

泡塑富集-硫脲解脱电感耦合等离子体质谱法快速测定化探样品中痕量金的条件优化

黄惠琴, 张志喜, 王双双

(中国冶金地质总局 西北局酒泉中心实验室, 甘肃 酒泉 735009)

摘 要: 针对化探样品中痕金的电感耦合等离子体质谱法快速测试方法, 探讨了吸附酸度、解脱时间、吸附温度等对测试结果的影响. 确立了电感耦合等离子体质谱法测定的最佳条件. 方法检出限: 0.035 ng/g, 准确度 $\Delta \lg C$ ($n=12$) 为 0.01 ~ 0.05, 精密度 RSD ($n=12$) 为 4.50 ~ 9.64. 很好的解决金的快速测定问题, 对地矿部门日益增多的化探任务, 提高了测试速度, 缩短了测试周期, 值得推广.

关键词: 泡塑吸附; 硫脲解脱; 电感耦合等离子体质谱法; 快速测定; 痕量金; 条件优化

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-3757(2012)03-0149-05

以前, 痕金的分析大多采用化学光谱法测定^[1-4]. 随着现代分析测试技术的不断发展, 其分析手段也日益增多, 最常见的有泡塑富集-石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)^[5-8]. 此方法以其检出限低、精密度好、准确度高而得到分析界同仁的青睐, 可它也有着一定的缺陷, 那就是测试样品耗时过长, 校准曲线线性范围过窄, 不利于化探样品的大批量生产. ICP-MS 技术以其灵敏度高、检出限低、稳定性好且分析速度快等测定的优点深得分析界的认可^[9-10]. 本法采用王水溶样-泡塑富集-硫脲解脱 ICP-MS 测定痕量金, 能满足短时间内完成大批量样品分析的要求, 是地球化学样品中痕量金测试的理想方法.

本试验在前人试验的基础上, 针对 ICP-MS 测定痕量金的测试条件进行了一系列的优化试验, 确立了 ICP-MS 测定痕量金的元素富集条件和仪器测试条件. 方法检出限低、准确度高和精密度好, 已成功应用于中国冶金地质总局西北局酒泉中心实验室化探样品痕量金的分析测试工作中.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X-Series2 型等离子体质谱仪 (美国热电公司), 配有自动进样器、雾化器、石英雾化室、半导体

控温、石英矩管、中心通道, 镍采样锥和镍截取锥等.

硫脲溶液: 10 g/L, 分析纯 (西安化学试剂厂), 现用现配; 盐酸: 优级纯 (白银良友化学试剂厂); 硝酸: 优级纯 (白银良友化学试剂厂); 高纯水: 纯水机 (优普) 制备的二次纯净水 (电阻率 18.25 M Ω ·cm).

1.2 ICP-MS 仪器的工作参数

ICP-MS 仪器的工作参数见表 1. 待测元素选择为 ¹⁹⁶Au, 相关数据见表 2.

表 1 等离子体质谱仪工作条件
Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
ICP 功率	1380 W	进样冲洗时间	20 s
冷却气流量	13.5 L/min	进样泵速	30 r/min
辅助气流量	0.8 L/min	跳峰	3 点/质量
雾化器流量	0.92 L/min	停留时间	10 ms/点
取样锥孔径	1.2 mm	扫描次数	50 次
截取锥孔径	0.4 mm	测量时间	10 s

表 2 选用的同位素及测定模式
Table 2 Chosen isotope and testing pattern

测定元素	优选的 m/z	丰度灵敏度/%	测定模式
Au	196	100	脉冲
内标元素 (Re)	186	100	脉冲

1.3 标准溶液制备

Au 标准溶液(10、20、30 ng/mL)由 1000 ng/mL 金标液逐级稀释制备,介质: $\varphi = 10\%$ 王水(体积分数,下同)。

内标液: $p(^{186}\text{Re}) = 10 \text{ ng/mL}$,由 $p(^{186}\text{Re}) = 1 \text{ mg/mL}$ 逐级稀释配制。

泡塑的制备:将市售的聚氨酯泡沫塑料剪成质量约 0.3g 的小块(大约 $2.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$),用 10% 的盐酸浸泡 60 min 后,用清水漂洗净,挤干水份备用。

1.4 样品溶液制备

称取 10.00g(精确到 0.01 g)试样于瓷方舟中,于马弗炉中逐渐升温至 650°C 灼烧 1 h,取出冷却后,移入 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 60 mL 新配制王水(1+1),加热微沸 60 min 以上(体积不大于 30 mL),取下冷却,用温度 25°C 水稀释至约 100 mL,加入一块聚氨酯泡沫塑料(约 0.3 g),加塞于振荡器上振荡 60 min。取出泡沫塑料,用水冲洗酸和残渣后,放入已盛有 10 mL 硫脲(10 g/L)溶液的比色管中,在微沸水浴中保持 20 min,取下,趁热用大头玻璃棒多次挤压泡沫塑料,使解脱液均匀,取出泡沫塑料,冷却溶液,备用。

分取 1 mL 上述备用液清液于 25 mL 具塞比色管中,用高纯水稀释至 10 mL,摇匀,备上机测定。

1.5 样品测定

用含 ^7Li 、 ^{59}Co 、 ^{115}In 、 ^{238}U ,浓度为 1 ng/mL 的仪器调试液按表 1 的仪器条件及测定模式对仪器进行最佳化调试后,用 Au 元素标准系列溶液进行金的测量,由计算机系统及专用软件自动存储数据并绘制标准曲线。

用 $p(^{196}\text{Re}) = 10 \text{ ng/mL}$ 的 Re 溶液为测定的内标溶液。内标溶液由内标溶液专用的蠕动甬管、样品溶液由蠕动泵带入一个三通管阀,把内标溶液和样品溶液合并混合均匀,一并泵入雾化系统后进入等离子体炬焰中,样品在等离子体中离子化,然后进入采样锥、截取锥、离子光学透镜和质量分析器,再由检测器将质量分析器分开的不同 m/z 的离子流接收,转化成电信号放大,处理给出分析结果,然后由计算机输出结果。

2 结果和讨论

2.1 振荡吸附条件选择

2.1.1 泡塑吸附酸度选择

配制 10 ng/mL Au 标准溶液,按照上述实验方法进行。实验数据如图 1 所示,结果表明在 5% ~ 20% 的王水介质中,泡沫塑料对金的吸附率较稳定。当王水浓度高于 20% 时,回收率下降。为了便于操作,节约成本,本实验选用 10% 的王水浓度。

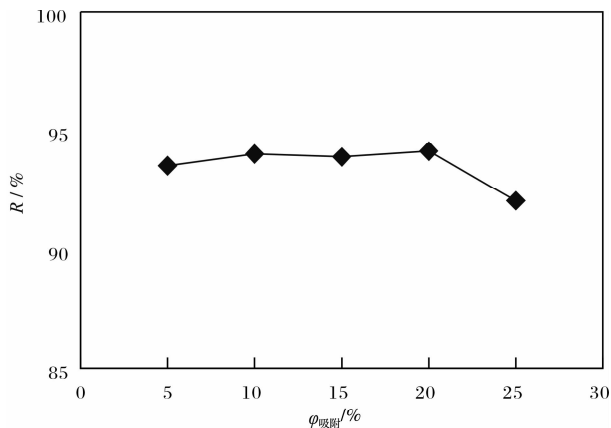


图 1 吸附酸度的影响

Fig. 1 Effect of acidity on adsorpting-recovery

2.1.2 吸附时间的选择

配制 10 ng/mL Au 标准溶液,按照上述实验方法进行。实验数据如图 2 所示,结果表明,Au 的吸附率随着时间的增加而增加,当时间超过 60 min 时,吸附率增加幅度很小。本实验选择吸附振荡时间为 60 min。

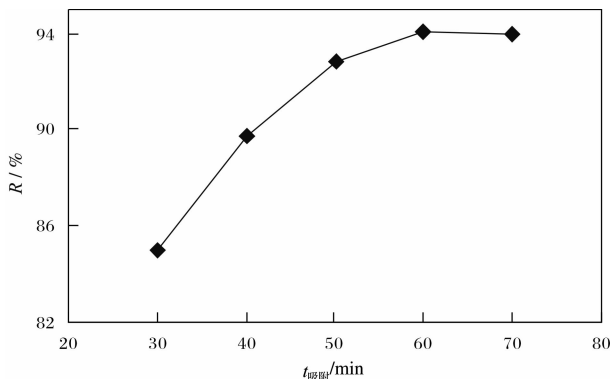


图 2 吸附时间的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on recovery

2.1.3 吸附温度的选择

温度是影响吸附率的重要因素。甘肃酒泉等西北地区因为温差大、冬季气候寒冷,本实验着重考察了不同温度下的回收率。配制不同浓度的 Au 标准溶液,在酸度为 10% 的王水介质下,置于恒温振荡箱内,分别设定温度为 5、10、15、20 $^\circ\text{C}$ 振荡吸附 1 h,

结果表明(图3),吸附温度对回收率的影响较大,当温度大于20℃后回收率趋于稳定.考虑到酒泉地区冬季寒冷,振荡过程中溶液温度逐渐下降,本实验采用熔矿后加入30℃左右的温水进行振荡吸附.经多次实验回收率在94.2%以上.

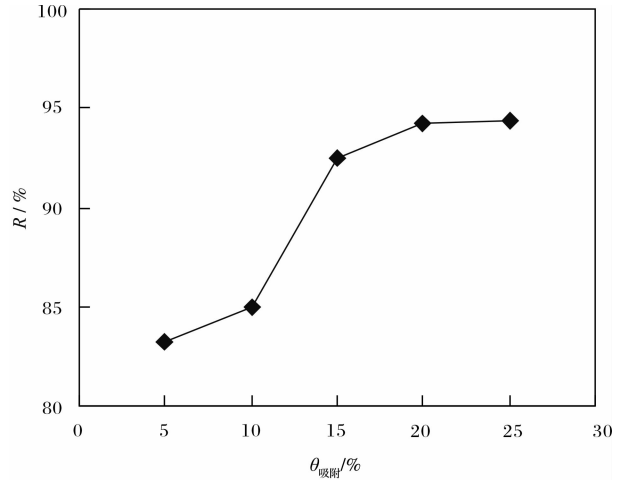


图3 吸附温度的影响

Fig.3 Effect of adsorption temperature on recovery

2.2 解脱条件选择

2.2.1 硫脲浓度

配制10 ng/mL Au标准溶液,按照上述实验方法进行.解脱时选择6种不同硫脲浓度,结果表明(表3),硫脲浓度在6 g/L以上时金解脱完全.本方法选择10 g/L的硫脲浓度进行解脱.

表3 硫脲浓度与解脱时间的选择

Table 3 Thiourea concentration and selection of relief time

Au 加入量/ng	浓度选择		时间选择	
	硫脲浓度/(g/L)	Au 实测值/ng	解脱时间/min	Au 实测值/ng
10	2	7.83	5	6.95
	4	8.26	10	8.69
	6	9.41	15	8.96
	8	9.42	20	9.41
	10	9.41	30	9.74
	12	9.43	40	9.87

2.2.2 解脱时间

配制10 ng/mL Au标准溶液,按照上述实验方法进行.分别选择5~40 min 6个不同解脱时间,结

果表明(图4),当解脱时间在20 min以上时,测定值上升幅度变小,逐渐趋于稳定.考虑到随着解脱时间的加长,溶液体积会蒸发变小影响测定结果,导致结果偏高,本实验把解脱时间定为20 min.

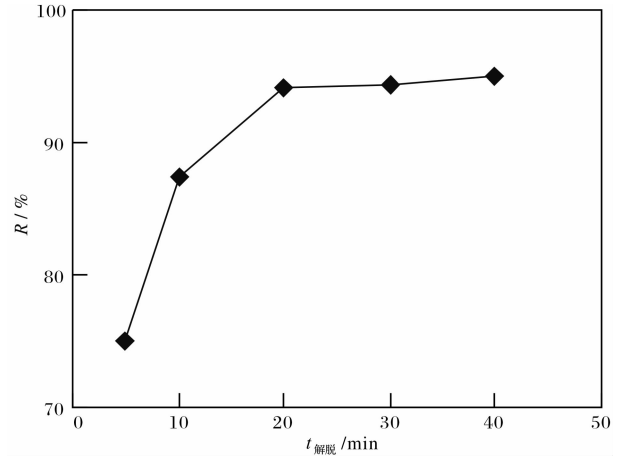


图4 解脱时间的选择

Fig.4 Selection of relief time

2.3 稀释倍数的选择

实验考虑到如果利用解脱后的硫脲溶液(10 g/L)直接上机测试,尽管能获得很好的检出限,可因为溶液介质盐类浓度过大,极易造成雾化器及锥体的堵塞,从而影响分析结果的准确性.本实验选择10倍稀释比例,使上机测试的硫脲浓度保持在1 g/L左右,既保证了测试能够得到足够低的检出限,又提高了方法的测试上限,还有效地保证了仪器的正常运行和操作.

2.4 方法检出限与报出下限

用与实际试样相同的基体成分但不含待测元素的空白溶液连续测定12次待测元素的标准偏差的3倍,再乘以试样溶液的稀释倍数得到本方法检出限为0.035 ng/g.检出限的3倍为本方法的报出下限为0.106 ng/g.

2.5 方法精密度与准确度

选择化探金分析标准物质GBW07243a、GBW07244a、GBW07245a、GBW07246分别分析12次,计算方法的精密度(RSD)和准确度(ΔlgC),结果见表4.

2.6 方法比对

为了验证本方法的准确性,选择部分测试样品,分别按本法与石墨炉原子吸收法进行对比.表5结果显示,本方法和石墨炉原子吸收法测试结果吻合性很好,具有很好的检测准确度.

表 4 方法精密度和准确度
Table 4 Precision and accuracy

标准物质编号	$\omega\text{B}/(\text{ng/g})$				RSD/%	$\Delta\lg\text{C}$
	方法测定值		平均值	推荐值		
GBW07243a	1.5	1.6	1.5	1.4		
	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	1.6
	1.4	1.4	1.6	1.4	4.50	0.03
GBW07244a	5.3	4.2	5.3	4.9		
	4.5	4.6	4.8	5.7	5.0	5.1
	5.6	5.2	4.7	5.2	9.14	0.01
GBW07245a	9.8	9.1	8.5	10.1		
	8.6	11.1	8.2	9.4	9.32	10.5
	8.2	9.5	9.1	10.2	9.64	0.05
GBW07246	21.5	20.7	18.4	18.5		
	19.8	17.8	20.3	22.6	20.5	21.5
	19.4	24.6	20.6	21.6	9.39	0.02

表 5 分析样品方法比对
Table 5 Comparison of analysis methods

样品编号	$\omega\text{B}/(\text{ng/g})$		
	平均值	本法	石墨炉原子吸收法
11HF12536	0.58	0.56	0.61
11HF12963	1.96	1.92	1.99
11HF16963	11.1	11.5	10.8
11HF17805	25.3	25.6	24.9
11HF17810	0.98	0.96	0.99
11HF18910	5.76	5.63	5.89

3 结语

建立了电感耦合等离子体质谱法测定岩石、土壤中痕金的方法. 该方法操作简便、快速、有较好的灵敏度和精密度,很好的解决了痕量金的快速测定问题,针对地矿部门日益增多的化探任务,提高了测试速度,缩短了测试周期,适应于大批量地球化学样品的快速测定. 2011 年我实验室用本文研究的方法对新疆策勒恰哈报告编号为 2011HB050、2011HB072、2011HB097 的样品共计 5523 件进行了测定,内检样品 280 件,合格率为 91.07%,报出率

为 100%,满足实际地球化学样品工作对实验测试的要求,值得推广.

参考文献:

[1] 赵虹. 泡塑吸附化学光谱法测定痕量金的探讨[J]. 有色矿冶,2001,17(4):266-270.
[2] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社,2004: 86-93,127-130, 358-361.
[3] 罗卫. 冷浸溶样—泡塑吸附化学光谱法测定痕量金[J]. 新疆有色金属,2004(Z1):34-36.
[4] 卢军红,曹春雷. 发射光谱法测定化探样品中金[J].

岩矿测试,2009,28(5):499-500.

[5] 王祝,邵蓓,鄢国栋,等. 低氧低分压环境下泡塑吸附-石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中的痕量金[J],岩矿测试,2010,29(3):282-286

[6] 孙晓玲,于兆水,张勤. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法测定勘查地球化学样品中超痕量金[J]. 岩矿测试,2002,21(4):266-270.

[7] 刘红毅,李红叶,梁祖顺,等. 泡塑富集-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量金[J]. 云南地质,2007,26(4):450-457.

[8] 艾晓军,聂凤莲. Z-5000 石墨炉原子吸收光谱法测定痕量金升温程序研究[J]. 黄金,2006,27(9):42-45.

[9] 李小红,储臻,张蕾,等. 泡沫塑料富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金[J]. 资源环境与工程,2006,20(3):329-331.

[10] 李锟. 聚氨酯泡沫塑料富集-ICP-MS 测定化探样品中微量金的方法[J]. 化工矿产地质,2007,29(4):242-244.

Optimization of Condition for Foam Plastic Adsorption-Thiourea Relief Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Determination of Trace Gold in Geochemical Exploration Samples

HUANG Hui-qin,ZHANG Zhi-xi,WANG Shuang-shuang
(Jiuquan Laboratory Center, Northwest Bureau, China Metallurgical Geological Bureau, Jiuquan 735009,China)

Abstract: In view of the rapid testing of trace gold in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, the adsorption acidity, relief time, and effect of adsorption temperature on test results were discussed. The optimal conditions for the determination by the inductively coupled plasma mass spectrometry method were set up. The detection limit of the method was 0.035 ng/g, accuracy of $\Delta\lg C$ ($n=12$),0.01 ~0.05, precision of RSD ($n=12$),4.50 ~9.64. This method solves the problem of the rapid determination of gold, improves the testing speed, shortens the test cycle, for the increasing exploration mission of the departments of Geology and mineral resources is worth popularizing.

Key words: foamed plastic adsorption;thiourea relief;inductively coupled plasma mass spectrometer;fast testing;trace metals;condition optimization

Classifying number: O657.63

