

团 体 标 准

T/HNNMIA XX—2020

区域地球化学样品 痕量金的测定 封闭溶 样-电感耦合等离子体质谱法

Region geochemical sample-Determination of trace gold by closed dissolution
sample-Inductively coupled plasma mass spectrometry

(征求意见稿)

2020-XX-XX 发布

2020-XX-XX 实施

河南省有色金属行业协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由河南省地质矿产勘查开发局提出。

本文件由河南省有色金属行业协会归口。

本文件起草单位：河南省地质矿产勘查开发局第一地质矿产调查院、河南省岩石矿物测试中心、中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所、河南省有色金属地质勘查总院、洛阳理工学院环境工程与化学学院。

本文件主要起草人：孙文军、王腾飞、王凯凯、刘宗彦、时志路、刘宗超、王琳、杜倩倩、张豪、刘运华、文田耀、朱尧伟。

本文件为首次发布。

区域地球化学样品 痕量金的测定

封闭溶样-电感耦合等离子体质谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了王水封闭分解、聚氨酯泡沫塑料富集、电感耦合等离子体质谱法测定痕量金的方法。本文件适用于区域地球化学样品岩石、水系沉积物和土壤中金量的测定。

测定范围（质量分数）：0.30 ng/g-200 ng/g。

检出限（质量分数）：0.090 ng/g。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准方法的重复性和再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规范的实验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分 试验方法标准

DZ/T 0130.2 地质矿产实验室测试质量管理规范 第2部份：岩石矿物分析试样制备

DZ/T 0130.4 地质矿产实验室测试质量管理规范 第4部分：区域地球化学调查（1：50000和1：200000）样品化学成分分析

3 方法原理

试样在 600 °C ~ 650 °C 灼烧后，除去碳质和有机物，经王水在封闭体系中分解后，在体积分数为 10% ~ 15% 的王水介质中，用聚氨酯泡沫塑料富集、硫脲溶液解脱。将待测溶液以气动雾化方式引入射频等离子体，经过蒸发、原子化、电离后，根据金元素离子质荷比用四级杆电感耦合等离子体质谱仪进行分离并经检测器检测，采用校准曲线法定量分析金量。样品基体引起的仪器响应抑制或增强效应和仪器漂移可以使用内标补偿。

4 试剂

本文件除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，所用水符合 GB/T 6682 分析实验室用三级水要求。

- 4.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 4.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 4.3 王水 3 体积盐酸(4.1)和 1 体积硝酸(4.2)混合, 现用现配。
- 4.4 王水(1+1) 王水(4.3)和水等体积混合, 现用现配。
- 4.5 盐酸(5+95) 5 体积盐酸(4.1)和 95 体积水混合, 摇匀。
- 4.6 三氯化铁溶液(100 g/L) 称取 166 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于 500 mL 烧杯中, 加 100 mL 盐酸(4.1), 加热溶解, 冷却, 用水稀释至 1 000 mL。
- 4.7 硫脲解脱液(10 g/L) 称取 10 g 硫脲, 用水溶解并稀释至 1 000 mL, 摇匀。用时配制。
- 4.8 硝酸(5+95) 5 体积的硝酸(4.2)和 95 体积的水混合。
- 4.9 金标准储备溶液(100 μ g/mL) 准确称取高纯金(纯度为 99.99%) 0.1000 g 置于 400 mL 烧杯中, 加 20 mL 王水(4.3)溶解, 在水浴上蒸发近干, 溶于 20 mL 盐酸溶液(4.5), 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用盐酸溶液(4.5)稀释至刻度, 摇匀。
- 4.10 金标准工作溶液
 - 4.10.1 金标准工作溶液(10 μ g/mL) 吸取 10.00 mL 金标准储备溶液(4.9)于 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 王水(4.3), 用水稀释至刻度, 摇匀。
 - 4.10.2 金标准工作溶液(0.5 μ g/mL) 吸取 5.00 mL 金标准工作溶液(4.10.1)于 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 王水(4.3), 用水稀释至刻度, 摇匀。
 - 4.10.3 金标准工作溶液(25 ng/mL) 吸取 5.00 mL 金标准工作溶液(4.10.2)于 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 王水(4.3), 用水稀释至刻度, 摇匀。
- 4.11 铈标准储备溶液(1 000 μ g/mL) 称取于干燥器中干燥 2 h 的高纯铈酸铵 1.440 6 g 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。
- 4.12 铈内标元素工作溶液(2 ng/mL) 分取铈标准储备溶液(4.11)逐级稀释至质量浓度为 2 ng/mL。
- 4.13 仪器调谐溶液 Ba、Bi、Ce、Co、In、Li、U 混合溶液(1.0 μ g/L), 仪器公司提供。

5 仪器及材料

- 5.1 四极杆电感耦合等离子体质谱仪 仪器能在 5u~250u 质荷比范围内进行扫描, 最小分辨率为 5%, 峰高处具 1 u 峰宽。
- 5.2 分析天平 I 级, 精度 0.1 mg。
- 5.3 回旋式恒速震荡器 振荡频率 180 r/min, 振幅 20 mm。
- 5.4 马弗炉 0℃~900℃。
- 5.5 恒温水浴锅 聚四氟乙烯材质, 功率 3 KW, 尺寸(长×宽×高) 78 cm × 53 cm × 46 cm。
- 5.6 台式天平 精度 0.01 g。

5.7 瓷方舟 3.0 cm×6.0 cm。

5.8 溶样瓶 聚丙烯材质，250 mL。

5.9 泡沫塑料 将市售聚氨酯泡沫塑料剪成 1.5 cm×2.5 cm×3.0 cm 块状，每块约 0.22 g。用盐酸(4.5) 浸泡 30 min 后用水漂洗，挤干，备用。

5.10 氩气 高纯级，纯度≥99.99%。

6 试样

6.1 按照 DZ/T0130.2 和 DZ/T0130.4 中地球化学样品中金分析试样的制备规定制取实验室试样。试样粒度小于 0.097 mm，试样的烘样温度为 50℃~60℃。

6.2 试样制备完成后，装入牛皮纸袋或塑料瓶中备用。

7 分析步骤

7.1 称取试料量

称取 10.00 g 试料(6.2)，精确至 0.01 g。

7.2 空白试验

随同试料进行两份空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

7.3 验证试验

随同试料分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

7.4 试料分解

7.4.1 试料焙烧

将试料(7.1)置于长方形瓷舟中(5.7)，送入马弗炉内(5.4)（将炉门拉开 2 cm~3 cm 左右）从低温升到 600℃~650℃，保温 1 h，取出冷却。

7.4.2 试料分解

将试料(7.4.1)倒入溶样瓶(5.8)中，用水润湿，加入 20 mL 王水(4.4)，加盖拧紧，于 100℃ 恒温水浴锅(5.5)中溶样 1 h。取出，冷却，打开盖，少量水冲洗瓶盖及杯壁。

7.4.3 泡沫塑料吸附分离

将试料(7.4.2)加 50 mL 水和 1 mL 三氯化铁溶液(4.6)，放入一块聚氨酯泡沫塑料(5.9)，置于振荡器(5.3)上振荡 30 min。取出泡沫塑料，用自来水洗去泡沫塑料上的样渣和酸，挤干，放入 25 mL 比色管中，准确加入 10 mL 硫脲解脱液(4.7)，并完全浸没泡沫塑料，加塞。再次放入 100℃ 恒温水浴锅(5.5)中，保持 25 min，趁热立即取出泡沫塑料。试料溶液冷却后待测。

7.5 试料测定

7.5.1 设置仪器工作条件

按仪器操作说明书规定条件启动四极杆电感耦合等离子体质谱仪（5.1），进行初始化调试。本方法所采用的分析仪器参考工作条件参见附录 A。

7.5.2 内标校正

本方法采用内标校正方法。选 ^{185}Re 为测定的内标元素。内标元素工作溶液（4.12）在测定时通过一个三通与样品溶液在线混合后引入等离子体，也可直接将内标元素工作溶液（4.12）加入到空白溶液、校准曲线溶液和样品溶液中。

7.5.3 校准曲线绘制

准确分取金标准工作溶液（4.10.3）：0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 于 250 mL 溶样瓶（5.8）中，加盖拧紧，以下按 7.4.2 及 7.4.3 步骤进行分解、吸附、解脱后，按照仪器测试条件进行测量。由计算机软件自动绘制金的校准曲线。

7.5.4 测定

按测定条件进行空白试验溶液（7.2）、标准物质溶液（7.3）和试料溶液（7.4.3）的测定，计算试料中金的质量分数。

8 结果

8.1 结果的计算

试样中金的质量分数以 ω (Au) 计，数值单位以 (ng/g) 表示，按式（1）计算：

$$\omega(\text{Au}) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ ——从校准曲线上查得试料溶液中金的质量浓度，单位为纳克每毫升 (ng/mL)；
- ρ_0 ——从校准曲线上查得空白试验溶液中金的质量浓度，单位为纳克每毫升 (ng/mL)；
- V ——测定试料溶液的体积，单位为毫升 (mL)；
- m ——试料质量，单位为克 (g)。

计算结果表示为：0.××、×.××、××.×、×××。

8.2 结果的处理

8.2.1 重复性和再现性

本文件的精密度数据由 8 个实验室的操作人员对 7 个水平的标准物质进行共同试验，每个实验室对每个水平的样品独立测定 4 次，试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计，方法的重复性和再现性见表 1。

表1 精密度

成分	精密度试验水平 m (ng/g)	重复性限 r	再现性限 R
Au	0.50~100	$r = 0.0371 + 0.0335m$	$R = 0.0965 + 0.0568m$

在重复条件下，获得的两次独立结果差值的绝对值不大于重复性限 r ，出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%。

在再现性条件下,获得的两次独立测试结果差值的绝对值不大于再现性限 R ,出现大于再现性限 R 的概率不大于5%。

8.2.2 结果的确定

根据式(1)计算独立重复测量结果,与重复性限 r 进行比较,来确定分析结果,准确度控制按DZ/T 0130.4规定执行。

8.2.3 实验室间精密度

实验室间精密度用以评价两个实验室报出的最终检测结果之间的一致性。两个实验室按照8.2.2中规定的相同步骤报出测试结果后,按照式(2)计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

μ_{12} ——最终测试结果的平均值;

μ_1 ——实验室1报出的最终测试结果;

μ_2 ——实验室2报出的最终测试结果。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$ (见8.2.1),最终测试结果是一致的。

8.2.4 最终测试结果的计算

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值,或者是附录B中的规定进行操作测得的值。

9 质量保证和控制

9.1 控制方法

每批试料分析时,应同时采用空白试验、重复样分析、标准物质验证等方法进行质量保证和控制。

9.2 控制样品的数量

每批试料分析时,按试样总数随机抽取5%的试样进行重复性密码分析,每批次分析试样数不超过5个时,重复分析数为100%。

附 录 A
(资料性附录)
仪器参考工作条件

四极杆电感耦合等离子体质谱仪测定金量的参考工作条件参见表 A.1。

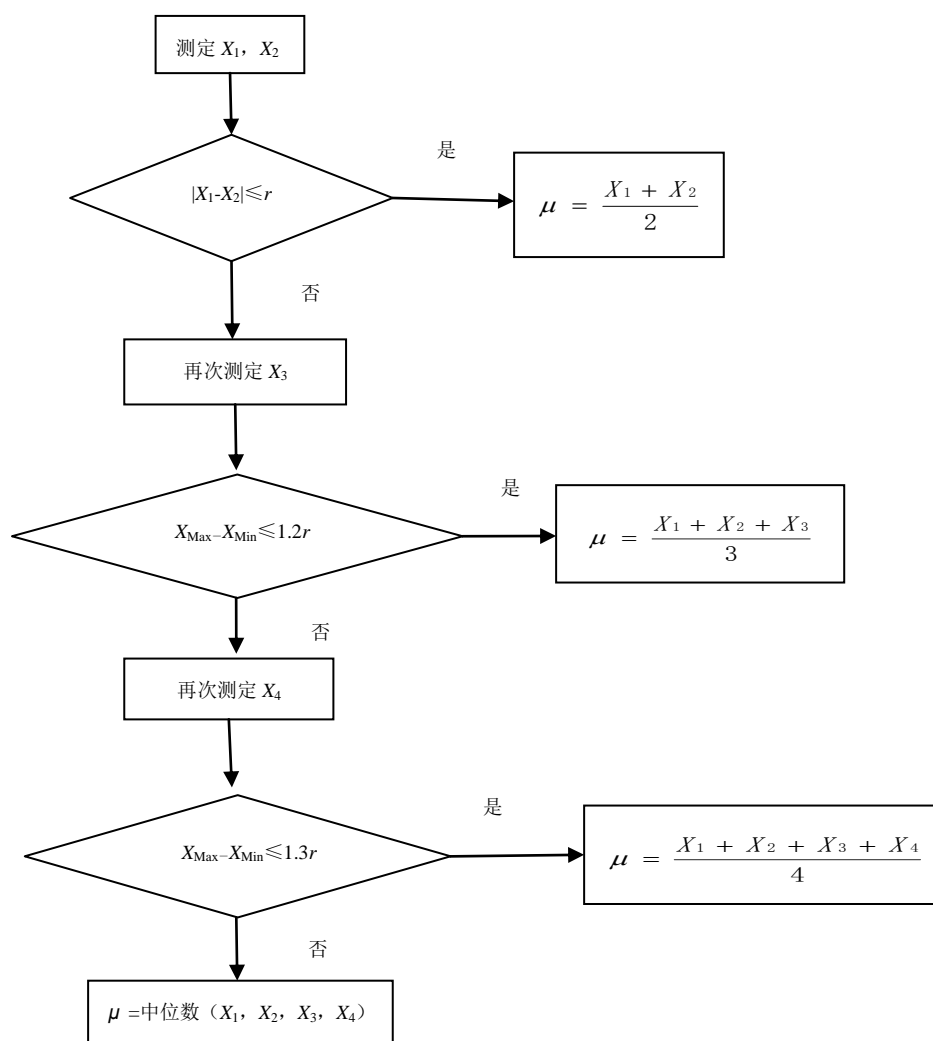
表A.1 四极杆电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

名称	技术参数	名称	技术参数
ICP 功率	1550 W	截取锥孔径	0.5 mm
冷却气流量	13.8 L/min	跳峰	3 点/质量
辅助气流量	0.8 L/min	停留时间	10 ms/点
雾化气流量	1.0 L/min	扫描次数	50 次
采样锥孔径	1.0 mm	测量时间	60 s

仪器调谐：仪器点燃后至少稳定 30 min，期间用含 1.0 μ g/L 的 Ba、Bi、Ce、Co、In、Li、U 的调谐溶液（4.13）进行仪器参数最佳化调试。观测调谐元素的灵敏度、稳定性以及氧化物水平（CeO/Ce 值小于或等于 0.015）等分析指标，以确定仪器最佳工作条件。

附 录 B
(规范性附录)
试样分析值接受程序流程图

试样分析值接受程序流程见图B.1。
从独立的重复结果开始



图B.1 试样分析值接受程序流程图