

分析测试经验介绍 (125 ~ 129)

火焰原子荧光法和电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿中镉的对比研究

胡家明¹, 易超², 李时亮³

(1. 江西省地质局物化探大队, 江西南昌 330201; 2. 江西省地质局第一地质大队, 江西南昌 330201;
3. 江西省地质局实验测试大队, 江西南昌 330201)

摘要: 采用火焰原子荧光法 (FAFS) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定铅锌矿中的镉。通过对比研究, 两种方法的校准曲线相关系数良好 ($r > 0.9995$), 方法检出限、准确度和精密度均符合质量规范要求。经过铅锌矿实际样品的比对, 两种方法不存在显著性差异。FAFS 法比 ICP-MS 法测定时间短, 精密度高, 适用于大批量铅锌矿样品的测定。

关键词: 火焰原子荧光法; 质谱法; 铅锌矿; 镉

中图分类号: O657.39; O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2024)02-0125-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2024.02.008

Comparative Study of Flame Atomic Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of Cadmium in Lead-Zinc Ores

HU Jiaming¹, YI Chao², LI Shiliang³

(1. Geophysical & Geochemical Exploration Brigade of Jiangxi Geological Bureau, Nanchang 330201, China;
2. The First Geological Brigade of Jiangxi Geological Bureau, Nanchang 330201, China;
3. Experimental Testing Team of Jiangxi Geological Bureau, Nanchang 330201, China)

Abstract: The flame atomic fluorescence spectrometry (FAFS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to determine cadmium in lead-zinc ores. Through comparative study, the correlation coefficients of calibration curves of the two methods were good ($r > 0.9995$), and the limit of detection, accuracy, and precision of the methods met the requirements of the quality specifications. After comparing the actual samples of lead-zinc ores, there were no significant difference between the two methods. Compared to ICP-MS, the FAFS has shorter measurement time and higher precision, making it suitable for the determination of large quantities of lead-zinc ore samples.

Key words: flame atomic fluorescence spectrometry; inductively coupled plasma mass spectrometry; lead-zinc ore; cadmium

铅锌矿是重要的矿石品种之一, 含有大量有价值的多金属矿。铅锌矿床中常伴生具有综合利用价值的伴生组分, 如镓、锗、铟等稀有金属元素^[1]。因此准确测定这些元素的含量, 具有十分重要的意义。

对于镉的测定, 目前常用的检测方法有火焰原子吸收(AAS)^[2-5]、石墨炉原子吸收(GF-AAS)^[6-8]、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)^[9-10]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[11-16]等。AAS法灵

收稿日期: 2023-12-23; 修订日期: 2024-03-05.

作者简介: 胡家明(1986-), 男, 高级工程师, 主要从事岩矿分析和研究工作, E-mail: 395143349@qq.com.

灵敏度低,测定范围窄. GF-AAS 法灵敏度高,但检测时间长、稳定性差、成本高. ICP-AES 法线性范围宽,但谱线干扰严重,基体效应强. ICP-MS 法灵敏度高,准确性好,大量应用于实际样品中镉的测定,但质谱仪价格昂贵,使用成本高. 而火焰原子荧光法 (FAFS) 具有灵敏度高、速度快、成本低等特点,已广泛应用于地质样品中铜、银的测定^[17-18]. 但 FAFS 法测定铅锌矿中镉的研究未见报道.

本文采用 FAFS、ICP-MS 两种方法测定铅锌矿中的镉. 通过对比研究发现,两种测定方法的检出限、准确度和精密度都能满足质量规范要求. 而 FAFS 法比 ICP-MS 法更高效,适用于大批量样品的快速测定.

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

PQMS 型电感耦合等离子体质谱仪(德国耶拿公司); SK-880 型火焰原子荧光光谱仪(北京金索坤技术开发有限公司); 镉高强度空心阴极灯(北京曙光光明电子光源仪器有限公司); BSA124S 电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司).

铅矿石标准物质(GBW07235, 湖北省地质实验测试中心), 锌矿石标准物质(GBW07237, 湖北省地质实验测试中心), 铜铅锌矿石标准物质(GBW07367, 湖北省地质实验测试中心); 镉标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$, 国家标准物质研究中心); 铊内标储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料研究所); 高纯氩气($\phi > 99.999\%$, 南昌江竹实业有限公司); 试验所用水均为电阻率大于 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水.

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

准确称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)样品于聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿,加入 5 mL 盐酸,加盖置于调温电热板上 110 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h 后取下. 然后加入 5 mL 硝酸、5 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸,置于约 230~240 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上加热,不断摇动至样品完全分散,待高氯酸烟冒尽,取下,加入 3 mL 王水溶解盐. 之后用水定容至 50 mL 容量瓶中,摇匀.

1.2.2 FAFS 测定方法

火焰原子荧光光谱仪工作参数如表 1 所列.

表 1 火焰原子荧光光谱仪工作参数

Table 1 Working parameters of FAFS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
灯电流	80 mA	燃气流量	0.4 L/min
负高压	300 V	辅助气流量	0.8 L/min
原子化器高度	15 mm	积分时间	5 s

1.2.3 ICP-MS 测定方法

电感耦合等离子体质谱仪的工作参数如表 2 所列.

表 2 质谱仪工作参数

Table 2 Working parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率	1.30 kW	等离子气流速	9.0 L/min
雾化气流速	1.0 L/min	辅助气流速	1.15 L/min
采样深度	5 mm	泵速	10 r/min
稳定延迟	30 s	清洗时间	20 s
读数次数	3次	雾化室温度	3 $^{\circ}\text{C}$
双电荷离子产率	<2%	氧化物离子产率	<1.8%

1.2.4 标准系列溶液的配制

分别移取 0、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的镉标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸溶液定容,摇匀. 所得标准系列溶液的质量浓度分别为 0、1.00、5.00、10.00、20.00、50.00、100.00 $\mu\text{g/L}$. 在选定的仪器条件下进行测定并绘制标准曲线.

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的选择

铅锌矿单项分析多采用酸溶分析,一般溶于王水. ICP-AES 或 ICP-MS 法则采用四酸溶矿进行多元素分析^[19]. 而磷酸、硫酸等溶剂会产生多原子离子干扰并腐蚀采样锥,影响进样系统. 因此试验前处理选择盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸溶矿.

本文以国家标准物质 GBW07367 为研究对象,分别选用硝酸、盐酸和王水对样品进行复溶,ICP-MS 法进行测定试验,结果如表 3 所示. 由表可见,样品以硝酸复溶,盐类不能完全溶解,测定结果偏低. 用盐酸和王水复溶盐类,结果差异不明显. 但由于盐酸中氯元素会干扰 ICP-MS 所分析的元素,如 N^{37}Cl^+ 干扰 ^{51}V , $^{35}\text{ClOH}^+$ 干扰 ^{52}Cr , $\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 干扰 ^{75}As ^[12],

因此可以通过减少盐酸的使用来保证仪器良好的测试环境. 本文最终选用王水对样品进行复溶. 并且对于 FAFS, 以稀王水为介质在达到测定的同时能对仪器管路进行清洗, 避免标准溶液或样品中的其它元素在仪器中沉积, 使仪器产生记忆效应.

表 3 不同条件下的 ICP-MS 结果
Table 3 Measured results of ICP-MS under different conditions

标准物质	标准值	盐酸测定值	硝酸测定值	王水测定值
GBW07367	210±10	208.5	191.3	211.4

2.2 干扰校正

在 ICP-MS 方法中, 样品的基体效应对元素的信号产生影响, 并导致仪器的准确度和精密度下降. 而内标对基体效应具有补偿作用, 可消除基体效应带来的干扰^[12]. 根据内标元素要和待测元素相近的原则, 本文选择¹⁰³Rh 作为内标元素. 质谱干扰主要有同量异位素干扰、多原子离子干扰、氧化物和双电荷干扰等, 可通过选择丰度大、干扰少的测量同位素, 调节仪器参数及利用干扰校对方程来降低影响. 根据丰度大, 灵敏度高, 干扰小等原则, 本文选择¹¹⁴Cd 作为测定元素的同位素. 由于测定过程中受¹¹⁴Sn 等同量异位素、多原子离子带来的干扰, 本文采用不同浓度的 Sn 标准溶液对¹¹⁴Cd 进行干扰校正试验, 计算出干扰校正系数为 0.026 8, 测定时通过仪器软件自动校正结果. FAFS 法的干扰主要来自火焰背景和火焰散射, 仪器通过采用双光源单

道增强技术和双光源背景校正, 检测信号未受明显干扰.

2.3 校准工作曲线和检出限

按试验方法测定 12 次空白溶液, 以 3 倍空白标准偏差计算得出方法检出限(MDL). 对标准系列溶液进行测定绘制标准曲线. 两种方法镉元素相关参数如表 4 所列.

表 4 校准曲线、相关系数和方法检出限
Table 4 Calibration curves, correlation coefficients and limits of detection of this method

检测方法	校准曲线	相关系数	MDL/ (μg/g)
FAFS	$y = 39.379x + 68.648$	0.999 9	0.21
ICP-MS	$y = 938.070x - 41.505$	0.999 7	0.014

由表 4 可见, 采用 FAFS 法和 ICP-MS 法测定镉的含量, 相关系数 r 均大于 0.999 5, 具有良好的线性关系. ICP-MS 法表现出了更高的检出限. 因此对于低含量镉的测定, ICP-MS 检测方法优于 FAFS 法. 而铅锌矿中镉的含量较高, 两种方法均符合质量规范要求.

2.4 精密度和准确度

选取铅锌矿国家标准物质 GBW07235、GBW07237、GBW07367, 分别称取 12 份并按照 1.2.1 项下方法处理, 使用 FAFS 和 ICP-MS 两种方法进行镉含量的测定, 计算方法精密度和准确度, 结果如表 5 所列.

表 5 精密度试验结果 ($n=12$)
Table 5 Results of precision test ($n=12$)

标准物质	标准值/ (μg/g)	检测方法	测定值/(μg/g)	平均值/ (μg/g)	标准误 差/%	相对标准 偏差/%
GBW07235	3.2±0.2	FAFS	3.14, 3.11, 3.10, 3.39, 3.23, 3.22, 3.05, 3.15, 3.36, 3.23, 3.09, 3.24	3.19	-0.23	3.32
		ICP-MS	3.00, 3.31, 3.28, 3.01, 3.03, 3.16, 3.16, 3.11, 3.20, 3.01, 3.40, 3.31	3.17	-1.09	4.35
GBW07237	29.3±1.0	FAFS	28.42, 29.05, 29.62, 29.85, 28.46, 29.45, 28.34, 28.96, 29.27, 29.39, 28.69, 29.25	29.06	-0.81	1.71
		ICP-MS	29.16, 29.61, 28.79, 28.34, 30.03, 28.64, 29.97, 29.83, 29.79, 29.49, 30.10, 28.89	29.39	0.30	2.05
GBW07367	210±10	FAFS	211.3, 206.3, 212.6, 209.2, 206.3, 212.5, 208.4, 210.8, 204.1, 202.9, 207.4, 207.2	208.3	-0.83	1.51
		ICP-MS	213.7, 200.8, 211.6, 201.4, 201.6, 218.1, 205.5, 203.4, 208.0, 206.4, 211.6, 201.8	207.0	-1.43	2.74

由表 5 可见,使用 FAFS 和 ICP-MS 法对铅锌矿国家标准物质 GBW07235、GBW07237、GBW07367 中的镉含量进行测定,两种方法的准确度均在标准误差范围内,因此两种方法都有较高的准确度.同时,对比两种方法对不同标准物质中镉含量测定的相对标准偏差(RSD),FAFS 法 RSD 分别为 3.32%、1.71%、1.51%,ICP-MS 法 RSD 分别为 4.35%、2.05%、2.74%,表明两种方法的精密度都能够满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130-2006)的要求,且 FAFS 法的精密度优于 ICP-MS 法.

2.5 加标回收试验

为了验证方法的可靠性,以镉的标准溶液对铅锌矿石国家标准物质 GBW07235、GBW07237、GBW07367 进行加标回收试验,结果如表 6 所列.通过标准物质中不同含量镉的加标试验,可见 FAFS 法的加标回收率为 89.3%~100.7%,ICP-MS 法的加标回收率为 91.0%~105.7%.表明两种方法都具有较高的准确度.

2.6 方法比对

选取 10 种铅锌矿样品(江西省贵溪市铅锌矿区),分别采用 FAFS 法和 ICP-MS 法进行测定,结果如表 7 所列.样品中 Cd 的质量分数在 1.56~112.02 $\mu\text{g/g}$ 范围内.两种方法的误差符合质量规范要求.

选用样品 9 运用 t 检验法进行验证,不同检测人员分别采用 FAFS 和 ICP-MS 法测定 6 次,计算

表 6 回收率试验

Table 6 Results of recovery

检测方法	标准物质	标准值/ ($\mu\text{g/g}$)	加标值/ ($\mu\text{g/g}$)	测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	回收 率/%
FAFS	GBW07235	3.2 $\pm$ 0.2	1	4.13	93.0
	GBW07237	29.3 $\pm$ 1.0	10	38.23	89.3
	GBW07367	210 $\pm$ 10	50	260.3	100.7
ICP-MS	GBW07235	3.2 $\pm$ 0.2	1	4.11	91.0
	GBW07237	29.3 $\pm$ 1.0	10	39.87	105.7
	GBW07367	210 $\pm$ 10	50	261.2	102.5

其 t 值,临界值为 $t_{(0.05,10)}=2.23$,检测结果如表 8 所列.两种分析方法的统计结果为 0.67,小于临界值.可见两种方法之间不存在显著性差异.

表 7 FAFS 和 ICP-MS 测定 Cd 数据比较

Table 7 Comparison of analytical results of Cd determined by FAFS and ICP-MS

/($\mu\text{g/g}$)

样品编号	Cd测定值		样品编号	Cd测定值	
	FAFS法	ICP-MS法		FAFS法	ICP-MS法
样品1	7.48	7.21	样品6	112.02	110.13
样品2	1.64	1.56	样品7	51.52	53.21
样品3	12.95	13.12	样品8	8.74	8.54
样品4	56.95	55.85	样品9	11.40	11.61
样品5	6.90	6.75	样品10	5.72	5.79

表 8 t 检验结果

Table 8 Results of t test

样品编号	FAFS法测定值/($\mu\text{g/g}$)	ICP-MS法测定值/($\mu\text{g/g}$)	t 值
样品9	11.40, 11.52, 11.30, 11.21, 11.61, 11.49	11.61, 11.52, 11.36, 11.47, 11.23, 11.71	0.67

3 结语

采用 FAFS 法和 ICP-MS 法测定铅锌矿中的镉,通过检出限、准确度和精密度试验,表明两种方法都能满足质量规范要求.ICP-MS 法具有较高的检出限,而 FAFS 法的精密度较高,分析测试时间更短,适用于大批量样品的快速准确分析.

参考文献:

[1] 《矿产资源工业要求参考手册》编委会. 矿产资源工业要求参考手册[M]. 北京:地质出版社, 2021.

- [2] 范丽新, 蒯丽君, 汤淑芳. 粗锌中镉的测定方法研究[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 40-44. [FAN Lixin, KUAI Lijun, TANG Shufang. Determination of cadmium content in crude zinc[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 40-44.]
- [3] 邢化冰, 丁轶聪. 火焰原子吸收光谱法测定粗锌中的镉[J]. 化学分析计量, 2018, 27(1): 91-94. [XING Huabing, DING Yicong. Determination of cadmium in crude zinc by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(1): 91-94.]
- [4] 马丽. 火焰原子吸收光谱法测定铜原矿尾矿中的镉[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(4): 48-51. [MA Li. De-

- termination of cadmium in copper original tailings by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6 (4): 48-51.]
- [5] 汤凯,王佳翰,龙军桥,等. 硫脲介质-火焰原子吸收光谱法连续测定多金属矿石中的银镉[J]. 黄金, 2018, 39(1): 89-91. [TANG Kai, WANG Jiahuan, LONG Junqiao, et al. Thiourea media-fire atomic absorption spectrometry for continuous determination of Ag and Cd in polymetallic ores[J]. Gold, 2018, 39 (1): 89-91.]
- [6] 昌伟宏,李建坡. 三酸消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的镉和铅[J]. 化学分析计量, 2019, 28(S1): 32-36. [CHANG Weihong, LI Jianpo. Determination of cadmium and lead in soil by triacid digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28 (S1): 32-36.]
- [7] 焦二虎. 石墨炉原子吸收法测定土壤中铅、镉、钴、锑、铍[J]. 化学分析计量, 2020, 29(2): 95-97. [JIAO Erhu. Determination of lead, cadmium, cobalt, antimony and beryllium in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29 (2): 95-97.]
- [8] 张金碧,柯耀义. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅、镉的探究[J]. 广东化工, 2021, 48(5): 191-192. [ZHANG Jinbi, KE Yaoyi. Determination of lead and cadmium in soil by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48 (5): 191-192.]
- [9] 苏广东,陈永红,李莉,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定金精矿中铜铅锌镉[J]. 黄金, 2018, 39(3): 77-79. [SU Guangdong, CHEN Yonghong, LI Li, et al. Determination of Cu, Pb, Zn and Cd in gold concentrates by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Gold, 2018, 39 (3): 77-79.]
- [10] 陈祝海. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金矿石中铅锌砷铋镉汞[J]. 黄金, 2020, 41(4): 79-82. [CHEN Zhuohai. Determination of Pb, Zn, As, Bi, Cd and Hg in gold ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy[J]. Gold, 2020, 41 (4): 79-82.]
- [11] 陈贺海,鲍惠君,付冉冉,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬砷铋汞铅[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 234-240. [CHEN Hehai, BAO Huijun, FU Ranran, et al. Determination of Cr, As, Cd, Hg and Pb in iron ores using inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (2): 234-240.]
- [12] 邱丽,唐碧玉,古行乾,等. 电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿尾矿渣中铜、铅、锌和镉[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(7): 943-946. [QIU Li, TANG Biyu, GU Xingqian, et al. Determination of Cu, Pb, Zn and Cd in lead-zinc tailings slag by ICP-MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis)), 2015, 51 (7): 943-946.]
- [13] 唐碧玉,施意华,邱丽,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定锡矿尾砂中的铜铅锌镉铬钴镍[J]. 矿产与地质, 2017, 31(6): 1164-1168. [TANG Biyu, SHI Yihua, QIU Li, et al. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in determination of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co and Ni from tin mine tailings[J]. Mineral Resources and Geology, 2017, 31 (6): 1164-1168.]
- [14] 谭秀慧,朱晓华,杨洪生,等. 电感耦合等离子体质谱法测定水产品中铬、铜、锌、砷、镉、铅的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(1): 82-85. [TAN Xiu-hui, ZHU Xiaohua, YANG Hongsheng, et al. ICP-MS determination of chromium, copper, zinc, arsenic, cadmium and lead in aquatic products[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54 (1): 82-85.]
- [15] 邱丽,唐碧玉,施意华,等. 联合消解-电感耦合等离子体质谱法测定大米中的铜、铅、锌、镉、铬[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(9): 1078-1082. [QIU Li, TANG Biyu, SHI Yihua, et al. Determination of copper, lead, zinc, cadmium and chromium in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry after joint digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54 (9): 1078-1082.]
- [16] 王佳翰,汤凯,向懋笔,等. 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定铅矿石中痕量镓铟铊镉锗[J]. 冶金分析, 2018, 38(12): 19-25. [WANG Jiahuan, TANG Kai, XIANG Maobi, et al. Determination of trace gallium, indium, thallium, cadmium and germanium in lead ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with closed digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38 (12): 19-25.]
- [17] 赵东阳. 火焰原子荧光光谱法测定化探样品中的金[J]. 黄金, 2019, 40(11): 73-75. [ZHAO Dongyang. Gold determination in chemical prospecting samples by fire atomic fluorescence spectrometry[J]. Gold, 2019, 40 (11): 73-75.]
- [18] 谷周雷,许晓慧,刘卫,等. 火焰原子荧光光谱法测定矿石样品中的银[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 149-154. [GU Zhoulei, XU Xiaohui, LIU Wei, et al. Determination of silver in ore samples by flame atomic fluorescence spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13 (2): 149-154.]
- [19] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版)[M]. 北京:地质出版社, 2011.