace Elements in Electrical Absorption Prospecting Polyform Sample by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

SHI Yi hua, YANG Zhong ping, HU ANG Jia n hui, ZHOU Qi ming, XIONG Chua n xin
Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin 541004, China

Abstract An ICP MS method was established for the determination of sixteen trace elements, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Mo, Ag, Cd, Au, Tl, Pb and Bi in electrical absorption prospecting polyform. Three methods for polyform samples (ashing method, extraction by $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ and digestion with aqua regia) were compared and the results showed that the second method is the best one. The best operational parameters of X series ICP MS were confirmed, the inner standard ^{103}Rh and ^{185}Re were selected for the determination of elements, and analysis of isotopes interference correction equations was established. Satisfactory linearity of working curves of the sixteen trace elements was obtained, giving all their correlation coefficients over 0.9998. The determination limit of the analytes was in the range of $0.001\text{--}2.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The precision was 1.39%–4.84%, and the recoveries were between 94.86% and 105.2%. The method is sensitive, quick and simple and has been applied to the analysis of a great number of polyform samples.

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP MS); Electrical absorption prospecting; Polyform sample; Trace elements

(Received Aug. 10, 2008; accepted Nov. 20, 2008)