

禹莲玲, 郭斌, 柳昭, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高锡地质样品中的痕量镉[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 77-84.
YU Lian-ling, GUO Bin, LIU Zhao, et al. Determination of Low-content Cadmium in Sn-rich Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 77-84.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201906270094】

电感耦合等离子体质谱法测定高锡地质样品中的痕量镉

禹莲玲, 郭斌, 柳昭, 赵昕, 戴长文, 彭君*

(湖南省地质测试研究院, 湖南 长沙 410007)

摘要: 应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 测定地质样品中的痕量镉, 存在多种质谱干扰, 通常采用在线或离线方程进行校正, 当样品中含锡较高时, 采用传统固定系数校正方程, 易导致测定结果有明显偏离, 甚至结果出现负数。本文针对含高锡的地质样品, 应用 ICP-MS 测定其中的镉, 采用氢氟酸-高氯酸-硝酸敞开酸溶消解、硝酸浸提体系处理样品, 通过测定¹¹¹Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd 同位素, 研究了干扰元素 Sn、In、Zr、Mo 对镉测定的影响。结果表明镉与干扰源浓度变化呈非简单的正相关性。①同质异位素 Sn 或 In 产生的干扰增值 Δ (¹¹⁴Cd/¹¹⁴Sn 或 ¹¹³Cd/¹¹³In) 随干扰源浓度增大逐渐变大, ¹¹⁴Sn 对¹¹⁴Cd 的干扰系数在 0.0272~0.0222, ¹¹³In 对¹¹³Cd 的干扰系数在 0.0670~0.0412; ②Zr 和 Mo 在测定条件下形成氧化物和多原子复合离子物质对 Cd 均产生不同程度的质谱干扰。通过测定与样品中干扰源浓度相近的单一标准溶液产生的 Cd 干扰值, 经在线修正干扰系数(γ), 建立了精确的校正方程。该方法经标准物质验证, 准确度高, 相对标准偏差在 6.57%~9.94% (n=7), 方法检出限为 0.03 mg/kg, 达到了地质分析检测要求, 为高锡地质样品中的痕量镉分析提供了依据。

关键词: 地质样品; 锡; 镉; 氢氟酸-高氯酸-硝酸酸溶; 在线修正; 电感耦合等离子体质谱法
要点:

- (1) 建立了三酸敞开消解、硝酸浸提体系, 利于 ICP-MS 测定痕量镉。
- (2) 总结了镉与锡、铟、锆和钼干扰元素的关系, 实现在线方程修正。
- (3) 同时测定¹¹¹Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd 同位素, 使镉测定结果更加准确可靠。

中图分类号: 0657.63

文献标识码: B

镉是比较难电离的稀散痕量元素, 在地壳中自然丰度低, 约 0.2 mg/kg。测定地质样品中的镉常用极谱法^[1]、火焰原子吸收光谱法^[2]、石墨炉原子吸收光谱法^[3-4]、动力学光度法^[5]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[6-9]等, 但上述方法对样品处理复杂, 测定手续繁琐, 且仅测定单个元素; 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[10-12] 测定地质样品中的镉, 存在受基体光谱干扰严重、检出限高、准确度低等问题。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 具有样品需求量少、测定范围宽、检出限低、可多元素同时测

定的优点, 现已被广泛应用于地质、环境、医药、食品及半导体领域。但存在多种质谱干扰, 影响元素的测量准确度。如测定地质样品中所有同位素镉, 可能受 Sn、In、Zr、Mo、Nb、Pd、Ru 和 Y 同质异位素和氧化物或氢氧化物的干扰^[13], 由于 Sn、Zr、Mo、Nb 的含量为镉同位素含量的数十倍, 易形成⁹⁵Mo¹⁶O、⁹⁴Zr¹⁶OH、⁹⁴Mo¹⁶OH、⁹³Nb¹⁸O^[14] 等对¹¹¹Cd 产生正干扰, ¹¹⁴Sn 和⁹⁷Mo¹⁶OH、⁹⁸Mo¹⁶O、⁹⁶Zr¹⁷OH、⁹⁶Zr¹⁸O 等对¹¹⁴Cd 产生正干扰。采用三酸(氢氟酸-硝酸-高氯酸) 敞开消解-王水浸提, 因 Cl 原子的引入, 产生

收稿日期: 2019-06-27; **修回日期:** 2019-08-19; **接受日期:** 2019-10-21

基金项目: 中央引导地方科技发展专项资金“湖南省地质测试研究院大型仪器科研设备购置项目”(2018KT5001)

作者简介: 禹莲玲, 硕士, 工程师, 从事岩矿测试分析。E-mail: yull2010@yeah.net。

通信作者: 彭君, 博士, 高级工程师, 主要从事地质实验测试技术方面的应用及研究。E-mail: pengjun6539@126.com。

⁷⁴Se³⁷Cl、⁷⁶Se³⁵Cl、⁷⁶Se³⁷Cl、⁷⁸Se³⁵Cl、⁷⁷Se³⁷Cl从而影响¹¹¹Cd、¹¹³Cd和¹¹⁴Cd同位素的测定,使测定值高于实际值。对影响镉测定的干扰源,研究工作者在样品制备过程中通过萃取^[15-16]、沉淀^[17]、蒸馏^[18]等手段实现基体干扰源分离,测定过程中采用动态碰撞池/反应池技术^[19-20]、膜去溶法^[12]、电感耦合等离子体飞行时间质谱法(ICP-TOF-MS)^[21]等手段有效解决氧化物、多原子复合离子、双电荷离子等产生的干扰问题。对同质异位素谱峰叠加干扰,研究者多采用扣除锡干扰的校正方法^[22-29]。已有研究采用ICP-MS法测定低含量锡标准物质中的镉,测定值与认定值相符;而测定高含量锡标准物质中的痕量镉时,测定结果偏离明显,甚至出现负值。究其原因,主要是采用传统的固定系数校正方程会使过度扣除锡产生的干扰,导致测定值偏离了认定值。据此,本文通过试验和方法确认,建立了氢氟酸-高氯酸-硝酸敞开酸溶消解、硝酸浸提体系;通过研究不同干扰源对¹¹¹Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd同位素的干扰程度,实现在线修正干扰系数、建立校正方程,取得准确、高效测定镉含量的效果。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoScientific公司),主要工作条件如下:RF功率1250W;等离子体气流量15.0L/min;辅助气流量1.1L/min;雾化气流量1.0L/min;进样泵速为40r/min;进样冲洗时间25s;扫描方式为跳峰。

数字天平。温控加热电板。

1.2 标准溶液和主要试剂

根据地质样品和标准物质中镉含量以及敞开酸溶消解锡、铟、锆和钼溶出率,文中干扰源浓度依照待测液中的实际浓度范围配制。选择高、中、低含量镉一级标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)和系列标准溶液的配制见表1。

1000mg/L Sn、Mo、Zr、In、Cd、Rh标准储备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),以上标准溶液使用时稀释至1mg/L。

硝酸、氢氟酸均为优级纯,高氯酸为分析纯,实验室用水为去离子水。

1.3 样品制备

1.3.1 样品来源

样品来自某省2018年度土地质量调查中的土壤及水系沉积物。样品布点、采样、制备均按照

GB/T 21010—2007和HJ/T 166—2004的相关规范执行,样品中锡含量范围为0~220mg/kg,镉含量范围为0~5mg/kg。

表1 一级标准物质和标准溶液浓度

Table 1 National standard substances and standard solutions

标准物质 编号	认定值(mg/kg)		元素	标准溶液浓度 (μg/L)
	Sn	Cd		
GBW07302a	8.6±1.0	0.108±0.009	Cd	0.00,0.10,0.20,0.50,2.00,10.0
GBW07305a	5.0±0.5	1.37±0.10	Sn	1.00,2.00,5.00,10.0,50.0,100,200
GBW07308a	3.8±0.4	0.16±0.01	In	0.05,0.10,0.20,0.50,2.00,5.00,10.0
GBW07310	1.4±0.3	1.12±0.08	Mo	1.00,2.00,5.00,10.0,50.0,100
GBW07318	9.5±1.7	0.20±0.03	Zr	10.0,50.0,100,200,500
GBW07407	3.6±0.7	0.08±0.02		
GBW07307a	2.5±0.4	5.6±0.6		
GBW07405	18±3	0.45±0.06		
GBW07406	72±7	0.13±0.03		

1.3.2 样品前处理

称取0.2g(精确至0.0001g)样品放入50mL聚四氟乙烯坩埚中,用少量去离子水润湿,往坩埚中加入氢氟酸、硝酸各5mL,加高氯酸1mL,并置于200℃电热板上敞开消解至白烟冒尽,趁热加入50%的硝酸8mL微沸,加入去离子水直至溶液清亮后取下,冷却,将溶液转移至25mL比色管中,并定容摇匀,然后稀释8倍(换算系数因子为1000),摇匀,静置待测。

2 结果与讨论

元素在自然界中均以多种同位素存在,ICP-MS测定过程中选择同位素时遵循丰度大、灵敏度高、无干扰或干扰小、检出限低的原则。EPA200.8推荐干扰方程:¹¹⁴Cd = ¹¹⁴M_测 - 0.0271 × ¹¹⁸Sn, ¹¹¹Cd = ¹¹¹M_测 - 1.073 × ¹⁰⁸MoO + 0.764 × ¹⁰⁶ZrO。通过求证干扰系数 γ (干扰系数 γ = 干扰源产生镉的强度/干扰源的强度)。借鉴科技工作者的经验及前期的大量实验结论,本实验以同质异位素¹¹⁴Sn、¹¹³In,难熔氧化物⁹⁰Zr¹⁶O,多原子复合离子⁹²Mo¹⁶O为干扰源,测定¹¹¹Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd同位素,确定干扰源对镉产生的干扰程度,建立精确的校正方程,以准确获取镉测定值。

2.1 同质异位素叠加干扰及校正

在有同质异位素干扰的情况下,通常从所测质谱峰中直接扣除叠加的同质异位素峰值,获得同位素丰度比,这种方法适用于干扰元素存在两个以上的同位素。常学东^[28]认为镉受谱峰重叠干扰严重,选择消

除¹¹⁴Sn对¹¹⁴Cd测定干扰。对干扰源高的样品,提及了测定出干扰源的具体浓度,采用离线校正,没有开展进一步的研究。王妃等^[29]认为¹¹⁴Sn对¹¹⁴Cd的干扰程度与两者的比值有关,研究表明当两者之比大于2时,需要采用离线校正干扰,结果准确可靠,但是对于批量地质样品,手续繁琐。¹¹⁴Cd受¹¹⁴Sn的重叠干扰,理论上通过测定Sn的其他无干扰同位素如¹¹⁸Sn,间接计算出¹¹⁴Sn,¹¹⁴Cd = ¹¹⁴M_测 - ¹¹⁴Sn_测,¹¹⁴Sn = (¹¹⁴Sn/¹¹⁸Sn) × ¹¹⁸Sn,¹¹⁴Sn/¹¹⁸Sn即两种同位素的自然丰度比值(0.65%/24.01%)为常数,理论干扰校正方程¹¹⁴Cd = ¹¹⁴M_测 - 0.0271 × ¹¹⁸Sn。同理¹¹³Cd = ¹¹³M_测 - 0.0434 × ¹¹⁵In。表2列出了不同浓度的Sn和In干扰源对Cd同位素的干扰情况。

表2 Sn和In对Cd同位素干扰程度

Table 2 Interference of Sn and In on Cd isotope

干扰源	干扰源浓度(μg/L)	Cd同位素测定值(μg/L)		干扰系数(γ)
		¹¹¹ Cd	¹¹³ Cd	
Sn	1.00	0.004	0.000	0.030
	2.00	0.003	0.002	0.064
	5.00	0.003	0.003	0.150
	10.0	0.002	0.000	0.290
	20.0	0.004	0.001	0.591
	40.0	0.003	0.007	1.213
	60.0	0.001	0.003	1.881
	80.0	0.004	0.006	2.516
	100	0.001	0.009	3.180
	200	0.007	0.013	6.374
In	0.05	0.002	0.036	0.006
	0.10	0.005	0.072	0.003
	0.20	0.001	0.117	0.002
	0.50	0.003	0.293	0.002
	2.00	0.006	1.175	0.011
	4.00	0.012	2.418	0.007
	6.00	0.006	3.664	0.003
	10.0	0.080	6.216	0.006

表2中的干扰系数(γ)通过各元素的信号强度计算可得。 $\Delta(\text{¹¹⁴Cd}/\text{¹¹⁴Sn})$ 表示Sn在不同浓度下每单位产生的Cd干扰增量值; $\Delta(\text{¹¹³Cd}/\text{¹¹³In})$ 表示In在不同浓度下每单位产生的Cd干扰增量值。¹¹⁴Sn对¹¹⁴Cd谱峰重叠干扰严重,产生的干扰随Sn浓度呈正相关性。本实验中 $\Delta(\text{¹¹⁴Cd}/\text{¹¹⁴Sn})$ 值从0.0303至0.0319,呈递增关系,¹¹⁴Sn对¹¹⁴Cd的γ从0.0272至0.0222,逐渐递减,非理论计算值0.0271, $\Delta(\text{¹¹⁴Cd}/\text{¹¹⁴Sn})$ 值与γ变化互为相反关系。Sn产生的干扰值随Sn浓度变化梯度不一致,当干扰源Sn

浓度越高时,产生的干扰增值逐渐增大,Sn对Cd产生的干扰程度增大。当Sn浓度超过20μg/L时, $\Delta(\text{¹¹⁴Cd}/\text{¹¹⁴Sn})$ 和干扰系数变化明显(γ从0.0271降低至0.0243),Sn浓度较高时,校正方程使用相同γ,计算的干扰值比实际产生的干扰值高,导致过度扣除Sn干扰值,使校正值明显偏离真值。此时通过测定同样品中Sn浓度相近的Sn标准溶液,计算此浓度下Sn产生的干扰程度,在线修正γ,建立精确的校正方程,重新校正干扰值。Sn对同位素¹¹¹Cd和¹¹³Cd没有构成干扰,说明针对含高锡的地质样品时可以考虑采用¹¹¹Cd和¹¹³Cd测定值。In只对同位素¹¹³Cd产生干扰,γ从0.0670至0.0412,当In浓度大于2.00μg/L时,γ为0.0413,干扰规律同干扰源Sn,样品含In较高时,考虑采用¹¹¹Cd和¹¹⁴Cd测定值。

2.2 难熔氧化物和多原子复合离子干扰及校正

在设定的质荷比条件下,相同质量数的多个元素的离子或多原子离子会被同时测定,严重影响样品中元素测定的准确度和精密度。多原子离子是由两个或更多原子结合而成的复合离子,实际工作中,多原子离子干扰比同质异位素干扰更为严重,因此,分离干扰源和采用干扰校正显得格外重要^[14-18,23-24,30]。ZrO和MoO是难熔氧化物和多原子分子离子,干扰复杂,应尽量避免。罗策等^[14,31-32]认为同位素Cd除受到Sn干扰外,还受到ZrOH、NbO、MoO的影响(实验结果表明ZrO和MoO对同位素Cd有干扰,而Nb对Cd没有产生干扰)。

表3列出了不同浓度的Zr和Mo干扰源对不同

表3 Zr和Mo对Cd同位素干扰程度

Table 3 Interference of Zr and Mo on Cd isotope

干扰源	干扰源浓度(μg/L)	Cd同位素测定值(μg/L)			干扰系数(γ)		
		¹¹¹ Cd	¹¹³ Cd	¹¹⁴ Cd	¹¹¹ Cd	¹¹³ Cd	¹¹⁴ Cd
Zr	1.00	0.0143	0.0072	0.0229	0.1853	0.2168	0.4708
	2.00	0.0104	0.0085	0.0117	0.0644	0.0491	0.1472
	5.00	0.0238	0.0115	0.0141	0.0537	0.0229	0.0645
	10.0	0.0204	0.0125	0.0133	0.0261	0.0154	0.0351
	50.0	0.0936	0.0433	0.0370	0.0216	0.0097	0.0194
	100	0.1542	0.0598	0.0401	0.0186	0.0070	0.0110
	200	0.3250	0.0963	0.0602	0.0174	0.0050	0.0073
Mo	500	0.7911	0.2375	0.1558	0.0169	0.0049	0.0077
	1.00	0.0047	0.0037	0.0065	0.1403	0.1148	0.3954
	2.00	0.0075	0.0160	0.0057	0.3860	0.9007	0.5331
	5.00	0.0177	0.0128	0.0147	1.2442	0.8064	2.3041
	10.0	0.0269	0.0250	0.0231	0.7206	0.6584	1.4057
	20.0	0.0565	0.0450	0.0440	1.1176	0.8013	1.9240
	50.0	0.1469	0.1085	0.1104	1.1671	0.7775	2.0085
	100	0.3037	0.2082	0.2140	1.1647	0.7834	1.9465

质量数 Cd 的干扰情况。同位素¹¹¹Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd 均受到了 Zr 和 Mo 不同程度的干扰。Zr 对¹¹¹Cd 影响最大,由 Cd 测定值可知,当 Zr 浓度达 50.00 μg/L 以上时干扰明显。由¹¹¹Cd 的干扰系数(γ)得出,随 Zr 的浓度越大,干扰越严重,其规律同 Sn;Zr 对¹¹³Cd 影响相对较弱,当 Zr 浓度达 100 μg/L 时,干扰明显,γ 由 0.007 降至 0.005,不再随 Zr 浓度变化。Zr 对¹¹⁴Cd 影响最弱,当 Zr 浓度大于 200 μg/L 时,对¹¹⁴Cd 干扰明显,γ 为定值 0.007,不再随 Zr 浓度变化。Mo 对¹¹¹Cd 影响最大,当 Mo 浓度大于 20.00 μg/L,产生明显干扰,γ 为 1.16。Mo 对¹¹³Cd 和¹¹⁴Cd 影响程度相当,γ 分别为 0.78 和 2.00。由此可以得出,Zr 和 Mo 对测定同位素¹¹¹Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd 有一定正干扰作用,当待测液中干扰源浓度大时,干扰复杂且对¹¹¹Cd 影响最严重,此时¹¹¹Cd 测定值可作参考值,不宜采用,应采用¹¹³Cd 和¹¹⁴Cd 测定值。

2.3 方法准确度和精密度

按照 1.3.2 节所述方法处理样品,调节仪器参数,使仪器处于最优化状态上机测定。以部分含锡高的样品及常用标准物质 GBW07302a、GBW07305a、GBW07308a、GBW07310、GBW07318、GBW07407、GBW07307a、GBW07405、GBW07406 进

行分析测定。

通过比较同位素¹¹¹Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd 的校正干扰前后测定值(表 4),不难发现标准物质 GBW07302a、GBW07305a、GBW07308a、GBW07310、GBW07318、GBW07407、GBW07307a、GBW07405、GBW07406 准确校正后的测定值与认定值基本吻合,低含量镉的样品受锡干扰程度比高含量镉的样品更为明显。当样品中含锡较高时,GBW07406 和样品 A 至样品 I 以相同的干扰系数(γ 为 0.0272)进行校正,镉校正后的值出现异常,表明此时过度校正锡对镉的干扰,导致镉的校正值严重偏离认定值,而经在线修正干扰系数 γ(根据表 3 中的干扰系数 γ 计算 Cd 值)重新计算得到的¹¹⁴Cd 测定值与¹¹¹Cd、¹¹³Cd 准确校正干扰得到的值基本吻合。但因干扰源浓度较大,对于低镉样品,在测定过程中仍存在波动。

鉴于以上结果,当样品中含锡较高时,测定镉可采用在线修正干扰系数重新计算的方法,测定样品中¹¹⁴Cd 含量,同时可以参考¹¹¹Cd、¹¹³Cd 测定值,使之能准确测定样品中镉的含量。

由表 5 可得,一级标准物质 GBW07406 平行测定测定的相对标准偏差(RSD)为 6.57%~9.49% (n=7),经修正后的干扰方程得到的测定值与认定值相符。

表 4 方法准确度实验

Table 4 Accuracy tests of the method

实际样品和标准物质编号	Sn 测定值 (mg/kg)	Cd 认定值 (mg/kg)	未校正的 Cd 测定值 (mg/kg)			准确校正的 Cd 测定值 (mg/kg)			$\gamma = 0.0272$ 时 ¹¹⁴ Cd 校正值 ¹¹⁴ Cd (mg/kg)
			¹¹¹ Cd	¹¹³ Cd	¹¹⁴ Cd	¹¹¹ Cd	¹¹³ Cd	¹¹⁴ Cd	
样品 A	23.1	—	0.627	0.987	0.975	0.169	0.177	0.162	0.081
样品 B	30.8	—	0.712	1.275	1.579	0.462	0.487	0.518	0.385
样品 C	41.1	—	0.771	0.984	1.993	0.589	0.525	0.579	0.400
样品 D	87.4	—	1.039	1.160	3.750	0.744	0.763	0.744	0.362
样品 E	54.0	—	0.441	0.739	2.056	0.209	0.167	0.199	-0.037
样品 F	62.2	—	0.664	0.935	2.523	0.442	0.334	0.383	0.111
样品 G	79.1	—	0.874	1.106	3.474	0.707	0.654	0.674	0.328
样品 H	148	—	1.240	1.292	4.834	1.105	1.122	1.026	-0.587
样品 I	220	—	3.622	3.674	8.762	3.501	3.424	3.354	1.121
GBW07302a	8.16	0.108 ± 0.009	0.329	0.207	0.448	0.167	0.138	0.164	0.132
GBW07305a	5.04	1.370 ± 0.1	1.705	1.515	1.650	1.454	1.378	1.473	1.455
GBW07308a	3.97	0.160 ± 0.01	0.539	0.295	0.336	0.202	0.166	0.196	0.182
GBW07310	1.43	1.120 ± 0.08	1.195	1.192	1.189	1.072	1.125	1.136	1.133
GBW07318	6.39	0.200 ± 0.03	0.597	0.432	0.470	0.230	0.216	0.243	0.222
GBW07407	4.09	0.080 ± 0.02	0.927	0.338	0.274	0.154	0.077	0.126	0.115
GBW07307a	2.14	5.60 ± 0.6	5.659	5.604	5.611	5.462	5.532	5.535	5.527
GBW07405	14.8	0.45 ± 0.06	0.817	3.038	1.059	0.487	0.506	0.439	0.484
GBW07406	71.0	0.130 ± 0.03	0.462	0.813	2.448	0.143	0.124	0.127	-0.204

表5 方法精密度实验

Table 5 Precision tests of the method

标准物质 编号	Sn 测定值 (mg/kg)	Cd 认定值 (mg/kg)	未校正的 Cd 测定值 (mg/kg)			准确校正的 Cd 测定值 (mg/kg)			$\gamma = 0.0272$ 时 ^{114}Cd 校正值 ^{114}Cd (mg/kg)
			^{111}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd	^{111}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd	
GBW07406	71.0	0.130 ± 0.03	0.462	0.813	2.448	0.143	0.124	0.127	-0.204
GBW07406	70.2	0.130 ± 0.03	0.475	0.774	2.457	0.137	0.126	0.126	-0.209
GBW07406	70.4	0.130 ± 0.03	0.483	0.790	2.487	0.147	0.146	0.118	-0.198
GBW07406	70.1	0.130 ± 0.03	0.481	0.809	2.481	0.151	0.158	0.116	-0.209
GBW07406	70.4	0.130 ± 0.03	0.485	0.811	2.497	0.145	0.151	0.121	-0.207
GBW07406	70.5	0.130 ± 0.03	0.493	0.829	2.494	0.163	0.148	0.145	-0.214
GBW07406	69.7	0.130 ± 0.03	0.473	0.813	2.457	0.134	0.160	0.145	-0.218
平均值	70.3	-	0.479	0.806	2.474	0.146	0.145	0.128	-0.208
标准偏差	0.42	-	0.010	0.018	0.020	0.010	0.014	0.012	0.007
RSD(%)	0.59	-	2.076	2.232	0.808	6.57	9.94	9.49	-3.12

3 结论

本方法采用氢氟酸-高氯酸-硝酸敞开酸溶消解、硝酸浸提体系,并减少了 Sn、Zr、Mo 等干扰源的溶出和氯的引入,具有较好的实用性。研究了 ICP-MS 法测定同位素 ^{111}Cd 、 ^{113}Cd 、 ^{114}Cd 的干扰源及干扰程度。结果表明, Cd 受同质异位素 ^{114}Sn 、 ^{113}In , 难熔氧化物 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$, 多原子复合离子 $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 干扰。针对 Sn 含量较高(大于 $20\text{ }\mu\text{g/L}$)的异常地质样品, 通过测定同样品中干扰源 Sn(In) 浓度相近的单一标准溶液产生的 Cd 干扰值, 在线修正干扰系数 γ , 建立了更精确的校正方程。通过同时测定同位素 ^{111}Cd 、 ^{113}Cd 值, 比较同位素 Cd 受干扰程度及测定值, 避免了因干扰源浓度大、测定过程中存在波动等问题, 确保了准确、高效地测定含锡高的批量地质样品中的镉。

4 参考文献

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 84-85.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition: Vol. II) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 84-85.
- [2] 刘香英, 袁建, 崔建勇, 等. 改进的原子吸收法测定土壤样品中的 6 种重金属元素[J]. 世界核地质科学, 2019, 36(2): 109-115.
Liu X Y, Yuan J, Cui J Y, et al. Determination of 6 heavy metal elements in soil samples by improved atomic absorption spectrometry[J]. World Nuclear Geoscience, 2019, 36(2): 109-115.
- [3] 朱炳文, 董善果, 高琳科. 石墨炉原子吸收光谱法测定区域地球化学勘查样品中镉的含量[J]. 安徽化工, 2016, 42(3): 90-93.
Zhu B W, Dong S G, Gao L K. Determination of cadmium in regional geochemical exploration samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Anhui Chemical Industry, 2016, 42(3): 90-93.
- [4] 邵文军, 张激光, 刘晶晶. 石墨炉原子吸收光谱法测定岩石和土壤中痕量镉[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 310-312.
Shao W J, Zhang J G, Liu J J. Determination of trace cadmium in rocks and soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(4): 310-312.
- [5] 董洪霞, 柏婷婷, 李子璐, 等. 过氧化氢氧化甲基紫催化动力学光度法测定土壤和大米中痕量镉[J]. 上饶师范学院学报, 2018, 38(3): 56-62.
Dong H X, Bo T T, Li Z L, et al. Catalytic kinetic spectrophotometric determination of trace cadmium in soil and rice by methyl violet catalyzed by hydrogen peroxide [J]. Journal of Shangrao Normal University, 2018, 38(3): 56-62.
- [6] 武明丽, 黄浩. 氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤样品中镉[J]. 山东化工, 2011, 40(8): 75-77.
Wu M L, Huang H. Determination of cadmium in soil samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Shandong Chemical Industry, 2011, 40(8): 75-77.
- [7] 郑波, 刘潇威, 穆莉, 等. 固体直接进样-原子荧光法测定土壤中的镉[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 1016-1020.
Zheng B, Liu X W, Mu L, et al. Determination of cadmium in soil by solid direct sampling atomic fluorescence method[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2016, 35(5): 1016-1020.
- [8] 赖冬梅, 邓天龙. 抗坏血酸-磺胺增效氯化物发生-

- 原子荧光光谱法测定土壤中镉[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 542-546.
- Lai D M, Deng T L. Determination of cadmium in soil by ascorbic acid-sulfonamide-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2010, 38(4): 542-546.
- [9] 吴育廉, 廖艳, 杨捷, 等. 顺序注射-氯化物发生-原子荧光光谱法测定马氏珠母贝中镉的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(10): 1312-1314.
- Wu Y L, Liao Y, Yang J, et al. Determination of cadmium in *musculus marchieri* by sequential injection-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(10): 1312-1314.
- [10] 张更宇, 刘伟, 崔世荣, 等. 分类消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境土壤中15种金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(4): 428-432.
- Zhang G Y, Liu W, Cui S R, et al. Determination of 15 metal elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(4): 428-432.
- [11] 朱聪玲, 冯芳敏, 杨延瑛, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤9种重金属元素[J]. 青海环境, 2018, 28(3): 151-153.
- Zhu C L, Feng F M, Yang Y Y, et al. Determination of 9 heavy metal elements in soil by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Journal of Qinghai Environment, 2018, 28(3): 151-153.
- [12] 李敏, 胡艳丽, 庞春燕, 等. ICP-AES和ICP-MS法测定不同环境样品中重金属镉的比较[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(12): 87-88.
- Li M, Hu Y L, Pang C Y, et al. Determination of heavy metal cadmium in different environmental samples by ICP-AES and ICP-MS [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(12): 87-88.
- [13] 王岚, 杨丽芳, 谭西早, 等. 膜去溶-电感耦合等离子体质谱法测定环境地质样品中的镉[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 574-580.
- Wang L, Yang L F, Tan X Z, et al. Determination of cadmium in environmental geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with desolvation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 574-580.
- [14] 罗策, 雷小燕, 黄永红, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定锆及锆合金中镉含量的质谱干扰分析[J]. 分析科学学报, 2016, 32(4): 515-519.
- Luo C, Lei X Y, Huang Y H, et al. Determination of cadmium in zirconium and zirconium alloys by ICP-MS [J]. Journal of Analytical Science, 2016, 32(4): 515-519.
- [15] Lashari A A, Kazi T G, Ali J, et al. Evaluation of sequential extraction schemes for the ETAAS determination of cadmium concentrations in coal samples from the Thar Coalfield, Pakistan [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(5): 203-209.
- [16] Oral E V. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in ore samples from the Keban Region in Elazig, Turkey [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(5): 198-202.
- [17] 李娜, 刘冰心, 张丽, 等. 热水解沉淀法分离基体钛-ICP-MS法测定高纯钛中痕量元素[J]. 分析实验室, 2012, 31(12): 9-12.
- Li N, Liu B X, Zhang L, et al. Determination of trace elements in high purity titanium by thermal hydrolysis and precipitation-ICP-MS method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(12): 9-12.
- [18] 魏建军, 郎春燕, 林龙飞, 等. 真空蒸馏分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯碲中9种杂质元素[J]. 分析化学, 2013, 41(9): 1454-1457.
- Wei J J, Lang C Y, Lin L F, et al. Determination of 9 impurity elements in high purity tellurium by vacuum distillation separation and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(9): 1454-1457.
- [19] 马晓龙, 李刚, 李艳, 等. 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法测定锆基合金中痕量镉[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(3): 345-348.
- Ma X L, Li G, Li Y, et al. Determination of trace cadmium in zirconium-based alloys by impact reactor-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(3): 345-348.
- [20] 于悦. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定环境土壤中6种常量金属元素[J]. 化学分析计量, 2018, 27(4): 85-88.
- Yu Y. Determination of 6 major metal elements in environmental soil by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(4): 85-88.
- [21] Nagar B K, Saxena M K, Tomar B S. Quantification of trace and ultra-trace impurities in U-Zr alloy by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (ICP-TOF-MS) after simultaneous separation of U and Zr [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(5): 185-192.

- [22] 侯鹏飞,江治,曹磊. 无高氯酸常压酸溶-ICP-MS法同时测定土壤中的As, Cd, Pb, Cr, Zn, Cu, Ni[J]. 地质学刊,2019,43(1):166-170.
Hou P F, Jiang Y, Cao L. Determination of As, Cd, Pb, Cr, Zn, Cu and Ni in soil by ICP-MS method without perchloric acid [J]. Journal of Geology, 2019, 43 (1) : 166 - 170.
- [23] 李刚,曹小燕. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中锗和镉的干扰及校正[J]. 岩矿测试,2008,27(3):197-200.
Li G, Cao X Y. Interference and its elimination in determination of germanium and cadmium in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27 (3) :197 - 200.
- [24] 孙朝阳,董利明,贺颖婷,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中钪镓锗铟镉铊的干扰及其消除方法[J]. 理化检验(化学分册),2016,52(9):1026-1030.
Sun Z Y, Dong L M, He Y T, et al. Interference and elimination method of Sc, Ga, Ge, In, Cd, Tl in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(9) :1026 - 1030.
- [25] 赵小龙,燕娜,侍金敏,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定镍精矿中Ga,Ge,Se,Cd,In,Te,La和Tl[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(9):1031-1035.
Zhao X L, Yan N, Shi J M, et al. Determination of Ga, Ge, Se, Cd, In, Te, La and Tl in nickel concentrate by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53 (9) :1031 - 1035.
- [26] 李晓敬,边朋沙,金倩,等. 高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中分散元素镓铟铊锗碲镉[J]. 冶金分析,2019,39(4):38-44.
Li X J, Bian B S, Jin Q, et al. Determination of dispersed element gallium indium thallium germanium tellurium cadmium in geological samples by high pressure microwave digestion inductively coupled plasma mass
- spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39 (4) : 38 - 44.
- [27] 乐淑葵,段永梅. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J]. 中国无机分析化学,2015,5(3):16-19.
Le S K, Duan Y M. Determination of heavy metal elements in soil by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3) :16 - 19.
- [28] 常学东. ICP-MS方法测定镉的干扰现象分析[J]. 新疆有色金属,2011(6):47-49.
Chang X D. Analysis of interference phenomena in determination of cadmium by ICP-MS method [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2011(6) :47 - 49.
- [29] 王妃,王德淑,汤德能. 浅析锡对电感耦合等离子体质谱法测定镉的干扰[J]. 中国无机分析化学,2015,5(2):12-18.
Wang F, Wang D S, Tang D N. The interference of tin on the determination of cadmium by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(2) :12 - 18.
- [30] 范凡,温宏利,屈文俊,等. 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.
Fan F, Wen H L, Qu W J, et al. Determination of arsenic, antimony, bismuth, silver, cadmium and indium in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry with aqua regia sample digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28 (4) :333 - 336.
- [31] 张保科,温宏利,王蕾,等. 封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试,2011,30(6):737-744.
Zhang B K, Wen H L, Wang L, et al. Quantification of multi elements in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry with pressurized decomposition - hydrochloric acid extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30 (6) :737 - 744.
- [32] 宋威,胡长春. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的镉[J]. 广州化工,2018,46(6):95-96.
Song W, Hu C C. Determination of cadmium in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46 (6) :95 - 96.

Determination of Low – content Cadmium in Sn – rich Geological Samples by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

YU Lian – ling, GUO Bin, LIU Zhao, ZHAO Xin, DAI Chang – wen, PENG Jun *

(Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha 410007, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The open digestion system of three acids and nitric acid extraction were established, which was beneficial to the determination of low – content cadmium by ICP – MS.
- (2) On – line equation correction was realized based on the relationship between cadmium and interference elements such as tin, indium, zirconium and molybdenum.
- (3) Simultaneous determination of ^{111}Cd , ^{113}Cd and ^{114}Cd isotopes made the analytical results of cadmium more accurate and reliable.

ABSTRACT

BACKGROUND: There are many kinds of mass spectral interferences when inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) is used to determine trace amounts of cadmium in geological samples. Usually, on – line or off – line equations are used for correction. When the sample has high tin content, traditional fixed coefficient correction equations can easily lead to significant deviations in the results, and even negative results.

OBJECTIVES: To develop a method for the determination of low – level Cd in high – Sn samples.

METHODS: The system of hydrofluoric acid – perchloric acid – nitric acid digestion and nitric acid compound solvent were applied to analyze the cadmium isotopes, ^{111}Cd , ^{113}Cd and ^{114}Cd for high – tin samples. The influence of interference elements, Sn, In, Zr and Mo on the determination of cadmium was studied.

RESULTS: Results showed that there was a non – simple positive correlation between cadmium concentration and the concentration variations of interference sources. The interference increment value increased gradually with the concentration of interference elements. The interference coefficient of ^{114}Sn on ^{114}Cd ranges from 0.0272 to 0.0222, and that of ^{113}In on ^{113}Cd was 0.0670 to 0.0412. Cadmium suffers from different degrees of Zr and Mo based oxide/ hydroxide mass spectrometry interferences. By measuring the cadmium interference value produced by a single standard solution close to the concentration of the interference source in the sample, the interference coefficient (γ) was corrected on – line to establish an accurate correction equation. The method has been verified by a series of certified standard substances with high accuracy and precision of 6.57% – 9.94% ($n = 7$). The method had the Cd detection limit of 0.03mg/kg, which met the requirements of geological sample analysis.

CONCLUSIONS: The method provides a feasible basis for the determination of low – content cadmium in high – Sn geological samples.

KEY WORDS: geological samples; tin; cadmium; hydrofluoric acid – perchloric acid – nitric acid dissolution; on – line correction; inductively coupled plasma – mass spectrometry

