

# Study of ICP-MS Detection about Trace Elements and Noble Metal Elements in Sulfides\*

Hongyu Zhang, Li Su<sup>#</sup>, Hong Qin, Jiao Li, Yanguang Li, Xuan Li

Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing  
Email: zhyzdg@126.com, <sup>#</sup>suli@cugb.edu.cn

Received: May 27th, 2012; revised: Jun. 25th, 2012; accepted: Jul. 2nd, 2012

**Abstract:** Various experiments were carried out in this paper, which involved combining super purified laboratory and Agilent 7500a type ICP-MS in China University of Geosciences Beijing. High pressure tax produced by Tianjin Yitong electronic factory and ICP-MS laboratory in China University of Geosciences Beijing was also utilized. Based on a variety of experiments about sample dissolution, dilution multiples and instrument detection conditions, the method of sulfide (100 mg) with aqua regia of acid solution in high pressure tax and the method of ICP-MS detection under 2000 times dilution were established. The results demonstrated that detections of standards coincided well with the given values and the relative standard deviations (RSD) were below 5%. In this study, the values of rare earth elements, lithophile elements, high field strength elements and Au, Ag in sulfides such as pyrite could be analyzed in single experiment process.

**Keywords:** ICP-MS; Pyrite; Aqua Regia; Trace Elements; Precious Metal Elements

## 硫化物矿物中多组分元素 ICP-MS 测定方法研究\*

张红雨, 苏犁<sup>#</sup>, 秦红, 李娇, 李艳广, 李玄

中国地质大学科学研究院, 北京  
Email: zhyzdg@126.com, <sup>#</sup>suli@cugb.edu.cn

收稿日期: 2012 年 5 月 27 日; 修回日期: 2012 年 6 月 25 日; 录用日期: 2012 年 7 月 2 日

**摘要:** 本文通过利用中国地质大学(北京)ICP-MS 实验室的超净化学实验室、Agilent 7500a 型 ICP-MS 和与天津一同电子工程设备厂共同研制的高压反应釜, 进行了多种溶样方法、稀释倍数、仪器检测条件的对比实验, 基本建立了硫化物(100 mg)双王水高压反应釜酸溶溶样方法和 2000 倍稀释 ICP-MS 检测方法。多个标准物质测定值与参考值符合较好, 相对标准偏差 RSD < 5%, 可一次性分析获得黄铁矿等硫化物中稀土、大离子亲石元素、高场强元素和 Au、Ag 等贵金属元素含量。

**关键词:** ICP-MS; 黄铁矿; 王水; 微量元素; 贵金属元素

### 1. 引言

电感耦合等离子质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、检

测限低、动态线性范围宽、谱线相对简单等优点, 能进行多元素准确、稳定、连续、快速分析, 在地质学领域已经得到广泛使用。

黄铁矿等硫化物是石英脉型金矿的主要载金矿物, 常规采用的火试金方法<sup>[1-4]</sup>, 需要分选出非常大量数的单矿物(一般 10 g), 使得样品的测试难度增大, 且该方法不能直接分析稀土等痕量元素的含量, 因而

\*基金项目: 龙首山地块(超)镁铁岩体成因和成岩年龄研究及其对新元古代地幔柱活动的示踪, 国家自然科学基金项目/基金面上项目, 40572045, 3-2-2006-03; 甘肃省肃北县石板墩大型磁铁矿成矿机理及成矿时代研究, 3-4-2011-037, 甘肃地矿局合作基础科研项目。

<sup>#</sup>通讯作者。

不能满足矿床研究中不可或缺的成分研究需要。本文通过利用中国地质大学(北京)ICP-MS 实验室的超净化学实验室和 Agilent 7500a 型 ICP-MS, 和与天津一同电子工程设备厂共同研制的高压反应釜, 进行了多种溶样方法、稀释倍数、仪器检测条件的对比实验, 已基本建立了可一次性分析获得黄铁矿等硫化物中稀土元素、大离子亲石元素、高场强元素和 Au、Ag 等元素含量的测试方法。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

HNO<sub>3</sub>, BV-III级或优级纯(北京化学试剂研究所);

HCl, BV-III级(北京化学试剂研究所);

HF, BV-III级(北京化学试剂研究所);

仪器调谐溶液: 10 ng/ml 的 Li、Co、Y、Ce、Tl 混合标准溶液(稀 HNO<sub>3</sub> 介质)(Agilent, Part#5184-3566);

超纯水(18.2 MΩ·cm), 由 Milli-Q 超纯水系统制得;

标准溶液: Std1: La, Lu, Sc, Th, Y;

Std2: Li, Rb, Cu, Pb, Zn, Cr, Co, V, Ni, Sr, Ba, Ga, U, Mn, Cs, Ag, In, Bi, Be, Se, Cd, As;

Std3: Au, Pt, Ir, Pd, Te, Rh, Sn;

Std4: Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, Mo, Re, W;

(由美国国家标准技术研究院研制)。

### 2.2. 仪器与设备

Agilent 7500a 电感耦合等离子质谱仪(美国 Agilent 公司); 中国地质大学(北京)与天津一同电子工程设备厂共同研制的高压反应釜; Milli-Q 超纯水系统(美国 MILLIPORE 公司); 十万分之一电子天平(德国赛多利斯公司)。

### 2.3. 样品前处理

先将样品研磨至 100~200 目, 在十万分之一天平上称取待测样品 50~100 mg, 于洗净的聚四氟乙烯罐中, 加入 0.5 ml HNO<sub>3</sub> 摇匀放于电热板上稍加热, 再加入 0.5 ml HF, 电热板上加热至湿盐态; 加入 2 ml 现配的王水继续蒸至湿盐状, 再加入 1 ml HNO<sub>3</sub>、1 ml HF 盖盖套上热缩套放入定制配套钢罐中拧紧, 于烘

箱内 195℃加热 48 h。打开盖子将剩余溶液蒸至湿盐状, 加入 1 ml HNO<sub>3</sub> 后再蒸至湿盐状, 加入 2 ml 现配的王水继续蒸至湿盐状, 再加入 2 ml HNO<sub>3</sub> 和 2 ml 纯水(18.2 欧), 于烘箱内 165℃加热 24 h, 取出在干净聚乙烯瓶中用去离子水定容稀释至 1000 倍备用, 上机前稀释至 2000 倍(所加 HNO<sub>3</sub> 均为优级纯)。

### 2.4. ICP-MS 仪器参数

ICP-MS 仪器调谐工作参数, 满足背景值、灵敏度、氧化物、双电荷、稳定性要求等各项指标。调谐后的仪器参数如下: 功率: 1340 W; 冷却气流量: 14.37 L/min; 辅助气流量: 1.03 L/min; 载气流量: 4.2 ml/min; 氦气流量: 2.9 ml/min; 溶液提升量: 1.7 ml/min; 积分时间见表 1; 氧化物: CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> < 0.5%; 双电荷: Ce<sup>2+</sup>/Ce<sup>+</sup> < 2%。在上述条件下采用全定量分析模式进行各元素分析。

### 2.5. 标准曲线的绘制

分别用稀 HNO<sub>3</sub>(2%)将 std1、std2 和 std3 储备液分别逐级稀释为 0、5.0、10.0、25.0、50.0 ng/ml, std4 储备液逐级稀释为 0、1.0、10.0、25.0、50.0 ng/ml, 以 Rh(103)作为内标, 得到标准曲线系列, 仪器自动绘制标准曲线, 所有元素标准曲线的线性相关系数 r > 0.9999。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 方法检出限和测定限

检出限是指对空白溶液连续测定 10 次, 得到的

Table 1. Integration time for element measuring  
表 1. 待测元素积分时间

元素	积分时间
Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Mo, Ba, Se, Te, Cd, Sn, Sb, Te, Bi	0.5 s
Y, Zr, Cs, Pb, As, La, Ce, Pr, Nd, W	1 s
Nb, Hf, Ta, Th, U, Ag, Re, Ir, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	2 s
Au	3 s

标准偏差的 3 倍浓度值,各元素的检出限介于 0.0022~0.3287 ng/ml 之间。测定限是指对空白溶液连续测定 10 次,得到的标准偏差的 10 倍浓度值,各元素的测定限介于 0.0075~1.0955 ng/ml。本实验的空白溶液是按样品的处理方法制得的。

### 3.2. 内标及灵敏度漂移校正

Rh 在自然界(尤其在地质样品中)含量稀少;质量数(103)在所有元素中较居中;Rh 本身性质稳定,不易反应;且鉴于要测试 Co、Ni、Cu、As、Se 等轻质量数元素、稀土等中质量数元素和贵金属等重质量数元素,采用 Rh 作为内标。实验证明以 Rh 作内标校正可有效地监控和校正分析信号的短期和长期稳定性,并对基体效应具有明显的补偿作用。实验中采用在线内标加入。

测试过程中首先对四组标准液按照溶度由低到高的顺序进行测试,程序设置每次测试结束进行三次管路、炬管、锥空等仪器部件在线清洗;样品测试过程中每五个样品加测一个监控盲样,同时加 2~3 次酸空白进行清洗。避免因高浓度元素残留对低浓度元素测试的影响,也一定程度防止了不同样品间的交叉污染,使仪器灵敏度漂移尽可能降低,通过内标的加入减小对测试的相对标准偏差<sup>[5]</sup>,使得测试结果误差降到最低。

### 3.3. 待测元素同位素的选择及干扰校正

考虑到本实验需要一次性测定 Au、Ag 和 REE、HFSE 等元素,各元素不同同位素的选择对测试结果有一定的影响,因此正确的选择同位素进行测定是实验的关键。干扰方程是 ICP-MS 分析过程中用于校正同质异位素、多原子离子和双电荷离子干扰的数学方程。推导干扰方程时,通常要一直使用同位素校正,直到无任何同位素和多原子离子交叠干扰为止。本实验采用仪器内设的标准干扰校正方程作为本实验的干扰校正方法。干扰校正方程如下:

$$V[51] = [51] \times 1 - [53] \times 3 + [52] \times 0.34$$

$$Zn[66] = [66] \times 1 - [69] \times 0.00141$$

$$As[75] = [75] \times 1 - [77] \times 2.9 + [82] \times 2.23 - [83] \times 2.23$$

$$Se[82] = [82] \times 1 - [83] \times 1$$

$$Cd[111] = [111] \times 1 - [108] \times 1.037 + [106] \times 0.712$$

$$Pb[208] = [208] \times 1 + [206] \times 1 + [207] \times 1$$

### 3.4. 标样分析及结果讨论

1) 标准参考物质分析结果的相对标准偏差。按照所建立的分析方法,在相同的仪器测试条件下对 GSD-11(水系沉积物),GSR-6(泥灰岩),GSS-5(土壤),GBW7267(黄铁矿),GBW070023(金)等 5 个不同岩性的地质标准参考物质的进行重复测定,标准样品分析结果的相对标准偏差如图 1 所示,绝大部分元素分析结果的相对标准偏差均优于 5%。

2) 标准参考物质分析结果与推荐值的相对误差。5 个含有不同元素、不同岩性的地质标准参考物质的分析结果与推荐值的相对误差如图 2 所示,GSD11、GSR-6(R6)绝大部分元素分析结果的相对误差优于 10%;黄铁矿标样 GBW7267 和同时含有贵金属、REE、HFSE 元素的土壤标样 GSS-5 绝大多数元素分析结果的相对误差也在测试允许误差范围内,优于 10%;特别是 Au 的分析结果的相对误差是 6.62%,说明样品取样均一、溶解充分、测试准确。

3) 标准参考物质 GBW070023(金)多种溶样方法测试对比。为了检验标样 GBW070023(金)取样是否均一及溶解方法对测试结果的影响,本实验采用单一王水溶解法和王水与高压反应釜综合溶解法,分别对 1 g 和 0.1 g 样品进行测试,测试结果如表 2 所示。可以清晰地看出王水与高压反应釜综合溶解法可以充分溶解金,且取样量对测试结果影响不大。

4) 标准参考物质分析结果。除 GBW070023(金)以外的 4 个不同岩性地质标准参考物质的分析结果及

Table 2. Analytical results of GBW070023 (gold)  
表 2. 标准参考物质 GBW070023(金)测试结果

样品号①	Au/ppb	样品号②	Au/ppb	样品号③	Au/ppb
A1-1	3.4656	A2-1	3.4464	A3-1	3.3636
A1-2	3.2988	A2-2	3.504	A3-2	3.4316
A1-3	3.5664	A2-3	3.4788	A3-3	3.5196
A1-4	3.2964	A2-4	3.4416	A3-4	3.3504
A1-5	3.366	A2-5	3.468	A3-5	3.3656

①、②代表溶样方法采用的是王水;③代表溶样方法采用的是王水 + Bomb;  
①代表取样量为 1 g;②代表取样量为 0.1 g。

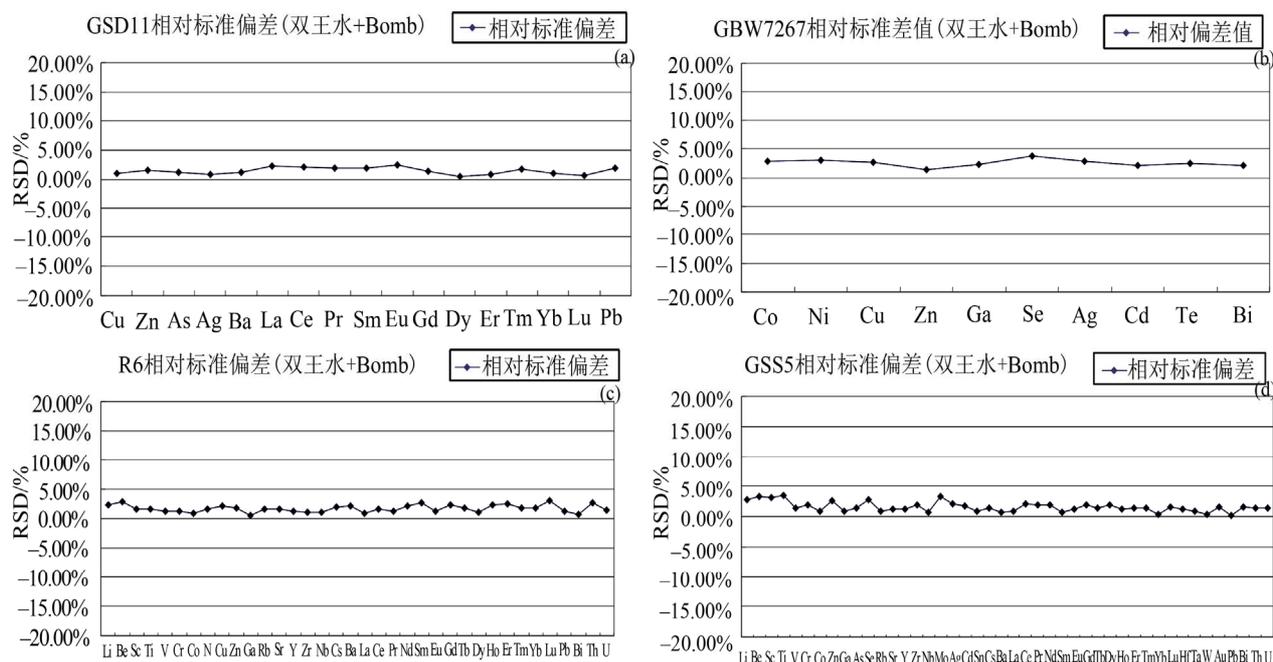


Figure 1. Relative standard deviation of analytical data for SRM  
图 1. 标准样品分析结果的相对标准偏差

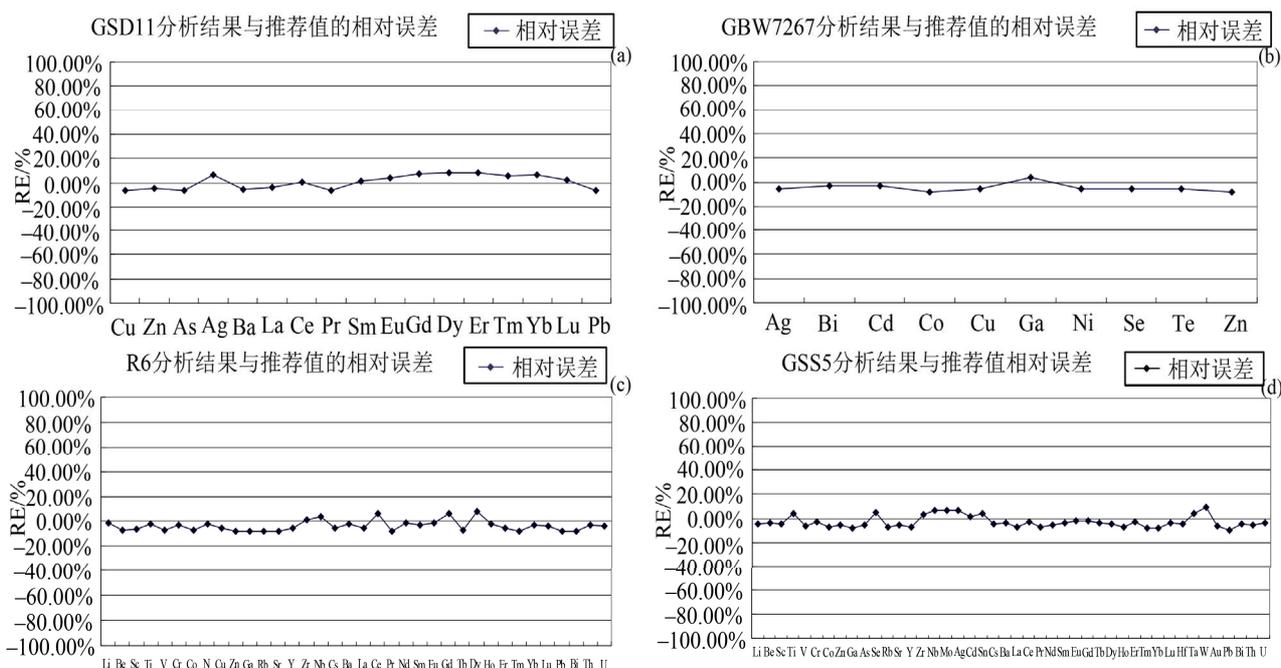


Figure 2. Relative error of analytical data between this work and recommend value  
图 2. 标准样品分析结果与推荐值的相对误差

相对偏差如表 3 所示，其中推荐值引自国家技术监督局批准的标准物质证书。GBW070023(金)的推荐值为 3.6 g/t。

#### 4. 结论

采用硫化物~100 mg 双王水高压反应釜酸溶方法可有效的对硫化物进行溶解(尤其是黄铁矿单矿

Table 3. Analytical results of samples  
表 3. 样品分析结果

GBW7267				GSD-11				GSR-6				GSR-6				GSS-5			GSS-5				
元 素	推 荐 值	测 定 值	偏 差	元 素	推 荐 值	测 定 值	偏 差	元 素	推 荐 值	测 定 值	偏 差	元 素	推 荐 值	测 定 值	偏 差	元 素	标 准 值	测 定 值	偏 差	元 素	标 准 值	测 定 值	偏 差
Ag	0.59	0.56	0.03	Cu	79.00	74.21	-4.79	Li	20.00	19.71	-0.29	La	15.00	14.22	-0.78	Li	56.00	53.51	-2.49	La	36.00	33.36	-2.64
Bi	2.90	2.82	0.08	Zn	373.00	355.18	-17.83	Be	0.80	0.75	-0.05	Ce	25.00	26.52	1.52	Be	2.00	1.92	-0.08	Ce	91.00	88.03	-2.97
Cd	0.71	0.69	0.02	As	188.00	175.74	-12.26	Sc	6.00	5.63	-0.37	Pr	3.40	3.13	-0.27	Sc	17.00	16.24	-0.76	Pr	7.00	6.48	-0.52
Co	3.90	3.60	0.30	Ag	3.20	3.39	0.19	Ti	1960.00	1913.23	-46.78	Nd	12.00	11.83	-0.17	Ti	6290.00	6552.24	262.24	Nd	24.00	22.67	-1.33
Cu	431.00	406.48	24.52	Ba	260.00	244.95	-15.05	V	36.00	33.32	-2.68	Sm	2.40	2.34	-0.06	V	166.00	154.62	-11.38	Sm	4.00	3.86	-0.14
Ga	0.44	0.46	-0.02	La	30.00	28.89	-1.12	Cr	32.00	31.18	-0.82	Eu	0.51	0.50	-0.01	Cr	118.00	114.07	-3.93	Eu	0.82	0.80	-0.02
Ni	34.00	32.13	1.87	Ce	58.00	58.29	0.29	Co	9.00	8.33	-0.67	Gd	1.90	2.03	0.13	Co	12.00	11.07	-0.93	Gd	3.50	3.41	-0.09
Se	5.80	5.48	0.32	Pr	7.40	6.92	-0.48	Ni	18.00	17.60	-0.40	Tb	0.35	0.32	-0.03	Ni	40.00	467.68	427.68	Tb	0.70	0.67	-0.03
Te	0.95	0.90	0.05	Sm	6.20	6.29	0.09	Cu	23.00	21.68	-1.32	Dy	1.60	1.73	0.13	Cu	144.00	29.31	-114.69	Dy	3.70	3.53	-0.17
Zn	219.00	201.90	17.10	Eu	0.60	0.62	0.02	Zn	52.00	47.93	-4.07	Ho	0.33	0.32	-0.01	Zn	494.00	387.14	-106.86	Ho	0.80	0.74	-0.06
-	-	-	-	Gd	5.90	6.35	0.45	Ga	7.10	6.55	-0.55	Er	1.10	1.04	-0.06	Ga	32.00	1.67	-30.33	Er	2.40	2.33	-0.07
-	-	-	-	Dy	7.20	7.77	0.57	Rb	32.00	29.37	-2.63	Tm	0.17	0.16	-0.01	As	412.00	108.43	-303.57	Tm	0.41	0.38	-0.03
-	-	-	-	Er	4.60	4.96	0.36	Sr	913.00	839.00	-74.00	Yb	0.90	0.87	-0.03	Rb	117.00	39.68	-77.32	Yb	2.80	2.57	-0.23
-	-	-	-	Tm	0.74	0.78	0.04	Y	9.10	8.60	-0.50	Lu	0.14	0.13	-0.01	Sr	42.00	19.48	-22.52	Lu	0.42	0.40	-0.02
-	-	-	-	Yb	5.10	5.44	0.34	Zr	62.00	62.85	0.85	Pb	18.00	16.59	-1.41	Y	21.00	280.24	259.24	Hf	8.10	7.71	-0.39
-	-	-	-	Lu	0.78	0.80	0.02	Nb	6.60	6.85	0.25	Bi	0.16	0.15	-0.01	Zr	272.00	24.59	-247.41	Ta	1.80	1.87	0.07
-	-	-	-	Pb	636.00	593.75	-42.25	Cs	3.20	3.03	-0.17	Th	4.10	3.98	-0.12	Nb	23.00	24.59	1.59	W	34.00	37.20	3.20
-	-	-	-	-	-	-	-	Ba	120.00	117.2825	-2.72	U	1.90	1.84	-0.06	Mo	4.60	4.88	0.28	Au	0.26	0.24	-0.02
-	-	-	-	-	-	-	-	Li	20.00	19.71	-0.29	La	15.00	14.22	-0.78	Ag	4.40	4.69	0.29	Pb	552.00	498.12	-53.88
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Cd	0.45	0.46	0.01	Bi	41.00	39.02	-1.98
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sn	18.00	18.66	0.66	Th	23.00	21.75	-1.25
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Cs	15.00	14.24	-0.76	U	6.50	6.22	-0.28
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ba	296.00	283.50	-12.50	-	-	-	-

物), 2000 倍稀释 ICP-MS 检测方法可一次性分析获得黄铁矿等硫化物中稀土、大离子亲石元素、高场强元素和 Au、Ag 等元素含量。目前利用该方法获得的分析数据已发表两篇研究论文。

### 5. 致谢

感谢导师苏犁老师在实验设计上的细心指导, 还

有秦红老师对实验方案改进提出的宝贵意见; 还要感谢所有在研究过程中给予我帮助的人。

### 参考文献 (References)

- [1] 矿物岩石分析编委会. 矿物岩石分析(第三版)[M]. 西安: 地质出版社, 1991: 836-866.
- [2] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铀试金富集贵金属元素: I. 等离

## 硫化物矿物中多组分元素 ICP-MS 测定方法研究

- 子质谱法测定地质样品中痕量铂族元素[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 12-17.
- [3] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹等. 铈镍试金 - 等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族金属和金: I. 分析流程的简化[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 191-194.
- [4] 吕彩芬, 何红蓼, 张勤等. 铈镍试金 - 等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族金属和金: II. 分析流程空白的降低[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 6-11.
- [5] 张华, 王英锋, 施燕支, 陈玉红, 李平, J. Lau. 电感耦合等离子体质谱法测定镁合金中的多种元素[J]. 分析实验室, 2007, 26(6): 47-50.