

文章编号: 0254-5357(2015)04-0420-04

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.04.007

电感耦合等离子体质谱法测定碳酸盐岩中30种痕量元素及干扰校正研究

门倩妮, 刘玲, 温良, 黄北川, 周远洋, 许东东
(中国人民武装警察部队黄金第五支队, 陕西西安 710100)

摘要: 应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 分析碳酸盐岩样品中的痕量元素, 其中高钙基体的存在会对元素的分析信号产生明显的抑制或增强作用, 从而引起显著的基体干扰。本文研究了硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸四酸敞开溶样体系下 ICP-MS 同时测定碳酸盐岩中 30 种痕量元素的方法。重点分析了质谱干扰包括样品基体本身所带来的谱线干扰、同量异位素干扰和多原子离子干扰, 并对钙含量高的碳酸盐岩样品中 Ca 对 Ni 的干扰进行了试验, 分别采用数学公式或干扰系数等方法对干扰因素进行校正, 使分析结果得到了明显改善。标准物质的测定值与标准值基本一致, 方法精密度(RSD)除个别元素为 10%~15%, 大多数元素均小于 10%, 符合地质样品分析规范要求。

关键词: 碳酸盐岩; 痕量元素; 敞开酸溶; 电感耦合等离子体质谱法; 干扰校正

中图分类号: O657.63; P588.245 文献标识码: A

高钙含量的碳酸盐岩样品是一种很有价值的矿产, 开展碳酸盐岩的多元素分析, 对于圈定元素分布异常具有重大意义^[1]。本项目组对新疆某地区区域地质调查碳酸盐岩样品进行测试时发现, 部分样品的钙元素含量很高, 而其他痕量元素含量很低。应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 分析时, 高钙基体的存在会对元素的分析信号具有明显的抑制或增强作用, 从而引起显著的基体干扰^[2]。戟朝玉等^[3]报道了以 ICP-MS 为主的 1:20 万岩石化探测量碳酸盐岩的分析方法, 但是流程复杂, 且对干扰的研究不够深入。胡圣虹等^[4]应用 ICP-MS 测定痕量稀土元素, 并对基体效应及多原子离子干扰校正进行了研究, 但未见其他元素的报道。本文尝试对碳酸盐岩样品中众多痕量元素进行干扰校正机理探讨及方法优化研究, 采用硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸四酸敞开溶样的方法, 以¹⁰³Rh 为内标元素, 通过选定不受干扰的同位素、最佳化仪器测试条件、利用数学公式校正等方法校正基体本身的谱线干扰、同量异位素干扰和多原子离子干扰, 提高了分析方法的精密度和准确度, 为 ICP-MS 测定碳酸盐岩中多种痕量元素提供了一种可行的方案。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)。仪器工作参数见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

Table 1 Operating conditions of the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
入射功率	1400 W	测量方式	脉冲
雾化气流量	0.93 L/min	脉冲电压	3050 V
冷却气流量	13.0 L/min	进样冲洗时间	20 s
辅助气流量	1.0 L/min	积分时间	2 s/amu
四极杆偏压	0.1 V	扫描方式	跳峰
六极杆偏压	-3.0 V	扫描次数	60
采样深度	70 mm	分辨率	125

1.2 主要试剂及样品

Ni 标准溶液(10 ng/mL)。

CaO 标准溶液(100 μg/mL, 300 μg/mL)。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸均为优级纯。

高纯水(电阻率 ≥ 18 MΩ·cm)。

国家一级标准物质(水系沉积物、土壤及碳酸盐岩): 作为仪器校准用标准和质量监控样。

收稿日期: 2014-07-16; 修回日期: 2015-05-30; 接受日期: 2015-07-02

作者简介: 门倩妮, 助理工程师, 主要从事岩矿测试研究工作。E-mail: menqianyi-6019@163.com。

1.3 分析步骤

试样需经105℃干燥2 h。称取0.25 g(精确至0.0001 g)试样(粒径小于200目)置于50 mL聚四氟乙烯烧杯中,用几滴水润湿,依次加入10 mL硝酸、10 mL氢氟酸和2 mL高氯酸,将聚四氟乙烯烧杯置于200℃电热板上加热10 min后关闭电源,放置过夜后再次加热至高氯酸烟冒尽。趁热加入10 mL王水,在电热板上加入至溶液体积剩余2~3 mL,用约10 mL去离子水冲洗杯壁,微热5~10 min至溶液清亮,取下冷却。将溶液转入25 mL有刻度带塞聚乙烯试管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,澄清。移取清液1 mL置于聚乙烯试管中,用3%的硝酸稀释至10 mL,摇匀,待上机测定。以¹⁰³ Rh为内标,在测定时样品溶液和内标溶液经三通在线加入,同时送入雾化器。

1.4 标准曲线的绘制

选定5个合适的地球化学国家一级标准物质,按照1.3节分析步骤,随着样品一起制备成相应的溶液,同上过程做3份空白溶液,分液、定容,摇匀后按照表1设定的仪器工作条件测试。

2 结果与讨论

2.1 质谱干扰校正方法

2.1.1 基体效应干扰校正

Siewers等^[5]对ICP-MS测定的溶液中总溶解固体量(TDS)所产生的基体干扰进行了详细的研究。当TDS为500 μg/mL时,元素的分析信号在短时间内便会产生明显漂移,一般要求TDS最好小于0.1%。但是地质样品极其复杂,样品元素之间的比例差异也会引起基体效应。通过仪器最佳化和样品稀释^[6]能有效地减小基体效应,但是稀释样品的做法同时也降低了检出限。内标元素的选择和使用可监测和校正信号的短期和长期漂移^[7]。在实际分析中,本项目组一方面选择¹⁰³ Rh作为内标元素,明显补偿了基体效应;另一方面,采用国家一级标准物质随样品一同溶解制作的标准曲线来测试样品。这时,标准和样品的酸度和基体元素含量均一致,消除了由于黏度不同引起的传输效率不同的影响,有效地克服了基体效应,使测试结果得到明显改善(见表2)。

2.1.2 同量异位素干扰校正

同质异位素干扰是试样中与分析离子质量相同的其他元素的同位素引起的质谱重叠干扰。从元素的同位素丰度可以看出,⁶⁴Zn、⁶⁴Ni和⁵⁰Ti、⁵⁰V、⁵⁰Cr就属于此类干扰,因此选择适合的同位素是获得准

确分析结果的关键。实际上,为了获得最好检测结果,总是要选择灵敏度和丰度高的同位素。这类干扰是已知的,一般通过选择无干扰的同位素,就可以将其对测量结果的影响减小到最低。

表2 国家一级标准物质工作曲线测定的结果

Table 2 Analytical results of elements in standard curve

元素	GBW07324		GBW07309		GBW07301a		GBW07321		GBW07440	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
Li	41.9	43.15	30	29.6	32	34.12	53.9	53.5	31	32.32
Be	2.43	2.30	0.9	1.041	3.1	3.31	2.34	2.284	1.9	1.85
Sc	11.7	12.11	11.1	10.94	14	14.85	12.0	12.4	10.6	10.98
V	87.7	96.69	97	101.5	115	99.66	101	108.5	72	77.37
Cr	139	99.5	85	83.44	128	114.8	93.8	99.0	61	61.57
Mn	668	668.2	620	617.6	910	929.9	876.0	897.6	561	585.9
Co	14.7	15.68	14.4	14.5	20	20.3	17.9	18.47	11.2	11.53
Ni	75.3	74.92	32	32.09	56	57.16	51.9	52.28	30	28.26
Cu	23.1	25.99	32	34.46	28	29.81	27.1	27.92	19.1	20.17
Zn	80.9	83.68	78	77.81	90	92.44	176.0	169.7	62	65.15
Ga	18.5	14.59	14	12.6	23.6	25.9	17.8	16.49	14.8	14.46
Rb	117	119.3	80	80.21	126	128	115.0	121.4	91	92.81
Sr	113	112.1	166	163.9	486	496.8	59.3	67.08	184	189.9
Nb	15.3	14.61	18	16.85	31.5	31.79	15.9	15.51	14.9	14.77
Mo	0.83	0.87	0.64	0.645	1.04	0.93	0.6	0.66	0.47	0.53
Cd	0.1	0.096	0.26	0.257	0.11	0.95	0.54	0.60	0.14	0.14
In	0.06	0.07	0.056	0.06	0.07	0.096	0.06	0.07	0.045	0.06
Sb	1.1	1.10	0.81	0.79	0.3	0.34	1.91	1.92	0.86	1.02
Cs	13.7	14.6	5.1	5.34	5.5	5.46	11.9	12.08	6	6.15
Ba	476	475.5	430	435.2	920	910.6	508	525.4	504	510.4
La	48.2	32.16	40	41.48	41	40.51	38.8	41.8	36	39.06
Ce	93.4	90.7	78	76.05	81	78.13	74.0	74.79	70	71.71
Nd	41.9	39.2	34	31.22	36	35.03	31.1	32.89	7.6	7.50
Ta	1.3	1.371	1.3	1.19	3.0	3.18	1.2	1.30	1.12	1.14
W	2.3	2.47	1.8	1.79	1.0	0.88	2.6	2.70	19.2	21.72
Tl	0.67	0.79	0.49	0.47	0.67	0.68	0.64	0.70	0.57	0.58
Pb	24	27.39	23	24.33	31	30.34	61.9	64.85	21	21.37
Bi	0.3	0.36	0.42	0.44	0.49	0.46	0.50	0.55	0.28	0.30
Th	15.5	13.73	12.4	12.33	27	24.2	12.1	13.33	11.3	10.89
U	2.5	2.25	2.6	2.26	4.6	4.24	2.6	2.82	2.3	2.031

2.1.3 多原子离子干扰校正

在实际工作中,多原子离子干扰比其他干扰更为严重。多原子离子的干扰是由等离子体、样品本身、使用酸引入的Ar、H、N、O、Cl等与样品元素在等离子体中结合形成的。由于本方法使用的是四酸溶样,其主要的多原子离子干扰在于硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸体系所产生的干扰。如盐酸、高氯酸会对⁵¹V、⁵²Cr产生干扰,干扰物种分别为³⁵Cl¹⁶O⁺和³⁵Cl¹⁶O¹H⁺,硝酸会对⁵⁵Mn产生干扰,干扰物种为⁴⁰Ar¹⁵N。

现代新型ICP-MS仪器软件设计可以方便地进行仪器调谐,通过仪器最佳化使氧化物等多原子离子干扰最低。本试验在仪器最佳化的基础上,采用数学干扰校正方法,对分析数据进行优化。例

如, ^{51}V 受到 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 的严重干扰。通过测量 ^{53}V 在 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 的强度, 得到相关系数, 进而得到校正方程。然后在创建分析方法中将公式输入分析程序, 测定时便直接得出校正后的结果。 ^{51}V 的公式推导如下:

$$^{51}\text{V} = ^{51}\text{总强度} - ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$$

$$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O} = (^{35}\text{Cl} / ^{37}\text{Cl}) \times ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O} = 3.127 \times ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$$

$$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O} = ^{53}\text{总强度} - ^{53}\text{Cr}$$

$$^{53}\text{Cr} = (^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}) \times ^{52}\text{Cr} = 0.113 \times ^{52}\text{Cr}$$

因此, $^{51}\text{V} = ^{51}\text{总强度} - 3.127 \times ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O} =$

$$^{51}\text{总强度} - 3.127 \times (^{53}\text{总强度} - 0.113 \times ^{52}\text{Cr})$$

采用类似的推导方法, 计算其他所测元素的干扰校正公式。

2.1.4 碳酸盐岩样品中的 Ca 对 Ni 干扰校正

从 ICP-MS 测试的结果来看, 对于新疆某地区区域地质调查的分析, 发现 Ca 含量高的碳酸盐岩样品中 Ni 元素的测量结果比 XRF 测量结果均偏高。分析原因得知, ICP-MS 测量 ^{60}Ni 时易受到 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 双原子干扰^[8]。为详细研究 Ca 对 Ni 的干扰, 本文进行了相关干扰试验。主要方法是: 在 Ni 的标准曲线下分别测定 10 ng/mL 的 Ni 标准溶液和 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 CaO 标准溶液在 ^{60}Ni 处的贡献值, 根据下列公式求出干扰系数:

$$\text{干扰系数} = \frac{\text{Ca 对 Ni 所贡献的浓度}}{\text{仪器确定的 Ni 的浓度}}$$

Ca 对 ICP-MS 法测定 Ni 干扰情况列于表 3。利用干扰系数校正方法对碳酸盐岩样品进行干扰校正, 校正前后结果有了明显改善。与 XRF 测试结果对比, 校正后结果与其吻合较好, 如表 4 所示。

表 3 钙对 ICP-MS 法测定镍的影响

Table 3 Effect of Ca on Ni determination by ICP-MS

标准溶液	^{60}Ni 的 ICP-MS 测定值 (ng/mL)	干扰系数
10 ng/mL Ni 标准溶液	10.15	-
100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CaO 标准溶液	1.42	0.14
300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CaO 标准溶液	4.06	0.40

2.2 方法精密度和准确度

为了验证干扰校正后的方法精密度和准确度, 采用本方法对碳酸盐岩石标准物质 GBW07127、GBW07132、GBW07136 进行了 12 次平行测定。从表 5 可以看出, 标准样品的测定值与标准值基本一致, 分析结果与推荐值的相对误差 (RE) 均小于 20%, 方法精密度 (RSD) 除个别元素为 10% ~ 15%, 大多数元素均小于 10%, 符合相关规范要求。

表 4 ICP-MS 测定镍校正前后的测定值与 XRF 测定结果对比

Table 4 A comparison of corrected analytical results of Ni by ICP-MS and XRF

样品 编号	XRF 法		ICP-MS 法	
	CaO 测定值 (%)	Ni 测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	校正前 Ni 测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	校正后 Ni 测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
1	50.45	4.58	13.66	4.56
2	29.73	10.12	12.59	10.62
3	41.25	6.88	11.91	6.93
4	35.21	8.14	13.42	7.14
5	30.17	23.60	28.05	23.33
6	52.48	3.92	13.58	4.18
7	21.23	18.93	21.70	18.60
8	40.61	7.25	16.46	7.61
9	20.14	16.22	19.46	16.45
10	30.45	8.28	16.24	8.80

表 5 方法精密度和准确度

Table 5 Precision and accuracy tests of the method

元素	GBW07127			GBW07132			GBW07136		
	$\Delta \lg C$ (GBW) (%)	RE (%)	RSD (%)	$\Delta \lg C$ (GBW) (%)	RE (%)	RSD (%)	$\Delta \lg C$ (GBW) (%)	RE (%)	RSD (%)
Li	0.02	3.1	2.2	0.02	7.98	8.4	0.04	2.8	3.0
Be	0.02	5.8	6.3	0.02	5.79	6.1	0.02	3.94	4.6
Sc	0.03	5.9	6.6	0.03	6.3	6.6	0.01	1.5	1.9
V	0.04	9.5	10.1	0.05	11.4	12.4	0.07	14.76	15.0
Cr	0.04	8.4	8.8	0.06	13.06	13.7	0.03	7.3	7.7
Mn	0.01	2.2	2.5	0.03	7.52	7.9	0.02	3.89	4.3
Co	0.03	7.52	7.9	0.02	3.89	4.3	0.01	1.9	2.2
Ni	0.02	3.57	3.8	0.03	7.2	7.6	0.06	13.03	13.6
Cu	0.03	5.7	6.2	0.01	3.0	3.3	0.03	7.7	8.1
Zn	0.03	7.5	8.2	0.05	11.4	11.9	0.04	8.5	8.9
Ga	0.03	6.86	7.2	0.03	7.7	8.4	0.02	4.0	4.4
Rb	0.01	2.20	2.4	0.04	9.7	10.1	0.03	7.2	7.6
Sr	0.05	11.2	12.1	0.02	4.3	4.6	0.02	3.90	4.1
Nb	0.06	11.97	12.5	0.03	5.7	6.2	0.06	12.1	12.6
Mo	0.01	1.46	2.1	0.01	1.2	2.1	0.01	3.05	3.5
Cd	0.04	10.7	12.2	0.04	8.69	10.7	0.06	11.3	15.0
In	0.04	10.63	11.3	0.03	7.7	8.7	0.03	6.2	7.9
Sb	0.02	5.4	5.8	0.05	13.02	13.7	0.06	14.1	14.7
Cs	0.04	9.3	9.8	0.02	4.39	4.6	0.04	10.0	10.5
Ba	0.01	3.3	3.5	0.03	6.00	6.3	0.02	5.4	5.8
La	0.02	4.07	4.3	0.02	4.0	5.1	0.02	4.2	4.5
Ce	0.02	5.26	5.7	0.02	5.46	5.8	0.01	2.3	2.8
Nd	0.01	3.45	3.6	0.06	12.1	12.6	0.05	10.86	11.4
Ta	0.03	6.0	7.0	0.00	1.1	1.3	0.01	3.2	3.4
W	0.01	1.37	1.6	0.02	5.23	5.5	0.03	6.8	7.1
Tl	0.02	4.61	4.9	0.03	6.9	7.5	0.01	2.58	2.8
Pb	0.04	8.9	9.8	0.01	2.9	3.5	0.02	4.8	5.1
Bi	0.01	2.0	2.4	0.01	1.19	1.6	0.02	5.3	6.1
Th	0.05	11.4	12.9	0.02	5.6	6.0	0.04	8.6	10.1
U	0.05	10.2	11.4	0.02	5.3	6.7	0.01	1.4	1.9

3 结论

选择¹⁰³Rh 作内标元素、采用国家一级标准物质作标准曲线,有效地克服了基体效应,对于同量异位素及多原子离子干扰通过选定不受干扰的同位素、最佳化仪器测试条件、数学公式校正等方法分别进行了校正,碳酸盐岩中高钙基体的存在引起显著的基体干扰通过干扰系数校正法得到有效的抑制,明显改善了分析结果。本研究建立的 ICP-MS 测定碳酸盐岩中多种痕量元素的分析方法,具有检出限低、准确度高、精密度好、操作方便等优点,适合于分析大批量碳酸盐岩中的痕量元素。

4 参考文献

- [1] 李冰,杨红霞编著. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京:地质出版社,2005:85-106.
Li B, Yang H X. Principle and Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005:85-106.
- [2] Rosen A L, Hieftje G M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Electrospray Mass Spectrometry for Speciation Analysis: Applications and Instrumentation [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59: 135-146.
- [3] 戴朝玉,李剑昌,吴列平. 1:20 万岩石化探测量碳酸盐岩分析方法研究——等离子体质谱为主的配套分
析方法 [J]. 岩矿测试, 1998, 17(1): 99-105.
Ji C Y, Li J C, Wu L P. Study on Analytical Methods for 1:200000 Geochemical Exploration Carbonate Samples—Methods Based on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 1998, 17(1): 99-105.
- [4] 胡圣虹,林守麟,刘勇胜,等. 等离子体质谱法测定地
质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干
扰的校正研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3):
368-372.
Hu S H, Lin S L, Liu Y S, et al. Studies on the
Calibration of Matrix Effects and Polyatomic Ion for Rare
Earth Elements in Geochemical Samples by ICP-MS [J].
Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(3):
368-372.
- [5] Siewers U. Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry in Geochemistry [J]. Mikrochim Acta, 1989, 3: 365-372.
- [6] Makonnen Y, Beauchemin D. Investigation of a Measure
of Robustness in Inductively Coupled Plasma Mass
Spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2015, 103
-104: 57-62.
- [7] Agatemor C, Beauchemin D. Matrix Effects in Inductively
Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Analytica
Chimica Acta, 2011, 706: 66-83.
- [8] Thomas R. Practical Guide to ICP-MS [M]. USA, 2005.

Determination of Thirty Trace Elements in Carbonate Rocks by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Interference Correction

MEN Qian-ni, LIU Ling, WEN Liang, HUANG Bei-chuan, ZHOU Yuan-yang, XU Dong-dong
(No. 5 Gold Geological Party, Chinese People's Armed Police Forces, Xi'an 710100, China)

Abstract: High calcium content in carbonates will result in obvious inhibition or enhancement of element analysis signals when samples are determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). In this study, carbonates were openly dissolved by HNO₃, HCl, HClO₄ and HF, and 30 trace elements were determined by ICP-MS. The mass spectrum interferences due to sample matrix, isobaric effect and polyatomic ions are evaluated. The interference of Ca on Ni for high-Ca samples is also evaluated. By using formula and interference coefficients, the analytical results are obviously improved. Analytical values are in accordance with the standard values, and relative standard deviation (RSD) is less than 10%, except for some elements, which have RSDs of 10% - 15%, confirming the requirement of analytical criteria.

Key words: carbonate; trace elements; open acid digestion; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; interference correction