

ICP-MS 测定四川石棉低品位碲矿中碲铋铜钴镍锑硒元素含量

杨惠兰, 易馨, 陈茂, 吴李川, 谢鸿观

(成都理工大学环境学院, 四川 成都 610059)

摘要: 本文采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定四川石棉低品位碲矿中碲以及铋铜钴镍锑硒的含量, 探究了高压罐消解法-ICP-MS 测定低品位碲矿中 Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb 和 Se 七种元素的检出限、定量限、精密度和回收率高低。结果表明, 该方法在测定七种元素时, 检出限为 0.008~0.437 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.027~1.450 $\mu\text{g/L}$; 相对标准偏差均低于 7%, 具有良好的精密度; 两种样品加标回收率均在 89.7%~106% 之间, 具有较高的重复性, 分析结果准确可靠。同时该方法操作简便、可用于大批样品的处理, 是一种高效、准确的测定低品位碲矿中各元素含量的方法。

关键词: 碲矿; 碲; ICP-MS; 测定

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.015

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0070-04

碲 (Te) 是有色稀散金属之一, 在地壳中的含量极低且难以形成独立矿床^[1]。四川省石棉县大水沟碲矿床是迄今国内外发现的世界首例独立碲矿床^[2]。随着工业技术的发展, 碲及其化合物在冶金、化工、电子、医药等行业广泛应用, 被誉为“现代工业、国防与尖端技术的维生素”, “当代高技术新材料的支撑材料”^[3-6]。

电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 技术作为一种先进的检测手段, 凭借其前处理简单、灵敏度高、干扰少、重复性高、能够同时测定多种元素的优势, 成为了元素分析的一种重要技术^[7-12]。同时 ICP-MS 也是目前最常用的测定分散碲元素的方法。地壳中碲的含量常常处于痕量或者超痕量的水平^[13], 测定低品位碲矿中碲元素含量时, 其对方法的定量限、检出限和精密度要求较高。

本文采用高压罐消解-ICP-MS 法对四川石棉原矿经浮选获得的两种低品位碲矿低品位碲矿

1(J4-1, 约含 1.2 % 的碲)、低品位碲矿 2(W4-1, 约含 0.3 % 的碲) 中 Te 以及 Bi、Cu、Co、Ni、Sb、Se 的含量进行测定, 从检出限、精密度、加标回收率及操作简单等方面, 综合分析高压罐消解-ICP-MS 法测定低品位碲矿的可行性, 以建立简单、高效、经济的碲矿检测方法, 应用于低品位碲矿的进一步研究。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

材料: 试验所用的矿样为四川石棉原矿经浮选获得的低品位碲精矿, 是以辉碲铋矿为主的混合硫化矿。低品位碲矿 1(J4-1, 约含 1.2 % 的碲), 低品位碲矿 2(W4-1, 约含 0.3 % 的碲), 仪器: 25ml 高压消解罐; 数控电热板 LabTech EG20B; Elan 9000 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。

试剂: 盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO₃)、高氯酸 (HClO₄) 和氢氟酸 (HF) 均为优级纯 (AR); 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的碲、

收稿日期: 2017-09-30; 改回日期: 2017-12-04

基金项目: 四川省重点研发项目 (2017GZ0387); 四川省创新创业训练计划项目 (2016106106); 四川省卓越工程师教育培育计划 (13z002-14)

作者简介: 杨惠兰 (1995-), 女, 主要从事微生物冶金研究。

通讯作者: 谢鸿观 (1978-), 男, 副教授, 博士, 主要从事矿产资源综合利用研究。

硒、铋、钴、锑标准溶液(国家标准物质研究中心); 1000 μg/L 的铜、镍、镉、铟、镓标准溶液(国家标准物质研究中心)。试验用水为 18.2MΩ·cm 的超纯水。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 优化仪器工作条件

使用 Elan 9000 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定样品,仪器的较佳工作条件见表 1。

表 1 ICP-MS 较佳工作条件

Table 1 The optimal operation conditions of ICP-MS

参数	数值	参数	数值
ICP 功率 RF	1150W	进样冲洗时间	15 s
等离子气流量	15 L/min	分析泵速	18 r/min
辅助器流量	0.8 L/min	延迟时间	35 s
雾化器流量	0.9 L/min	积分时间	1000 ms
取样锥孔径	1.2 mm	测定次数	3
截取锥孔径	1.0 mm	测量时间	10 s

在 ICP-MS 测定中,对于分析元素同位素的选择,一般以同位素的最大丰度值为原则^[14],本文测定元素同位素见表 2。

表 2 待测元素同位素选择

Table 2 Selection of analysis of isotope

名称	Te	Bi	Cu	Co	Ni	Sb	Se
同位素质量	130	209	63	59	60	121	82

1.2.2 干扰和机体效应的校正

ICP-MS 进行碲矿多元素同时测定时,非质谱干扰主要来自于,样品溶液中元素含量差异引起的基体效应,通过引入内标校正漂移,对补偿基体效应很有成效^[8]。遵循内标元素选择原则,本试验选择与待测元素自量数相接近、待测样品中不含有,且不会对待测元素测定产生干扰的元素作为内标元素^[15],本研究选用 72Ga、115In、73Ge 混合溶液作为内标,浓度均 10.0 μg/L。

1.3 样品前处理

称取低品位碲矿粉样品(各 3 个平行)0.1 g(精确至 0.0001 g)于 25 mL 聚四氟乙烯高压消解罐中,用少量超纯水润湿,依次加入 2.0 mL HNO₃, 4.0 mL HF,轻摇匀。盖上内盖,放置 3 h 以上。将高压消解罐密封,放入烘箱中,温度缓慢加热至 180 ℃后恒温 2 h,取出。冷却后,在 150 ℃的电热板上赶酸至全干。冷却后,加入 2.0 mL 浓 HNO₃ 继续赶酸至近干,重复此步骤三次。最后加入 5.0

mL 5% HNO₃,加热至溶液澄清。待冷却后转移至 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)瓶中,用超纯水定容至 50 mL,摇匀后静置 2~3 h,待测。随同做空白试验^[16]。

1.4 标准溶液的配制

1.4.1 混合标准贮备液

配制碲、铋、铜、钴、镍、镉、锑、硒等多元素混合标准溶液,各元素浓度均为 10.0 mg/L。置于暗处冷藏。

1.4.2 混合标准工作液

移取混合标准贮备液,用超纯水定容至 1000 μg/L 混合工作液,临用前配制。

1.4.3 内标溶液

移取镓、铟、锑标准溶液,用超纯水定容,溶液中各元素浓度分别为 1.00 mg/L。临用前,将其稀释为 10.0 μg/L 混合内标溶液使用。

1.4.4 标准曲线

移取混合标准工作液(1.4.2),逐级稀释到各元素浓度分别为 0.00、5.00、10.0、30.0、50.0、70.0、90.0、100 μg/L。在仪器最佳工作条件下绘制工作曲线。

1.5 样品的测定

按照表 1 中仪器工作条件和测定模式,调试仪器进行优化,保证仪器的灵敏度、强度值及稳定性最佳。按照样品前处理方法对矿样进行处理并制成溶液,上机进行被测元素的测定。

内标溶液由专用的蠕动泵管泵入,而样品溶液则由蠕动泵带入,在一个三通管阀中内标溶液和样品溶液合并,混合均匀后一起被泵入雾化系统,从而进入等离子体炬焰中被电离,再依次通过采样锥和截断锥,以及离子光学透镜和质谱仪,最后被探测器转换成电信号,经过放大处理,获得分析结果。

2 结果与讨论

2.1 方法定量限及检出限

与样品溶液一同制备空白溶液,在选定的测定条件下,取上述混合标准溶液平行测定试剂空白溶液 11 次,测定值的 3 倍标准偏差(SD)所相当的分析物质量浓度(μg/L)作为检出限浓度,即 3 倍 SD 除以标准工作曲线的斜率得到的方法的检出

限 ($\mu\text{g/L}$), 10 倍标准偏差 (SD) 确定方法定量限, 即 10 倍 SD 除以标准工作曲线的斜率得到方法的定量限。计算测定方法标准偏差、定量限及检出限, 其结果见表 3。

表 3 ICP-MS 测定的方法定量限、检出限

Table 3 The detection limit and the quantification limit of ICP-MS

元素	Te	Bi	Cu	Co	Ni	Sb	Se
标准偏差 SD	3.6	4.5	2.6	1.3	5.4	1.9	1.9
定量限 (LOQ) / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.240	0.313	1.450	0.027	0.287	0.143	0.187
检出限 (LOD) / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.072	0.094	0.437	0.008	0.086	0.043	0.056

注: SD 为平行测定试剂空白溶液 11 次的标准偏差; 定量限 $\text{LOQ}=10\text{SD}/K$, 检出限 $\text{LOD}=3\text{SD}/K$ (K 为标线斜率)。

ICP-MS 在相同条件下平行测定试剂空白 11 次的测定结果计算其标准偏差。Ni 的标准偏差最大为 5.4, 其元素 SD 余均小于 4.5。方法检出限为 $0.008\sim 0.437\ \mu\text{g/L}$, 方法定量限为 $0.027\sim 1.450\ \mu\text{g/L}$ 。方法得到的检出限都能达到 $\mu\text{g/L}$ 或以下。

2.2 方法的精密度

在选定的最佳测定条件下, 用 ICP-MS 对两种低品位碲矿, 碲矿 1 (J4-1)、碲矿 2 (W4-1) 进行试验, 每个样品进行多次重复测定, 计算两种低品位碲矿中 Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb 和 Se 7 种元素的平均值, 计算测定结果的相对标准偏差 RSD, 其结果见表 4。

表 4 方法的精密度 ($n=3$)

Table 4 The precision of methods ($n=3$)

元素	Te	Bi	Cu	Co	Ni	Sb	Se
碲矿 1 (J4-1)	测定平均值 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	12.2	35.7	1.19	0.162	0.421	0.506
	RSD%	3.6	1.4	1.7	3.9	3.9	0.67
碲矿 2 (W4-1)	测定平均值 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	3.19	6.90	0.245	0.307	0.294	0.345
	RSD%	5.9	6.8	3.2	2.4	1.4	1.7

根据表 4 可以看出, ICP-MS 测定低品位碲矿 1 (J4-1) 中 Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb 和 Se, 7 种元素含量时的相对标准偏差为 $0.67\%\sim 5.9\%$, 碲矿 2 (W4-1) 中各元素相对标准偏差为 $1.4\%\sim 6.8\%$, 测得的两种样品相对标准偏差均低于 10% , 说明该方法具有良好的精密度。

2.3 方法加标回收率

为考察数据的可靠性, 对各元素进行加标回

收, 在碲矿消解前加上一定量的标准溶液, 然后进行样品前处理, 最后测出加标后碲矿中 Te 等七种元素含量, 并减去 Te 等七种元素加标量, 所得值与加标准溶液的比值为测定方法的样品回收率, 结果见表 5。由结果可知, ICP-MS 测定低品位碲矿 1 (J4-1), Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb 和 Se 7 种元素加标回收率为 $89.7\%\sim 106\%$, 碲矿 2 (W4-1) 中各元素加标回收率为 $90.3\%\sim 103\%$, 两种样品各元素加标回收率均较高, 说明此方法具有较高的加标回收率。能够满足衡量元素检测要求。

表 5 方法加标回收率 ($n=3$)

Table 5 The spiked recovery for determining the ore ($n=3$)

元素	碲矿 1 (J4-1)				碲矿 2 (W4-1)			
	不加 标样 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标样 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 /%	不加 标样 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标样 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 /%
Te	48.33	10.0	57.69	93.6	12.82	10.0	22.47	96.3
		20.0	66.79	92.3		20.0	32.06	96.2
Bi	36.51	10.0	46.08	95.7	27.64	10.0	37.13	94.9
		20.0	55.27	93.8		20.0	45.76	90.6
Cu	4.84	10.0	10.12	101	25.02	10.0	35.39	103.0
		20.0	24.42	97.9		20.0	44.98	99.8
Co	16.01	10.0	25.83	91.3	31.20	10.0	41.25	100.0
		20.0	35.31	96.5		20.0	51.40	101.0
Ni	42.81	10.0	53.38	106	29.20	10.0	38.59	93.9
		20.0	63.21	102		20.0	48.12	94.6
Sb	51.44	10.0	61.72	103	35.02	10.0	44.84	90.2
		20.0	71.36	99.6		20.0	53.64	93.0
Se	21.42	10.0	30.39	89.7	46.50	10.0	55.53	90.3
			39.72	91.5			65.24	93.7

3 结 论

本试验前处理采用高压罐消解法, 消解能力强, 可用于难消解样品及易挥发元素; 密封消解, 试剂无挥发损失, 测定 Se 等易挥发性元素损失少、回收率高; 该方法同时具有绿色节能、对空气污染少等优点。在使用 ICP-MS 测定低品位碲矿样品过程中, 运用内标法消除样品基质效应, 通过测定并计算得出两种低品位碲矿各元素相对标准偏差均小于 7% , 同时通过加标回收验证了方法的准确性, 研究结果表明, 该方法具有较低的检出限和限量、较好的精密度、较高的重复性以及操作简单等优点。能够同时测定低品位碲矿中的 Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb 和 Se 其中元素, 为碲矿中各元素的测定提供了科学的方法和参考依据。

参考文献:

- [1] 银剑钊, 杨百川. 全球碲矿资源若干问题综述 [J]. 河北地质学院学报, 1995 (4):348-354.
- [2] Chen Yu-chuan, Yin Jian-zhao, Zhou Jian-xiong. The first and independent tellurium ore deposit in Dashuigou, Shimian County, Sichuan Province, China[J]. Scientia Geologica Sinica, 1994, 3(1):109-113.
- [3] 方锦, 王少龙, 付世继. 从碲渣中回收碲的工艺研究 [J]. 材料研究与应用, 2009, 3(3): 204-206.
- [4] 谢明辉, 王兴明, 陈后兴, 等. 碲的资源用途与提取分离技术研究现状 [J]. 四川有色金属, 2005 (1): 5-8.
- [5] Huang Zhi-gang. Biological function of tellurium[J]. Trace Elem Electrolytes, 1995 (1): 26-31.
- [6] 胡莉萍, 吕京, 彭开良, 等. 碲及其化合物的毒性研究进展 [J]. 卫生毒理学杂志, 2002, 16(2): 120-123.
- [7] 刘长江, 韩梅, 贾娜. 电感耦合等离子体 (ICP-MS) 技术及其应用 [J]. 广东化工, 2015,11(42):1-5.
- [8] 吴明明, 鲁燕妮, 曾德斌, 等. 香烟中重金属的污染及其检测技术的研究进展 [J]. 中国热带医学, 2014,14(10):1276-1280.
- [9] 王俊, 谢尉, 谭洪兴, 等. 糖尿病患者尿液中13种微量元素含量及其与血糖的相关性 [J]. 中国热带医学, 2015,15(2):193-195.
- [10] 蒋立新, 杨梅, 李玥, 等. 深圳市市售食品中镉污染状况分析 [J]. 中国热带医学, 2015,15(10):1194-1197.
- [11] 杜任生, 庾永基, 黄均鹏, 等. 高危糖尿病人群血清微量元素和脂肪因子的异常变化与血糖水平的相关性 [J]. 热带医学杂志, 2017,17(2):183-186.
- [12] 胡小玲, 陈剑刚, 张艳, 等. ICP-OES 测定大米中镉的方法研究 [J]. 实用预防医学, 2015, 22(8):930-932.
- [13] Patai S. Biological and biochemical aspects of tellurium derivatives[M]. Organic Selenium and Tellurium Compounds: Volume 2 (1987). John Wiley & Sons, Inc: 367-376.
- [14] 廖文榕. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定化妆品中的总硒量 [J]. 海峡药学, 2017 (4):56-59.
- [15] 陈国娟. ICP-MS 等离子体质谱法测定稀散元素矿石中重金属元素含量 [J]. 当代化工, 2017,46(3):563-565.
- [16] 何红蓼, 冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS 法分析地质样品中47个元素的评价 [J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.

Determination of Tellurium, Bismuth, Copper, Cobalt, Nickel, Antimony and Selenium in Low-grade Tellurium Ore from Shimian County of Sichuan Province by ICP-MS

Yang Huilan, Yi Xin, Chen Mao, Wu Lichuan, Xie Hongguan

(College of Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method used to determine the concentration of tellurium, bismuth, copper, cobalt, nickel, antimony and selenium in tellurium ore. The detection limit, limit of quantification, precision and recoveries of Te, Bi, Cu, Co, Ni, Sb and Se in low-grade tellurium ore were explored by high-pressure tank digestion-ICP-MS. The results indicated that the detection limits were 0.008~0.437 $\mu\text{g/L}$ and quantitation limits were 0.027~1.450 $\mu\text{g/L}$. A good precision was obtained with no exceeding 7% of relative standard deviation. The recoveries of two sample between 89.7~106% showed high repeatability, accurate and reliable analysis results. At the same time, this method is easy to operate and can be used for treating large quantities of samples. It is an efficient and precise method for determination of various elements in low-grade tellurium ores.

Keywords: Tellurium ore; Tellurium; ICP-MS; Determination