

文章编号: 0254-5357(2013)05-0709-06

电感耦合等离子体质谱法精确测定地质样品中的微量元素镓

高贺凤¹, 王超², 张立纲³

(1. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221008;
2. 中国矿业大学现代分析与计算中心, 江苏 徐州 221116;
3. 徐州市公安局刑警支队, 江苏 徐州 221000)

摘要: 应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对地质样品中微量元素镓进行测试分析时, 存在两方面问题: 一是不同消解方法各有不足, 密闭式消解不能批量处理样品, 而敞开式消解过程繁杂; 二是质谱测试时需要选择⁶⁹Ga还是⁷¹Ga, 确定扣除哪些干扰和相应的扣除系数, 这些因素使地质样品中镓元素的测试精度不高。本文基于一般地质样品中有机质含量低的特点, 针对ICP-MS分析方法提出: ①使用氢氟酸、盐酸、硝酸、高氯酸四种酸混合消解样品, 采用半密闭式酸分解法, 通过调整加热温度、用酸量、用酸比等加快反应进程, 少量的有机质在强酸加热消解时能够反应完全, 而不必要进行灰化处理; ②采用丰度为39.9%的⁷¹Ga进行测试, 使用经验系数0.005, 利用⁵⁵Mn¹⁸O对⁷¹Ga位置扣除⁵⁵Mn¹⁶O的干扰。方法精密度在3%以内, 方法检出限为0.06 μg/g。本方法简化了样品消解过程, 并可批量处理样品, 降低了分析成本, 在准确测定镓元素的同时还能准确地测定其他微量元素和稀土元素。

关键词: 地质样品; 镓; 电感耦合等离子体质谱法; 矿物消解

中图分类号: O614.371; O657.63 **文献标识码:** A

镓与铝、铁、锰、锌、铅、铟等元素伴生, 常存在于高岭石、白云母、锂辉石、闪锌矿、磁铁矿以及某些煤灰烟尘中^[1]。镓属于稀有分散元素, 至今尚未发现它的独立矿物。镓在地壳中的含量极低, 如含镓量最高的矿物硫铜锗矿 Cu₃(Fe, Ge)S₄, 镓的含量只有1.85%。镓是现代高新技术的重要材料, 建立准确测定微量元素镓含量的分析方法具有重要的现实意义。

测定镓元素的方法主要有X射线荧光光谱法、光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。在这些方法中, ICP-MS是分析镓元素的较好方法^[2-4], 定量精密度多数在5%~10%^[5-10]。目前, 利用ICP-MS测定镓存在两方面问题: 一是消解方法不能兼顾, 密闭式消解不能批量处理样品, 而敞开式消解过程繁杂; 二是测试需要选择⁶⁹Ga还是⁷¹Ga, 还需确定需要扣除哪些干扰和相应的扣除系数, 如使用丰度高的⁶⁹Ga来进行测试, 需要扣除¹³⁸Ba²⁺、¹³⁸Ce²⁺等干扰^[11-12]; 使用丰度低(39.9%)的⁷¹Ga进行测量, 需要扣除⁵⁵Mn¹⁶O、⁷¹ArCl、¹⁴²Ce²⁺

等干扰^[13-14]。同样都是使用⁷¹Ga进行测量的相关研究工作中, 扣除干扰的种类、系数各不相同^[15-17], 也有些学者认为干扰可以忽略不予扣除^[5-6,18]。针对这些问题, 本文基于一般地质样品中有机质含量低的特点, 采用敞开式酸分解法、半密闭式酸分解法、密闭式微波消解三种方法对样品进行处理, 从中选择适合的样品分解方法; 特别是在质谱分析中扣除干扰方面, 对扣除种类和扣除系数作了试验性探索, 建立了ICP-MS测定微量元素Ga的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

对试验的样品采用X Series电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司)进行测试分析, 仪器测试工作条件见表1。测试使用的内标为Rh。

1.2 消解液和内标液

消解液的配制: ①盐酸+高氯酸混合液: 在500mL超纯级盐酸中加入25mL优级纯高氯酸, 混合均匀, 装入塑料瓶中并做好标记。②王水: 配制20%

王水溶液。在 80% 的超纯水中,加入 20% 超纯级盐酸及硝酸,按照体积比 3:1 混合。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
射频功率	1150 W	冷却气流量	13.2 L/min
采样深度	112 mm	雾化气流量	0.75 L/min
采样锥直径	1.0 mm	检测器模式	双模
截取锥直径	0.7 mm	每个质量通道数	3
辅助气流量	0.85 L/min	扫描次数	60

内标溶液的配制: Rh 溶液(2 ng/g), 3% 硝酸介质(1000 mL)。

1.3 实验样品

为便于检验测试精度,本文选择了土壤国家一级地球化学标准物质 GBW 07401、GBW 07402、GBW 07404、GBW 07405、GBW 07406、GBW 07407、GBW 07424、GBW 07425、GBW 07429、GBW 07430, 及岩石国家一级地球化学标准物质 GBW 07103、GBW 07104、GBW 07105、GBW 07106、GBW 07107、GBW 07108、GBW 07122 等进行试验研究。

1.4 样品处理和分析方法

1.4.1 样品灰化处理

样品是否需要进行灰化预处理以及如何灰化处理是一个值得讨论的问题,本文选择不灰化和不同温度灰化,进行比较研究。选择土壤标准物质,称取 0.1 g 样品,分别进行不灰化、300°C 灰化、500°C 灰化、700°C 灰化对比试验。在灰化时,因为需要空气中的氧气,并且在加热过程中可能有反应气体产生,所以需要开坩埚盖加热;待炉温达到设置温度后,保持 5 h 恒温,再随炉冷却,然后将坩埚内样品转移,倒入聚四氟乙烯烧杯中进行分解。

1.4.2 半密闭酸式分解法

①浸润: 称取经烘干、研磨至 200 目的样品 0.1 g,倒入聚四氟乙烯烧杯中,吹入少量超纯水润湿样品;②预浸泡: 加入盐酸与高氯酸的混合酸 5 mL、氢氟酸 7 mL、硝酸 3 mL,盖上聚四氟乙烯烧杯盖,放入抽风橱内加热板的烧杯槽内,开启抽风静置、浸泡一夜;③加热反应赶酸: 第二天电加热板设在 210°C 加热反应。待快干时,用超纯水冲洗烧杯盖及内壁入杯中,继续加热。待白烟冒尽后,烧至近干,冲洗烧杯内壁,加一滴高氯酸,继续加热至白烟冒尽,烧杯内烧至近干,用水吹洗内壁,加入 13 mL 20% 王水提取液,加盖,加热板继续加热。④定容:

数分钟后,样品溶解,在微沸时取下(此时液体浅黄、微沸,有轻微小气泡)倒入容量瓶中,冲洗盖、烧杯入容量瓶中,定容至 100 mL,混合均匀后待测。

1.4.3 空白样与内标的使用

在制样及测试中始终带 2 个空白样品与样品同样条件处理并测试。分析数据时空白样作为零点处理,即可将制样环境的干扰元素扣除。

在测试时使用三通将样品及内标 Rh 溶液按相同比例混合一同进入仪器测试。用内标溶液 Rh 元素的测试强度把握仪器测试状态,并通过仪器计算消除仪器测试过程中带来的数据漂移误差。

1.4.4 ICP-MS 分析

按灰化实验、不同消解方法及扣不同干扰元素的各种要求设计测试方案,依照空白、标样、未知样品顺序进行 ICP-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方法与定量精度讨论

为考察不同因素对 Ga 元素定量分析的影响,本研究选择为使用效果较好的⁷¹Ga,扣除⁵⁵Mn¹⁶O 干扰进行测试与分析。

2.1.1 样品灰化处理

选用空白样品、GBW 07405、GBW 07406、GBW 07425、GBW 07429、GBW 07430 制作 Ga 的定量标准曲线,将 GBW 07404、GBW 07424 样品作为未知样,各取 3 份进行灰化试验。从 GBW 07404、GBW 07424 样品的测定结果(表 2)可以看出:宏观上看,测定结果相近,基本上都在可接受的范围内。细节来看,以未灰化样品最好,相对误差(RE)低于 5%,精密度(RSD)为 3%~6%。样品在低于 500°C 灰化处理,随着温度的提高,数据误差为 4%~6%,稍有提高;RSD 在 6%~8% 之间,属于可接受范围。分析认为其准确度、精密度的变化与两方面因素相关:灰化样品多了一道工序会带来各种因素引起的误差;样品加热过程的反应、挥发,样品在加热炉中位置、温度的差异等也会带来误差;而样品在 700°C 灰化,相对误差达到 6%~8%,RSD 达到 9%~11%,与温度太高引起的加热氧化反应、元素或物质挥发等因素有关。实验结果比文献[19]中煤样加热不同温度对 Ga 的影响要小(其主要原因是煤在加热时加剧了 Ga 流失)。

可见,灰化过程也会带来定量误差,对于一般地质样品,少量的有机质在强酸加热消解时能够反应完全,而不必要进行灰化处理。

表2 样品灰化处理的比较

Table 2 Comparison of sample drying pretreatment

标准物质 编号	样品处理方法	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		相对误差 RE/%	RSD/%
		标准值	测量值		
GBW 07404 (土壤)	未灰化+敞开式消解	31±3	29.9	3.55	5.6
	300℃灰化+敞开式消解	31±3	29.5	4.84	6.0
	500℃灰化+敞开式消解	31±3	29.4	5.16	7.4
	700℃灰化+敞开式消解	31±3	28.6	7.74	10.3
GBW 07424 (土壤)	未灰化+敞开式消解	18±1	17.5	2.78	3.9
	300℃灰化+敞开式消解	18±1	17.2	4.44	6.2
	500℃灰化+敞开式消解	18±1	17.1	5.00	7.7
	700℃灰化+敞开式消解	18±1	16.9	6.11	9.4

2.1.2 样品消解方法

目前常用的消解方法有^[20~21]:敞开式酸分解法、密闭式容器法和碱金属熔剂熔融法。敞开式酸分解法^[22]可以大批量处理样品,但环境污染大。密闭式容器法^[23~26],环境污染小,但不能大批量处理样品^[27~28]。碱金属熔剂的熔融法^[29~30],能够有效分解难熔相,但大量的离子引入引起严重的多原子离子干扰,适于少量特殊样品的处理。

本文试图改善消解方法,既能够批量处理样品又能够尽量减少污染以提高定量精度,提出通过控制环境减少污染,采用半密闭式酸分解法处理样品。主要措施有:①控制环境:主要是在普通精确处理样品环境的基础上,在通风橱内的电热板上方悬吊一块耐酸板,控制风流方向减少空气流动带来的污染,也能够进一步阻止上方可能带来的污染。②半密闭式酸分解法主要是在普通敞开式分解法基础上增加盖盖时间延长密闭状态减少污染,即采用带盖的聚四氟乙烯烧杯,在样品处理过程中绝大多数时间是盖上盖的,杯中气体可以通过烧杯嘴跑出,故称为半密闭状态。③对样品先用水湿润和用酸浸泡,然后再加热消解,保证样品完全进入液体中以及减少后期消解时间;④采用合适的加热温度、酸用量、不同酸用量比,加快反应进程减少消解步骤与时间。适当提高温度,将通常的两步加热改为一步,根据地质样品硅元素较多、碳酸盐较少的特点,提高氢氟酸的用量,降低盐酸用量,改变酸的用量比,使其更有针对性地反应。具体消解步骤等在1.4节已阐述。

为验证半密闭式酸分解法的效果,本文选用了三种分解方法进行对比试验:普通敞开式酸分解法、密闭式微波消解法和半密闭式酸分解法。选择土壤标准物质进行试验分析。用空白样、GBW 07404、GBW 07405、GBW 07406、GBW 07425、GBW 07429、GBW 07430制作Ga的定量标准曲线,分析GBW 07402、GBW 07407样品的Ga含量。

样品的Ga平均含量。

从测试结果(表3)可以看出:敞开式酸分解法相对误差为6%~8%,RSD为5%~8%;半密闭式酸分解法的相对误差在0~3%之间,RSD也在0~3%之间,定量精度接近密闭式微波消解法。密闭式微波消解法只是处理时间短,但需要转移加热带来误差。而半密闭式酸分解法不需要大量的昂贵的密封罐,可以大批量处理样品,适合于批量地质样品的消解。

表3 样品消解方法的比较

Table 3 Comparison of sample digestion methods

标准物质 编号	样品消解方法	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		相对误差 RE/%	RSD/%
		标准值	测量值		
GBW 07401	敞开式酸分解法	19.3±1.1	17.8	7.77	7.3
	密闭式微波消解法	19.3±1.1	18.9	2.07	2.1
	半密闭式酸分解法	19.3±1.1	18.8	2.64	3.1
GBW 07430	敞开式酸分解法	25.1±1.2	23.5	6.37	5.6
	密闭式微波消解法	25.1±1.2	24.7	1.55	2.0
	半密闭式酸分解法	25.1±1.2	24.5	2.43	2.6

2.2 土壤样品⁶⁹Ga和⁷¹Ga的干扰扣除与定量精度分析

2.2.1 ⁷¹Ga干扰扣除系数的确定

在使用⁷¹Ga测试分析计算时,发现使用仪器自动给出的系数489^[31]扣除⁵⁵Mn¹⁶O干扰后,⁷¹Ga的这组实验数据的定量标准曲线没有任何线性。这与很多文献提出的样品中Mn元素含量较高,无法合理扣除干扰而选择⁶⁹Ga的观点一致^[3,20~21]。但是通过试验发现,Mn元素含量虽然较高,但在ICP-MS等离子炬这种特殊状态下,⁵⁵Mn¹⁶O状态的原子团含量极少,因此扣除⁵⁵Mn¹⁶O的干扰不能用仪器自动给出的系数489进行大比例扣除,而应该选择一个很小的系数来进行。

参考仪器所给系数和上述观点,选用不同系数进行试验,发现系数在0.005时,线性最好,线性相关系数达到0.9998(见图1)。

2.2.2 ⁶⁹Ga和⁷¹Ga分析的准确度和精密度对比

选用空白样品和GBW 07404、GBW 07405、GBW 07406、GBW 07425、GBW 07429、GBW 07430制作Ga的定量标准曲线,分析GBW 07402、GBW 07407样品的Ga含量。

测定丰度为60.1%的⁶⁹Ga,与测定丰度为39.9%的⁷¹Ga,进行对比分析。数据处理时,⁶⁹Ga扣除¹³⁸Ba²⁺的干扰,采用仪器自带的扣除系数进行;

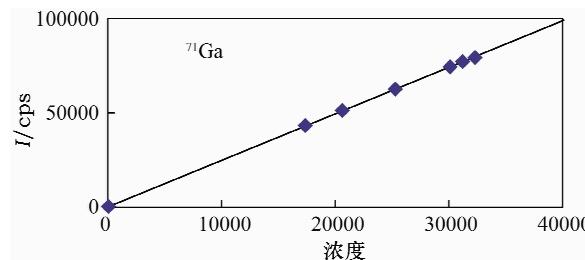


图 1 土壤样品合理扣除⁵⁵Mn¹⁶O 干扰后⁷¹Ga 的定量标准曲线

Fig. 1 The calibration curve of ⁷¹Ga after reasonable deduction of ⁵⁵Mn¹⁶O interference for soil samples

⁷¹Ga要扣除⁵⁵Mn¹⁶O 的干扰,选用⁵⁵Mn¹⁸O 强度乘以经验系数 0.005 进行。试验结果表明(表 4),使用⁶⁹Ga测定,扣除¹³⁸Ba²⁺的干扰,定量相对误差在 5% ~ 7%, RSD 在 5% ~ 8%;而使用⁷¹Ga 测定,在扣除⁵⁵Mn¹⁶O 的干扰时,选用 0.005 扣除系数,其定量的相对误差和 RSD 均在 3% 以内,这说明该扣除方法确实较为理想。从实验的定量标准曲线和测试数据的准确度、精密度来看,采用此方法扣除后,没有必要再考虑⁷¹ArCl、¹⁴²Ce²⁺等的干扰,可见⁷¹ArCl、¹⁴²Ce²⁺在此位置的影响很小,是可以忽略的。

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号	同位素	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		相对误差 RE/%	RSD/%
		标准值	实测值		
GBW 07402	⁶⁹ Ga	12 ± 1	11.2	7.08	7.83
GBW 07407	⁶⁹ Ga	39 ± 5	37.1	4.90	5.42
GBW 07402	⁷¹ Ga	12 ± 1	11.7	2.83	3.64
GBW 07407	⁷¹ Ga	39 ± 5	38.3	1.77	2.09

经过大量的试验,均证明了 0.005 这个系数的正确性、普适性, $489^{[31]} / 0.005 = 97800$,即系数约是原系数十万分之一,说明尽管 Mn 元素含量较高,但是在 ICP-MS 等离子炬中这种⁵⁵Mn¹⁶O 状态的原子团含量确实极少。

2.3 岩石样品⁷¹Ga 的定量精度分析

土壤样品使用⁷¹Ga 测试合理扣除干扰后,能够得到理想的定量结果。通过试验证实对于岩石样品,也具有很好的效果。

选用岩石标准物质进行实验。空白样品和一组岩石标准物质(GBW 07103、GBW 07104、GBW 07105、GBW 07106、GBW 07107、GBW 07108、GBW 07122),经测试和扣除干扰后所得到的镓元素定量

标准曲线如图 2 所示。标准曲线的线性关系较好,达到了 0.9995。可见,该方法同样适合于岩石样品的 Ga 测试分析。

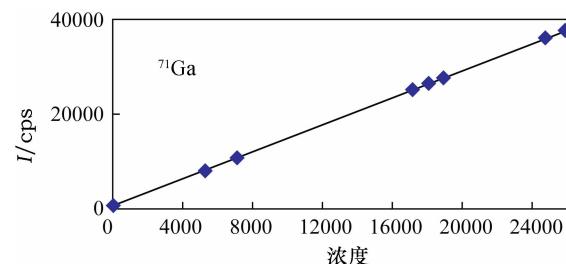


图 2 岩石样品合理扣除⁵⁵Mn¹⁶O 干扰后⁷¹Ga 的定量标准曲线

Fig. 2 The calibration curve of ⁷¹Ga after reasonable deduction of ⁵⁵Mn¹⁶O interference for rock samples

2.4 方法检出限

用空白溶液连续测定 12 次,计算标准偏差(s),以 10 倍标准偏差计算元素 Ga 元素方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/g}$ 。

2.5 其他微量元素和稀土元素分析

应用半密闭式酸分解法消解标准物质 GBW 07404,在测定⁷¹Ga 的同时,测定了常见的微量元素和稀土元素,分析结果见表 5。

表 5 方法准确度和精密度

Table 5 Accuracy and precision tests of the method

元素	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		相对误差 RE/%	RSD/%
	标准值	测定值		
Li	55 ± 2	54.8	0.36	1.3
Be	1.85 ± 0.34	1.82	1.62	3.2
Sc	20 ± 2	21.1	5.5	4.6
Co	22 ± 2	21.9	0.45	3.0
Ni	64 ± 5	65.2	1.88	3.2
Cu	40 ± 3	42.2	5.5	3.7
Rb	75 ± 4	76.2	1.6	1.2
Sr	77 ± 6	76.7	0.39	1.1
Mo	2.6 ± 0.3	2.56	1.54	4.2
Sb	6.3 ± 1.1	6.28	0.32	2.9
Cs	21.4 ± 1.0	20.9	2.34	1.0
Ba	213 ± 20	213.2	0.09	0.8
La	53 ± 4	53.2	0.38	1.3
Ce	136 ± 11	131	3.68	1.4
W	6.2 ± 0.5	5.90	4.84	2.1
Tl	0.94 ± 0.25	0.93	1.06	3.8
Pb	58 ± 5	56.7	2.24	1.6
Bi	1.04 ± 0.13	1.01	2.88	3.0
Th	27 ± 2	28	3.70	4.2
U	6.7 ± 0.8	6.9	2.99	2.3

从表5的分析结果可以看出,利用处理测试Ga消解后的样品溶液,对其他微量元素和稀土元素测试效果较好,绝大多数元素的相对误差在0~3%之间,少量数据的相对误差在4%~6%之间。RSD多数在0~3%之间,少数较难分析的元素的RSD也在3%~5%之间。因此,测定镓样品的此套方法同样可以准确地测定一些常见的微量元素和稀土元素。

3 结语

研究结果表明,在利用ICP-MS测定地质样品中微量的镓元素时,首先基于普通地质样品有机质少,不必进行灰化处理;其次样品消解时采用氢氟酸、盐酸、硝酸、高氯酸四种酸混合消解样品,采用半密闭式酸分解法,通过调整加热温度、用酸量、用酸比等加快反应进程,简化消解过程,并可批量处理样品,降低分析成本;测试时使用丰度为39.9%的⁷¹Ga进行;数据处理时,使用经验系数0.005,利用⁵⁵Mn¹⁸O对⁷¹Ga位置扣除⁵⁵Mn¹⁶O的干扰。这些步骤能够提高ICP-MS分析镓元素的准确度,其相对误差、精密度RSD均在3%以内,检出限为0.06 μg/g,完全可以忽略⁷¹ArCl、¹⁴²Ce²⁺的影响,还能同时准确测定其他微量元素和稀土元素。

本方法提出的经验系数,能够很好地进行定量分析,但是其机理仍需探讨。自然界中¹⁸O的丰度只有0.2%,利用⁵⁵Mn¹⁸O扣除⁵⁵Mn¹⁶O的干扰,理论上系数应该很大,但事实上极小,这应与ICP-MS的等离子炬这种超高温的特殊状态有关;另外,在合理扣除⁵⁵Mn¹⁶O后,定量标准曲线线性系数达到0.999以上,定量准确度、精密度都在3%以内,而不需要考虑⁷¹ArCl、¹⁴²Ce²⁺影响,这些内在规律与机理也有待于进一步探讨。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第四版第三分册)[M].北京:地质出版社,2011: 484~503.
- [2] 叶家瑜,江家林主编.区域地球化学勘查样品分析方法[M].北京:地质出版社,2004: 3~57.
- [3] 贾维斯K E(英),格雷A L(英),霍克R S(美)著.尹明,李冰译.电感耦合等离子体质谱手册[M].北京:原子能出版社,1997: 85~103.
- [4] Poledniok J. Speciation of scandium and gallium in soil [J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 572~579.
- [5] 赵朝辉,李可及,邹利平,肖靖. ICP-MS同时测定土壤样品中的镓铟锗[J].矿产综合利用,2012,32(3): 52~54.
- [6] 张勤,刘亚轩,吴健玲.电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镓铟铊[J].岩矿测试,2003,22(1): 21~23.
- [7] 章新泉,易永,姜玉梅,苏亚勤,童迎东,刘永林,李翔.电感耦合等离子体质谱测定地质样品中多种元素[J].分析试验室,2005,24(8): 58~61.
- [8] 江治,陈素兰.电感耦合等离子体质谱法分析土壤及沉积物中的32个微量元素[J].地质学刊,2010,34(4): 415~418.
- [9] 孙德忠,何红蓼.封闭酸溶-等离子体质谱法分析超细粒度地质样品中42个元素[J].岩矿测试,2007,26(1): 21~25.
- [10] Balaram V, Rao T G. Rapid determination of REEs and other trace elements in geological samples by microwave acid digestion and ICP-MS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2004, 24(6): 206~212.
- [11] 王小如主编.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005: 196~218.
- [12] Rajendran J, Thampi P K, Balasubramanian G. Determination of rare earth elements in garnet minerals, geological materials by inductively coupled plasma-atomic emission spectral and mass spectral analysis[J]. *Analytical Letters*, 2006, 39(11): 2297~2306.
- [13] 王君玉,吴葆存,李志伟,韩敏,钟莅湘.敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中45个元素[J].岩矿测试,2011,30(4): 440~445.
- [14] 刘砾.电感耦合等离子发射光谱-质谱法测定土壤中镓的方法研究[J].甘肃科技,2011,27(10): 56~59.
- [15] 胡圣虹,陈爱芳,林守麟,袁洪林,高山.地质样品中40个微量、痕量、超痕量元素的ICP-MS分析研究[J].地球科学,2000,25(2): 186~190.
- [16] 李国榕,王亚平,孙元方,董天姿,王海鹰.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀散元素铬镓铟铊[J].岩矿测试,2010,29(3): 255~258.
- [17] 侯振辉,王晨香.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中35种微量元素[J].中国科技大学学报,2007,37(8): 940~944.
- [18] 刘亚轩,张勤,黄珍玉,吴健玲. ICP-MS法测定地球化学样品中As、Cr、Ge、V等18种微量痕量元素的研究[J].化学世界,2006,47(1): 16~20.
- [19] 王文峰,秦勇,刘新花,赵建岭,王钧漪,吴国代,刘炯天.内蒙古准格尔煤田煤中镓的分布赋存与富集成因[J].中国科学:地球科学,2011,41(2): 181~196.
- [20] 戴特A R(英),格雷A L(英)著.李金英,姚继军译.电感耦合等离子体质谱分析的应用[M].北京:原子能出版社,1998: 17~40.

- [21] 刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用 [M].北京:化学工业出版社,2005: 113–189.
- [22] 孙德忠,安子怡,许春雪,王苏明,王亚平.四种前处理方法对电感耦合等离子体质谱测定植物样品中27种微量元素的影响[J].岩矿测试,2012,31(6): 961–966.
- [23] 张晓静,朱凤鹏,胡清源,杨杰,秦存永. ICP-MS 同时测定土壤中 Cr、Ni、Cu、As、Tl 和 Pb[J]. 中国烟草学报,2009,15(6): 18–22.
- [24] 全玉.电感耦合等离子体质谱法检测氧化镓中杂质元素[J].分析试验室,2009, 28(12): 107–109.
- [25] 周连文,吕元琦.土壤中微量元素的电感耦合等离子体质谱分析[J].化学工程师, 2007, 21(10): 24–25.
- [26] Diegor W, Longerich H, Abrajano T, Horn I. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431(2): 195–207.
- [27] 林松.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤样品中八种重金属元素[J].福建分析测试, 2008, 17(3): 21–23.
- [28] 高晶晶,刘季花,张辉,白亚之,崔菁菁,何连花.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J].岩矿测试,2012,31(3): 425–429.
- [29] de Madinabeitia S G, Lorda M E S, Gil Ibarguchi J I G. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 625 (2): 117–130.
- [30] 周国兴,刘玺祥,崔德松.碱熔 ICP-MS 法测定岩石样品中稀土等 28 种金属元素[J].质谱学报,2010, 31(2): 120–124.
- [31] Thermo Elemental Corporation. X Series Getting Started Guide (PlasmaLab V2. 3. 0) [M]. USA: Thermo Fisher Scientific Incorporation, 2004: 105–149.

Accurate Determination of Trace Gallium in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

GAO He-feng¹, WANG Chao², ZHANG Li-gang³

(1. School of Resource and Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;
2. Advanced Analysis and Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
3. Detachment of Criminal Police, Xuzhou City Public Security Bureau, Xuzhou 221000, China)

Abstract: There are two problems in the quantitative analysis of trace gallium in geological samples by using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Firstly, the usual advantages of having two kinds of digestion methods are irrelevant here because sealed digestion is not appropriate for batch processing samples and an open-system digestion process is a complex procedure. Secondly, the selection of ⁶⁹Ga or ⁷¹Ga and the related interference correction are the main factors leading to low precision. The method based on the characteristic of low content organic matter in normal geology samples and requirements for ICP-MS measurement is improved on and discussed. The four-acid digestion system of HF-HCl-HNO₃-HClO₄ was conducted to dissolve the samples in a semi-hermetic environment. Adjustment of the heating temperature, acid amounts and ratios can speed up the reaction. The samples with low content organic matter are digested completely in the strong acids solution without ashing. ⁷¹Ga with an abundance of 39.9% and an empirical coefficient of 0.005 was selected. The interference of ⁵⁵Mn¹⁸O interference on the ⁷¹Ga peak was corrected by ⁵⁵Mn¹⁸O. The accuracy and precision of gallium is within 3%, and the detection limit is 0.06 μg/g. The improved method simplifies the chemical procedure and reduces the cost which is advantageous for batch processing. Moreover, this method is also suitable for other trace elements and rare earth elements.

Key words: geological samples; gallium; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; mineral digestion

文章编号: 0254-5357(2013)05-0715-04

四酸溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定金锑矿和锑矿石中的锑

魏 轶, 窦向丽, 巨力佩, 张旺强*, 赵伟华, 余志峰, 毛振才
(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 高含量、微量和痕量水平锑的测定已有可靠的分析方法;但对于低含量锑的测定,现有的容量法分析效率较低,操作步骤不易掌握;且原子荧光光谱法对于批量样品中锑的高低含量差异存在记忆效应,分析精密度差,准确度不高。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)较好地弥补了原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、容量法等不能解决的问题。本文建立了金锑矿和锑矿石中、低含量锑的分析方法,样品经氢氟酸-硝酸-高氯酸溶解,硫酸助溶,在20%盐酸介质中,用ICP-AES在波长217.5 nm处进行测定。方法检出限为30.0 μg/g,方法精密度小于5%。国家标准物质的测定值与标准值吻合,不同含量的实际样品的测定值与硫酸铈容量法或原子荧光光谱法的测定值基本吻合。本方法适用于锑含量在0.05%~5%范围的矿石样品分析。

关键词: 锑矿石; 锑; 酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P618.66; O614.531; O657.31 **文献标识码:** B

锑矿石常与金、银、钨、铅、锌、汞、锡、铜、铋、砷、硫等元素伴生。随着近几年资源综合开发利用的加强,金锑矿、低品位锑矿中锑的开发利用得到了重视,有必要研究快速准确的测定方法。

目前,锑常采用的分析方法有:容量法^[1~4]、极谱法^[2~3]、原子吸收光谱法^[2,5~7]、原子荧光光谱法^[2~3,8~10]。国家标准方法GB/T 15925—2010^[1]采用硫酸铈滴定法,适用于0.5%以上锑的测定,但溶矿时间较长,需要在近沸的温度下滴定,操作难度大且工作效率低,不适宜于批量样品的测定。极谱法^[2~3]能与多种试剂形成络合物且灵敏度高,测定锑的含量范围一般介于0.1%~10%,但因分析中使用汞试剂不利于环保,已较少使用。原子吸收光谱法^[5~7]测定流程简单,但锑的灵敏度较低,且线性范围小。原子荧光光谱法适用锑含量低的样品测定,对锑含量较高的样品需要较大的分取倍数,引入的误差较大。文献[8~10]采用原子荧光光谱测定了包含矿石及土壤的批量样品中较高含量的锑,由于锑的含量各异,测定时出现样品的相互污染,对测定结果的准确度影响较大。

文献报道用电感耦合等离子体光谱法(ICP-

AES)测定地质样品^[11~12]、铜精矿^[13]、锑精矿^[14]、铅锑合金^[15]、砷锑矿石^[16]中的锑,都是以微量或痕量级为主。文献[16]采用王水溶解,ICP-AES测定砷矿石、锑矿石中较高含量的锑(0.74%~39.7%),但对于难溶矿物存在分解不完全、测定结果偏低的问题。本文建立了氢氟酸-硝酸-高氯酸三酸敞开溶矿,硫酸助溶,ICP-AES测定金锑矿和低品位锑矿石的中、低含量锑的分析方法,适用于锑含量在0.05%~5%范围的锑矿样品测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP 6300全谱直读电感耦合等离子体光谱仪(美国 Thermo 公司),电荷注入检测器(CID),iTEVA操作软件。仪器工作参数见表1。

1.2 标准溶液及主要试剂

Sb 标准储备液: 准确称取 0.1000 g 金属锑(99.9%)于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 50% 硝酸,加盖,微热溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用无 Cl⁻ 的去离子水稀释至刻度,混匀。此溶液浓度为 $\rho(\text{Sb}) = 1000 \mu\text{g/mL}$ 。

收稿日期: 2013-01-04; 接受日期: 2013-02-19

作者简介: 魏轶,工程师,主要从事地质实验测试技术及质量管理工作。E-mail: 326272245@qq.com。

通讯作者: 张旺强,高级工程师,主要从事岩矿化学分析与研究工作。E-mail: zwq_71@sohu.com。

表1 ICP-AES仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-AES instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
RF 功率	1150 W	蠕动泵泵速	50 r/min
载气流量	0.7 L/min	分析波长	217.5 nm
辅助气流量	0.5 L/min	背景校正	自动
观测高度	垂直, 12 mm		

标准曲线浓度: 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 20% 盐酸介质, 摆匀。其线性方程为 $y = 10.398x - 21.193$, 相关系数为 0.9999。

氢氟酸、硝酸、高氯酸、盐酸、硫酸均为分析纯; 实验用水为去离子水。

1.3 实验方法

将碎至 200 目的试样于 105℃ 烘干 2 h, 取出, 冷却至室温。称取 0.1000 ~ 0.5000 g (精确至 0.0002 g) 试样于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用少量水润湿。加入 5.0 mL 氢氟酸、5.0 mL 硝酸、1.0 mL 高氯酸, 滴入 1.0 mL 50% 硫酸, 于电热板上加热溶解至白烟完全冒尽, 取下冷却。加入 10 mL 盐酸后, 再加入 10 mL 去离子水, 置于电热板上低温加热溶解可溶性残渣, 全部移入 50 mL 容量瓶中, 冷却, 用水稀释至刻度, 摆匀, 澄清测定。

2 结果与讨论

2.1 溶矿方法的选择

考察了不同混合酸的溶样效果。将 GBW 07280(锑矿石)分为两组, 每组按 1.3 节实验方法称取 3 份, 用混合酸溶解, 两组最终溶液介质分别为 20% 盐酸和 20% 王水。借鉴容量分析硫酸溶解样品的原理, 采用氢氟酸、硝酸、高氯酸溶解后少量加入的硫酸, 使其 Sb(Ⅲ)全部氧化成 Sb(Ⅴ)防止锑的水解。剩余的硫酸量少, 不会影响溶液黏度, 对测定结果不产生影响。表 2 结果表明, 用氢氟酸、硝酸、高氯酸混合酸溶样, 硫酸助溶, 溶液介质为 20% 盐酸时, 样品测定结果的准确度、精密度较好。

2.2 测定波长的选择

元素 Sb 常用的分析波长有两条: 217.5 nm 和 231.1 nm。按 1.3 节实验方法平行制备 6 份 GBW 07280 样品溶液, 在测定时同时选取两条谱线, 进行结果比对。表 3 结果表明在 217.5 nm 波长处测定结果的准确度、精密度优于 231.1 nm。本文选用 217.5 nm 波长作为分析谱线。

2.3 方法检出限

在仪器最佳实验条件下, 对样品空白溶液连续

表2 溶矿方法的选择

Table 2 Selection of sample dissolution methods

标准物质 编号	混合酸	$w(\text{Sb})/\%$		相对误差 RSD/%
		标准值	测定值	
GBW 07280	氢氟酸 + 硝酸	1.66	8.29	1.5
	硝酸 + 硫酸	1.22	32.60	6.2
(20% 盐酸 介质)	氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 + 盐酸	1.81 ± 0.09	1.79	1.10
	氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 + 硫酸	1.62	10.44	6.5
	氢氟酸 + 硝酸	1.81	0.00	1.4
GBW 07280	硝酸 + 硫酸	1.62	10.50	5.0
(20% 王水 介质)	氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 + 盐酸	1.81 ± 0.09	1.77	2.21
	氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 + 硫酸	1.58	12.71	6.6
	氢氟酸 + 硝酸	1.85	2.21	4.6

表3 分析线对测定结果的影响

Table 3 Effect of analytical spectral lines on determination of Sb

标准物质 编号	分析谱线 λ/nm	$w(\text{Sb})/\%$		相对误差 RSD/%
		标准值	测量值	
GBW 07280 (锑矿石)	217.5	1.81 ± 0.09	1.79	1.10
	231.1	1.81 ± 0.09	1.92	6.08

平行测定 10 次, 以其标准偏差的 10 倍计算, 方法检出限为 30.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.4 方法精密度和准确度

利用本实验方法对国家一级标准物质 GBW 07279(锑矿石)、GBW 07280(锑矿石)、GBW 07165(富铅锌矿石)、GBW 07174(锑矿石)独立处理并测定 12 次, 经验证方法准确度小于 4%, 精密度小于 5% (见表 4)。

表4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号	$w(\text{Sb})/\%$		相对误差 RSD/%
	标准值	测定平均值	
GBW 07279(锑矿石)	6.26 ± 0.18	6.21	0.80
GBW 07280(锑矿石)	1.81 ± 0.09	1.80	0.55
GBW 07165(富铅锌矿石)	0.026	0.027	3.85
GBW 07174(锑矿石)	1.1 ± 0.11	1.09	1.3

2.5 方法比对

采用本文建立的方法对不同含量的金锑矿、锑矿石进行分析, 并与硫酸铈容量法或原子荧光光谱法测定值进行比对, 结果见表 5, 相对偏差 < 5%, 基本满足 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理体系》的要求。

表5 分析结果比对

Table 5 Comparison of analytical results of elements in samples

样品编号	w(Sb)/%			相对偏差 RE/%
	本法	硫酸铈容量法	原子荧光光谱 (多次稀释测定)	
锑矿石1	5.55	5.33	-	-2.02
锑矿石2	2.17	2.10	-	-1.64
锑矿石3	2.50	2.49	-	-0.20
锑矿石4	1.35	1.27	-	-3.05
锑矿石5	2.20	2.31	-	2.44
锑矿石6	5.82	6.16	-	2.84
锑矿石7	3.80	3.75	-	-0.66
锑矿石8	2.91	2.93	-	0.34
锑矿石9	3.12	3.11	-	-0.16
金锑矿1	0.137	-	0.131	-2.24
金锑矿2	0.059	-	0.055	-3.51
金锑矿3	0.033	-	0.036	4.35

3 结语

本文采用氢氟酸、硝酸、高氯酸混合酸溶解试样,加入少量硫酸助溶,使样品中的 Sb(Ⅲ)全部氧化成 Sb(Ⅴ),剩余的硫酸在高温下分解至尽而不影响测试。在 20% 的盐酸介质中,用 ICP-AES 可准确测定中、低含量的锑(0.05%~5%),是已有高含量、微量和痕量水平锑的分析方法的有效补充。

4 参考文献

- [1] GB/T 15925—2010,锑矿石化学分析方法;锑量测定;硫酸铈容量法测定锑量[S].
- [2] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M].北京:地质出版社,2011: 134~151.
- [3] DZG 93-01—1993,多金属矿石分析;锑量测定[S].
- [4] YS/T 556.1—2009,锑精矿化学分析方法[S].

- [5] 王淑梅,赵迎.火焰原子吸收光谱法测定辉锑矿中锑[J].分析试验室,2001,20(1): 95~96.
- [6] 梁卫清,胡玉霞,陆梅,张莉,陈前熙,戴慧婷.测定水样中锑两种方法的比较[J].仪器仪表与分析监测,2011(4): 26~28.
- [7] 裴原平,许祖银,李明礼.西藏锑矿石中金和锑的测定方法研究[J].西藏地质,2001,19(1): 100~105.
- [8] 祝建国,张涛,陈世焱,毛振才.金矿石中高含量锑断续流动氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定[J].分析测试技术与仪器,2009,15(3): 173~175.
- [9] 于兆水,张勤.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中水溶态和可交换态锑(Ⅲ)和锑(Ⅴ)[J].岩矿测试,2010,29(1): 34~38.
- [10] 陈昌骏,丁振华,盛旋,丁袁生,孙建文,郑屏.氢化物发生-原子荧光光谱法测定铜精矿中的砷,锑和铋[J].光谱实验室,2005,22(6): 1341~1344.
- [11] 胡郁,孟红,苏明.应用 ICP-AES 法测定地质样品中的砷和锑[J].吉林地质,2007,26(3): 62~64.
- [12] 范凡,温宏利,屈文俊,曹亚萍.王水溶样-等离子体质谱法同时测定地质样品中砷锑铋银镉铟[J].岩矿测试,2009,28(4): 333~336.
- [13] 冯宝艳. ICP-AES 测定铜精矿中 As, Sb, Bi, Ca, Mg, Pb, Co, Zn 和 Ni[J]. 分析试验室,2008,27(Z1): 67~68.
- [14] 袁爱萍,汪静玲,覃然,唐艳霞,黄玉龙.电感耦合等离子体发射光谱法测定锑精矿中多种微量元素[J].岩矿测试,2008,27(4): 316~318.
- [15] 李景文.电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锑合金中锑砷铋锡锌铁[J].岩矿测试,2010,29(2): 185~186.
- [16] 马新荣,马生凤,王蕾,温宏利,巩爱华,许俊玉.王水溶矿-等离子体光谱法测定砷矿石和锑矿石中砷锑硫铜铅锌[J].岩矿测试,2011,30(2): 190~194.

Determination of Antimony in Gold-Antimony Ore and Antimony Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Four Acids Dissolution

WEI Yi, DOU Xiang-li, JU Li-pei, ZHANG Wang-qiang*, ZHAO Wei-hua,
YU Zhi-feng, MAO Zhen-cai

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center, Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China)

Abstract: There are reliable chemical analysis methods for determining high, low and trace amounts of antimony in gold-antimony ore and antimony ore. However, the volumetric method for low content antimony measurements has a low analysis efficiency and involves a complex process. Atomic Fluorescence Spectrometry has a strong memory effect for high and low content antimony samples, resulting in poor analytical precision and accuracy. By using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), the disadvantages of Atomic Fluorescence Spectrometry, Atomic Absorption Spectrometry and the volumetric method can be overcome. In this article, a description of the method for adding hydrofluoric-nitric-perchloric acid to dissolve samples, and using sulfuric acid as the latent solvent is given. The antimony in 20% hydrochloric acid was determined by ICP-AES with a wavelength of 217.5 nm. The detection limit is 30 $\mu\text{g/g}$ and precision is less than 5%. The results of the national standard materials agree well with certified values. The results for actual samples with different antimony content are consistent with the results by cerium sulfate volumetry and Atomic Fluorescence Spectrometry. This method is reliable for samples with antimony contents of 0.05% – 5%.

Key words: antimony ore; antimony; acid dissolution; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry