

陈菲菲, 金斌, 杨梦娜, 等. 高钙碳酸盐岩样品中微量钛 ICP-MS 测试方法[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 558-567. DOI: [10.15898/j.ykcs.202402280023](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202402280023).

CHEN Feifei, JIN Bin, YANG Mengna, et al. Determination of Trace Ti in High Calcium Carbonate Rocks by ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 558-567. DOI: [10.15898/j.ykcs.202402280023](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202402280023).

高钙碳酸盐岩样品中微量钛 ICP-MS 测试方法

陈菲菲, 金斌, 杨梦娜, 陈瑜, 冉敬*, 徐国栋
(中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081)

摘要: 硅酸岩中的主量元素钛(Ti)在碳酸盐岩中含量一般低于3.5mg/g, 其中绝大部分低于1mg/g, 目前常用于硅酸岩中Ti含量(通常大于0.1%)测试的X射线荧光光谱法已无法满足碳酸盐岩中微量Ti的准确测试要求。本文尝试用电感耦合等离子体质谱测试碳酸盐岩中的Ti含量, 讨论分析了Ti的5个测试同位素(^{46}Ti 、 ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 、 ^{49}Ti 、 ^{50}Ti)在碳酸盐岩基体中的受干扰情况, 确定了适合的测试同位素 ^{48}Ti , 从而提出碳酸盐岩中微量Ti的ICP-MS测试方法。按照该方法测试并校正5个国家一级标准物质中Ti浓度, 测定值与标准值相符, 相对标准偏差(RSD, $n=10$)小于7.3%。在同一实验条件下, 测试未知碳酸盐岩样品溶液Ti浓度并加以校正, 与国家标准方法二安替比林甲烷光度法及电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定结果进行方法比对, 与两者的相对标准偏差均小于允许限。方法加标回收率为83%~107%。该方法适用于CaO含量范围在31%~56%, Ti含量范围在14~3346 $\mu\text{g/g}$ 的碳酸盐岩样品的测试, 为高钙高镁碳酸盐岩中微量Ti的测试提供了方法参考。

关键词: 碳酸盐岩; 电感耦合等离子体质谱法; Ti; 同位素选择

要点:

- (1) XRF检测限无法满足碳酸盐岩中微量Ti含量的准确测试需求, 而ICP-MS法具有的独特优势, 但存在基体元素的干扰。
- (2) 在Ti的5个测试同位素中, ^{48}Ti 受干扰程度与基体元素Ca含量呈现最良好的线性关系, 可作为碳酸盐岩ICP-MS法测试Ti的待测同位素。
- (3) 选择受Ca干扰程度占据单一绝对优势的核素 ^{48}Ti , 更适用于高钙碳酸盐岩中Ti的测试及校正。

中图分类号: P618.88; O657.63

文献标识码: A

碳酸盐岩中的微量元素特征记录了沉积环境的变迁和成矿条件的变化, 在古气候、古环境研究中得到广泛的应用^[1-3]。其中通过碳酸盐岩中易于富集在陆源组分中的Ti等元素含量的高低, 可判断沉积和成岩过程中受陆源物质影响或改造程度的大小^[4]。Ti/Zr比值分析结合分散元素及稀土元素的元素对协变分析等, 可反映碳酸盐岩风化壳的成因机制和演化特征^[5]。同时, Ti在碳酸盐岩中的分布也反映了其赋存方式^[6-7], 而不同的含Ti矿物又指示了矿床形成过程中相应的地质作用^[8-9]。因此,

准确测定钛含量是以上研究的重要数据基础。

硅酸盐岩、石英岩和超基性岩中, Ti作为主量元素, 其传统测定方法主要有: 过氧化氢光度法、二安替比林甲烷光度法、钛铁试剂光度法^[10], 这些方法流程繁琐耗时, 在复杂的操作步骤中引入误差的可能性也大大增加。随着大型仪器在地质样品元素测试应用中的普及, X射线荧光光谱法(XRF)以高效、便捷、稳定的优势迅速成为地质样品中Ti测试的主流方法^[11-13]。然而不同于以上三种岩性, 高钙

收稿日期: 2024-02-28; 修回日期: 2024-05-24; 接受日期: 2024-06-20

第一作者: 陈菲菲, 硕士, 高级工程师, 主要从事分析化学及地球化学研究。E-mail: cffair2008@163.com。

通信作者: 冉敬, 教授级高级工程师, 主要从事岩石矿物分析测试工作。E-mail: 27341937@qq.com。

碳酸盐岩中的 Ti 含量小于 1%, 仅达到微量级别^[14], 且变化范围广, 从数十个 mg/g 到几千 mg/g 不等^[4, 9, 15]。XRF 法用于测定主量 Ti 时虽然优势突出, 但其相对较高的测定下限无法满足高钙碳酸盐岩中微量 Ti 的测试要求。由于电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 具有低检出限、高灵敏度和宽测定线性范围的特点^[16-18], 在微量钛 Ti 测试中, 相较于以上方法具有独特的优势。目前低含量 Ti 的测试研究常见于医疗及生物领域。Alejandro 等^[19] 在研究因安装牙种植体和关节假体而释放到人体生物体液中的 Ti 含量时, 表明高分辨电感耦合等离子体质谱法 (HR-ICP-MS) 和八极杆反应池系统电感耦合等离子体质谱法 (ORS-ICP-MS) 测定微量 Ti 过程中均存在基体元素 Ca 的干扰, 且无法通过改变测试条件而改善干扰情况。对此, 可将微量 Ti 从复杂的基体中分离出来进行测定。如 Yang 等^[20] 通过纤维素螯合离子交换柱来分离富集水体中微量 Ti, 从而达到增加 ICP-MS 测试过程中灵敏度的效果; Feng 等^[21] 利用氨水将海水中微量 Ti 与 Mg(OH)₂ 共沉淀, 同时与基体中大量 Ca 分离, 准确测定了沉淀溶解后溶液中皮摩尔级的 Ti 含量。但 Ti 的分离流程一般耗时较长, 效率不高。此外, Yu 等^[22] 尝试用电热汽化电感耦合等离子体质谱法 (EVT-ICP-MS) 测定人体血清中的微量 Ti, 通过分析核素质量的选择、化学改性剂使用、电热蒸发器温度调整及基体匹配等方法, 有效地规避或减轻了光谱干扰; Fu 等^[23] 在 ICP-MS/MS 测试中通入氢氧混合反应气以消除高含量 Ca、S 和 P 的干扰, 测定了人体血清中超痕量 Ti 含量。以上方法能够测定溶液中极低含量的 Ti, 但不能满足碳酸盐岩中变化范围达三个数量级的 Ti 含量测定需求。

目前对于碳酸盐岩中微量 Ti 的 ICP-MS 测试研究还鲜有报道。由于碳酸盐岩中高含量的 Ca、Mg 对测试存在强烈的干扰^[10, 24], 导致测定结果远偏离真实值, 严重影响数据的准确性。本文拟利用本实验室现有电感耦合等离子体质谱仪, 在单标系列和国家一级标准物质测试实验中, 通过选择不同的 Ti 测试同位素来探寻 ICP-MS 应用于高钙碳酸盐岩中微量 Ti 的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Thermo iCAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪

(ICP-MS, 美国 ThermoFisher 公司), 用于测定稀释溶液中的元素浓度。ICP-MS 工作条件为: 射频功率 1550W, 等离子体气流速 15L/min, 载气流速 1.2L/min, 雾化器气体流速 1.055L/min, 循环水 5L/min, 泵速 40r/min, 检测方式为跳峰。

Thermo iCAP 6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 美国 ThermoFisher 公司), 用于测定稀释溶液中的 Ca 和 Mg 浓度及 10mL 定容溶液中的 Ti 浓度。工作条件为: 射频功率 1150W, 驱气气体流速一般, 辅助气流速 0.5L/min, 雾化器气体压力 0.22MPa, 泵速 50r/min, 积分时间 20s。

1.2 标准物质和主要试剂

为探讨方法的适用范围, 选择不同 CaO 和 Ti 含量范围的碳酸盐岩国家一级标准物质(表 1)进行方法试验。

表 1 碳酸盐岩国家一级标准物质 Ti 含量测定值与标准值对比

Table 1 Comparison of analytical values and certified values of Ti content in carbonate rock national standard materials.

标准物质编号	CaO 含量(%)	Ti 含量(μg/g)
GBW07128	41.95	132
GBW07128	41.95	132
GBW07129	55.49	42
GBW07131	30.93	78
GBW07133	53.83	174
GBW07135	43.76	2580

Ti、Ca、Mg、Rh 国家标准样品溶液 (GSB 04-1757-2004、GSB 04-1720-3004、GSB 04-1735-2004、GSB 04-1746-2004); 浓度均为 1000mg/mL, 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心, 用于配制标准系列。碳酸盐岩国家一级标准物质: 购自湖北省地质实验测试中心, 用于碳酸盐岩中微量 Ti 的测定。

硝酸 (BV-III) 购自北京化学试剂研究所有限责任公司, 氢氟酸 (MOS) 购自北京化学试剂研究所, 高氯酸 (MOS) 购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 均用于标准物质和样品的溶解。

1.3 样品前处理

准确称取 GBW07127 等 10 个碳酸盐岩国家一级标准物质各 0.1000g 于聚四氟乙烯 (PFA) 溶样罐中, 分别加入 3mL 硝酸、3mL 氢氟酸及 1mL 高氯酸, 盖上盖, 拧紧, 于电热板上加热至 130℃ 恒温溶解 5h。

自然冷却后取下盖子,将电热板温度升至130℃。当试样冒白烟时,温度调高至180℃继续溶解至试样呈湿盐状,取下溶样罐,稍冷却。加入2mL硝酸提取反应物^[10],定容至10mL比色管中,取其中2mL稀释10倍。将原液和稀释溶液分别用ICP-OES法和ICP-MS法进行测定。

为验证方法的普适性,采集云南省宏德州芒市中东乡豆地坝栗柴坝组灰色至灰白色碳酸盐岩样品,利用本方法对该未知碳酸盐岩样品进行分析测试。准确称取已在105℃烘干2h的200目该碳酸盐岩样品0.1000g于PFA溶样罐中,按照上述国家一级标准物质处理方法进行操作。

1.4 仪器分析测试条件

为补偿可能的仪器漂移及基体效应,ICP-MS测试中以10μg/L Rh溶液作为内标^[10,25]。Ca标准系列为:8、40、100、200和400μg/L, Mg标准系列为:4、8、40、100和200μg/L。标准曲线回归系数均大于0.999。每个样品测定3次,结果取平均值。

经对比不同Ti同位素(⁴⁶Ti、⁴⁷Ti、⁴⁸Ti、⁴⁹Ti、⁵⁰Ti)测试结果,最终选择⁴⁸Ti作为待测同位素。

2 结果与讨论

2.1 单标系列测试结果

根据碳酸盐岩中CaO和MgO含量范围(参照碳酸盐岩国家一级标准物质)配制Ca和Mg的单标系列,用ICP-MS测试。结果表明,Ca、Mg含量分别所有Ti的测试同位素信号上均有贡献。在Ca单标溶液中Ca在各个Ti测试同位素处的贡献值(以 Δ Ti表示)分别与溶液中Ca含量呈明显线性相关,其中Ca含量与其在⁴⁶Ti、⁴⁷Ti、⁴⁸Ti处贡献值的相关指数(R^2)大于0.99,在⁴⁹Ti和⁵⁰Ti处贡献值的 R^2 也大于0.7(图1)。而在Mg单标系列中,Mg的贡献值与Mg含量不存在明显的线性相关关系。表明在高钙基体中,Ca对待测元素Ti的干扰属于质谱干扰,而来自Mg的干扰属于非质谱干扰中的基体干扰。

选择碳酸盐岩国家一级标准物质进行测试,以匹配碳酸盐岩样品的基体,消除实际样品中Mg等主量元素的非质谱干扰^[26-27]。测定结果如表2所示,除了Ti含量较高的GBW07135略高于标准值外,其他标准物质中Ti各同位素的测定值均远高于标准值,有的相对误差甚至大于100%。故参照高钙碳酸盐岩中微量元素校正方法^[28],利用溶液中CaO含量与待测元素受干扰程度成正比的关系拟合校正曲线,

根据Ca对Ti各同位素的干扰情况,选择合适的同位素加以校正。

2.2 Ti测试同位素的选择

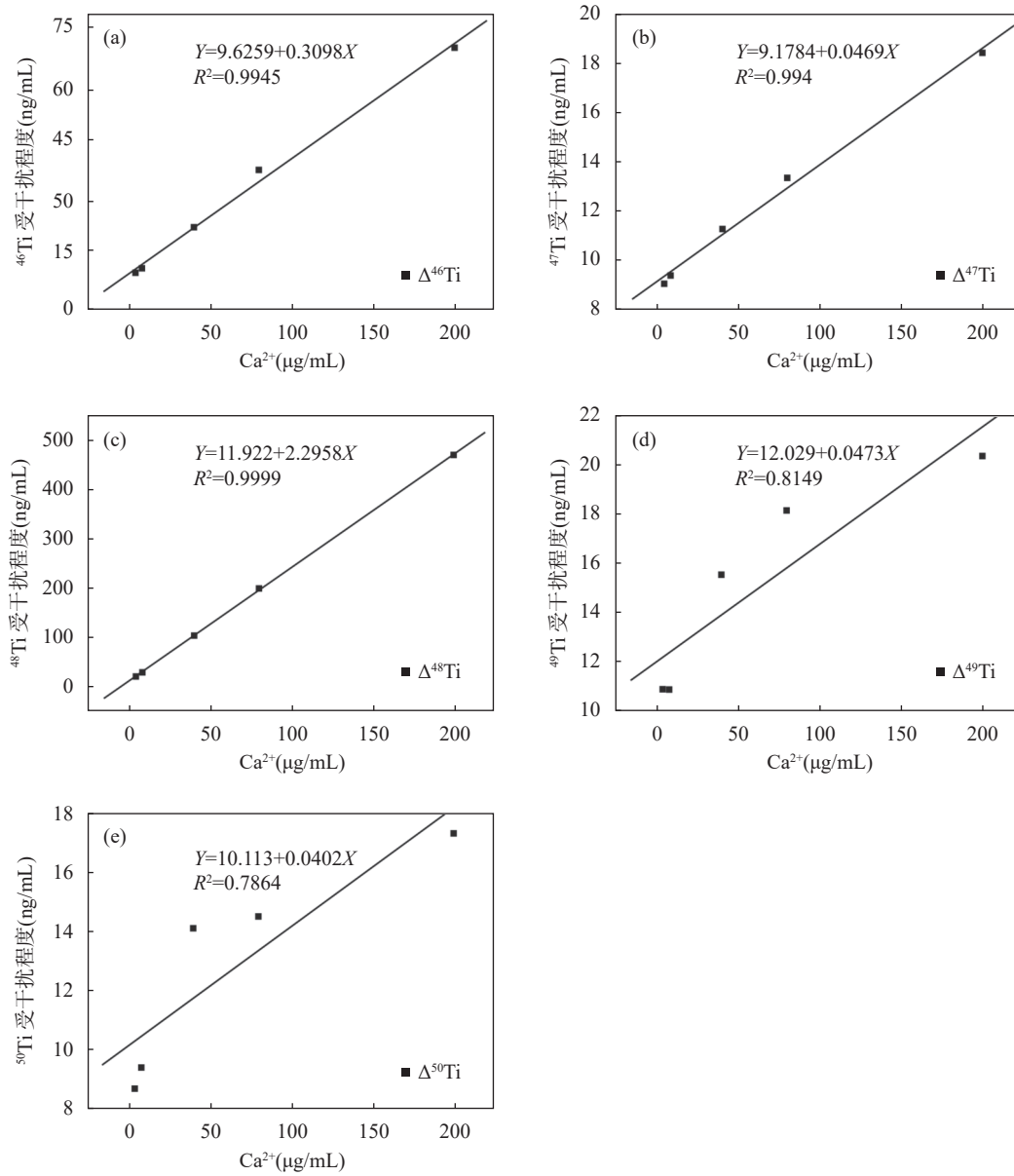
2.2.1 国家标准物质测试结果

碳酸盐岩国家一级标准物质(GBW07127、GBW07130、GBW07132、GBW07134和GBW07136)溶液中,CaO含量与Ti的不同同位素(⁴⁶Ti、⁴⁷Ti、⁴⁸Ti、⁴⁹Ti、⁵⁰Ti)受干扰程度之间的线性相关关系与在单标溶液中的情况有所不同(图2),其 R^2 值存在较大的差别,分别为0.0464、0.4017、0.9993、0.0679和0.1043。这种差别与碳酸盐岩中微量Ti的潜在干扰离子的种类及含量有关^[19-22,29-30]。

2.2.2 钛元素各同位素受干扰情况分析

Ti的潜在干扰离子包括:同量异位素、双原子离子、多原子离子和双电荷离子。高Ca碳酸盐岩中多数微量元素含量在数量级上均低于一般硅酸盐,且通常低于Ti的含量,故以微量元素的双电荷离子(如 Zr^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Ru^{2+} 等)或双原子离子(如 $LiAr^+$ 、 BAR^+ 等)形式存在的潜在干扰离子对Ti的干扰均可忽略。同时,Ca在高钙碳酸盐岩溶液中含量为30%~56%,而Ti的含量可低至数十个mg/g。且Ca的同位素质量范围为40~48,Ti的同位素质量范围为46~50,两者重叠范围较大,在ICP-MS测试中,Ca可通过同量异位素和多原子离子的方式对Ti的多个同位素形成干扰信号(表3,表中数据来源于文献^[19-22])。

⁴⁶Ti受到同量异位素⁴⁶Ca的干扰,虽然⁴⁶Ca的自然丰度仅为0.003%^[30],但在基体单一的Ca单标系列中两者仍然呈现很好的线性关系。然而由于在碳酸盐岩国家标准物质的溶解过程中硝酸的加入,溶液中N的增加使³²S¹⁴N⁺对⁴⁶Ti的干扰程度增加,导致CaO浓度与其对⁴⁶Ti的干扰程度的线性相关性大大降低。与⁴⁶Ti情况类似,⁴⁷Ti在Ca单标系列中受极低自然丰度的⁴⁶CaH⁺干扰,干扰方程 R^2 大于0.99,然而在碳酸盐岩国家标准物质溶液中,³¹P¹⁶O⁺和¹²C³⁵Cl⁺的干扰程度却更不容忽视。⁴⁸Ti受同量异位素⁴⁸Ca⁺的信号叠加,⁴⁸Ca的丰度仅次于⁴⁰Ca和⁴⁴Ca,达到0.187%,即使在基体复杂的高CaO碳酸盐岩溶液中,对⁴⁸Ti的干扰程度也占据绝对优势,且⁴⁸Ti的自然丰度最高,测定结果相对更稳定,故⁴⁸Ti受干扰程度和CaO浓度仍呈现很好的线性拟合优度($R^2 > 0.999$)。⁴⁹Ti在Ca单标中受⁴⁸CaH⁺干扰,在国家标准物质中同样由于新的干扰离子³¹P¹⁸O⁺的加入,降低了CaO浓度与⁴⁹Ti受干扰程度的线性相关关系。



ΔTi 表示 Ca 在各 Ti 测试同位素处的贡献值。(a) Ca 对 ⁴⁶Ti 测试值的贡献; (b) Ca 对 ⁴⁷Ti 测试值的贡献; (c) Ca 对 ⁴⁸Ti 测试值的贡献; (d) Ca 对 ⁴⁹Ti 测试值的贡献; (e) Ca 对 ⁵⁰Ti 测试值的贡献。

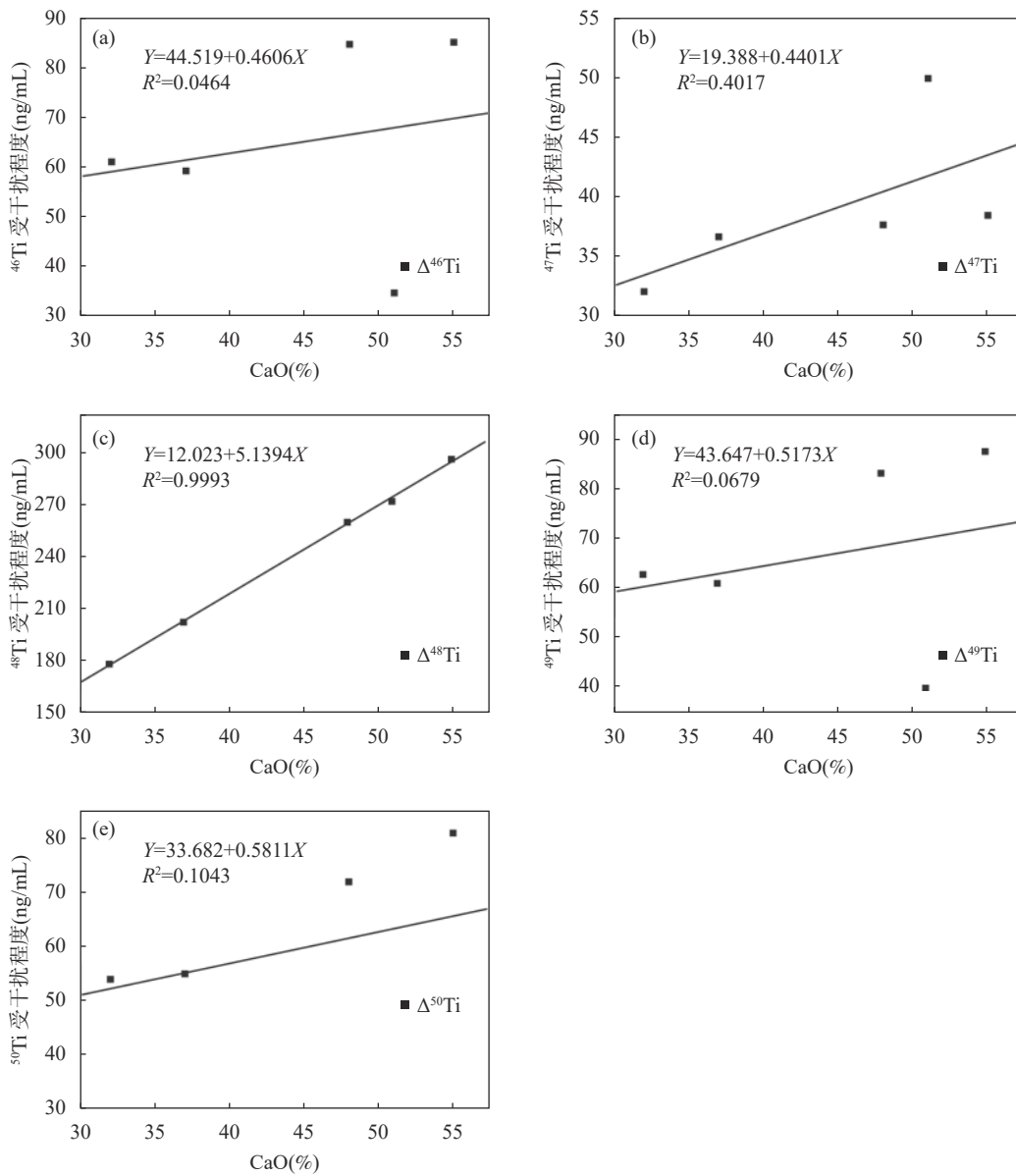
图1 单标溶液中 Ca 对 Ti 各同位素的干扰程度

Fig. 1 Diagrams of interference degree of Ca on each isotope of Ti in single element standard solutions.

表 2 碳酸盐岩国家一级标准物质 Ti 含量测定值与标准值对比

Table 2 Comparison of analytical values and certified values of Ti content in carbonate rock national standard materials.

国家标准物质编号	Ti 含量标准值 (µg/g)	Ti 含量测定值 (µg/g)				
		⁴⁶ Ti	⁴⁷ Ti	⁴⁸ Ti	⁴⁹ Ti	⁵⁰ Ti
GBW07128	132	223	214	474	225	219
GBW07129	42	127	128	492	130	123
GBW07131	78	143	141	314	142	138
GBW07133	174	256	242	544	231	232
GBW07135	2580	2628	2628	3158	2602	2635



Δ Ti 表示国家标准物质中 CaO 在各 Ti 测试同位素处的贡献值。(a) CaO 对⁴⁶Ti 测试值的贡献；(b) CaO 对⁴⁷Ti 测试值的贡献；(c) CaO 对⁴⁸Ti 测试值的贡献；(d) CaO 对⁴⁹Ti 测试值的贡献；(e) CaO 对⁵⁰Ti 测试值的贡献。

图2 国家一级标准物质中 CaO 对 Ti 各同位素的干扰程度

Fig. 2 Interference degree of CaO on each isotope of Ti in first class national standard materials.

表 3 碳酸盐岩中 Ti 元素的潜在干扰离子

Table 3 Potential interference ions of Ti in carbonate rocks.

Ti 的测试同位素	Ti 自然丰度 (%)	潜在干扰离子
⁴⁶ Ti	7.93	⁴⁶ Ca ⁺ , ³² S ¹⁴ N ⁺ , ³⁰ Si ¹⁶ O ⁺ , ²⁸ Si ¹⁸ O ⁺ , ⁹² Zr ²⁺ , ⁹² Mo ²⁺
⁴⁷ Ti	7.28	⁴⁶ CaH ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ⁺ , ¹² C ³⁵ Cl ⁺ , ¹⁵ N ¹⁶ O ₂ ⁺ , ⁹⁴ Zr ²⁺ , ⁹⁴ Mo ²⁺ , ⁷ Li ⁴⁰ Ar ⁺ , ¹¹ B ³⁶ Ar ⁺
⁴⁸ Ti	73.94	⁴⁸ Ca ⁺ , ³⁶ Ar ¹² C ⁺ , ⁹⁶ Zr ²⁺ , ⁹⁶ Mo ²⁺ , ⁹⁶ Ru ²⁺ , ³² S ¹⁶ O ⁺
⁴⁹ Ti	5.51	⁴⁸ CaH ⁺ , ⁹⁸ Mo ²⁺ , ⁹⁸ Ru ²⁺ , ³³ S ¹⁶ O ⁺ , ³¹ P ¹⁸ O ⁺
⁵⁰ Ti	5.34	⁵⁰ Cr ⁺ , ⁵⁰ V ⁺ , ¹⁴ N ³⁶ Ar ⁺ , ¹¹ B ³⁶ Ar ⁺ , ¹⁰⁰ Ru ²⁺ , ¹⁰⁰ Mo ²⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ⁺

⁵⁰Ti 并不受到 Ca 所形成的同量异位素或多原子离子的干扰,但在 Ca 单标系列中,⁵⁰Ti 的信号存在一定

的叠加,这种信号叠加随 Ca 浓度的增加保持相对较小的增加程度。推测原因为配制 Ca 单标系列过程

中,由于加入各个单标的标准溶液体积不同,随标准溶液进入标准系列的硝酸介质体积也不同,且硝酸体积随标准溶液的增加而增加,因而标准系列中 ^{50}Ti 受 $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 干扰程度随硝酸浓度增加而增加,也随Ca浓度增加而呈现增加趋势。然而在溶解碳酸盐岩国家标准物质的过程中加入了硝酸,由于电热板加热的不完全均匀性,每个样品所剩的硝酸量不尽相同,也导致了国家标准物质中 ^{50}Ti 受干扰程度无规律变化的情况。

综上所述, ^{48}Ti 为碳酸盐岩中Ti含量测试的理想同位素,只需用基体匹配和干扰校正方程的方法分别扣除溶液基体中高含量Mg和Ca的干扰即可获得微量Ti的准确含量数据。

2.3 方法准确度

2.3.1 国家一级标准物质测定

选择 ^{48}Ti 作为碳酸盐岩样品中微量Ti的测试同位素,利用GBW07127、GBW07130、GBW07132、GBW07134、GBW07136五个标准物质拟合干扰校正曲线,消除以Mg为主等元素的基体效应,对

GBW07128、GBW07129、GBW07131、GBW07133、GBW07135进行校正。校正结果如表4,所有校正与标准值的相对误差均在允许限范围内,满足地质行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范第3部分:岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3—2006)中对方法准确度的质量要求。因此该方法适用于碳酸盐岩国家一级标准物质的校正。

2.3.2 方法加标回收率

在国家一级标准物质的平行样中加入已知标准同时进行测试,回收率为83.0%~107.0%(表5),均在允许限范围内,满足DZ/T 0130.3—2006中对加标回收率的质量要求。

2.4 方法精密度

按照以上样品处理步骤和分析方法平行处理并测定3件碳酸盐岩国家一级标准物质各10份,相对标准偏差(RSD)小于7.30%(表6),结果满意。

2.5 不同方法比对

根据本文建立的测试方法,在相同实验条件下,测试并校正未知碳酸盐岩样品(样品编号1~10),

表4 方法准确度

Table 4 Accuracy of the method.

标准物质编号	Ti含量标准值 ($\mu\text{g/g}$)	Ti含量校正值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	允许限 (%)
GBW07128	132	145	10.0	12.1
GBW07129	42	38.7	7.86	14.9
GBW07131	78	85.7	9.84	13.3
GBW07133	174	193	11.1	11.5
GBW07135	2580	2725	5.60	6.64

表5 加标回收率

Table 5 Recovery of standard addition.

标准物质编号	试样Ti含量测得量 (μg)	Ti加标量 (μg)	加标试样Ti含量测得量 (μg)	回收率 (%)	回收率允许限 (%)
GBW07128	145.0	100	228.0	83.0	
GBW07129	46	50	99.4	107.0	10~110
GBW07131	86	50	133.0	94.6	

表6 方法精密度

Table 6 Precision of the method.

标准物质编号	Ti含量分次测定值 ($\mu\text{g/g}$)					Ti含量平均值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
GBW07129	38.7	42.3	36.2	40.9	45	41	7.3
	40.6	45.7	42.5	38	40		
GBW07133	174	165	178	166	165	170	3.8
	183	170	166	164	165		
GBW07135	2725	2561	2560	2559	2559	2613	3.3
	2559	2788	2536	2684	2602		

并分别将测定结果与国家标准方法二安替比林甲烷光度法及电感耦合等离子体发射光谱法的测定结果进行比对,各方法测试每个样品三次,结果取其平均值。本文方法与两者的相对偏差均在允许限范围内(表7),满足DZ/T 0130.3—2006中对不同分析方法

测试的质量要求(表7),其中相对偏差大于15%的结果,均是对应Ti含量低于20 $\mu\text{g/g}$ 的样品,因为样品绝对含量越低,相对偏差会越大,但都在允许限范围内,表明该校正方法同样适用于未知碳酸盐岩样品ICP-MS的测试。

表7 不同方法测定Ti含量结果比对

Table 7 Comparison of Ti content determined by different methods.

样品编号	本文方法 Ti 含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	二安替比林甲烷光度法			ICP-OES 法		
		测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对偏差 (%)	允许限 (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对偏差 (%)	允许限 (%)
1	14.7	16	6.6	25.0	12.4	17.4	18.0
2	30.0	32	4.8	22.2	25.2	17.6	22.6
3	125	143	13.7	17.1	123	1.16	12.3
4	254	277	8.6	15.1	246	3.28	10.8
5	3346	3301	1.4	8.9	3270	2.30	6.27
6	756	764	1.1	12.2	723	4.41	8.70
7	535	544	1.6	13.1	548	2.36	9.27
8	1481	1501	1.4	10.6	1530	3.28	7.49
9	14.0	18	22.9	24.8	16.3	15.3	17.7
10	1051	1068	1.6	11.4	965	8.46	11.5

注:相对偏差= $(X_{\text{测}} - \bar{X})/\bar{X} \times 100\%$;其中 $X_{\text{测}}$ 为本方法测定值, \bar{X} 为本方法测定值与二安替比林甲烷光度法或ICP-OES法测定值的平均值;
允许限= $C \times (14.37\bar{X}^{-0.1263} - 7.659)$,其中 $C=1$, \bar{X} 为本方法测定值与二安替比林甲烷光度法或ICP-OES法测定值的平均值。

2.6 方法测定范围

参照以上实验中所涉及标准物质及样品CaO和Ti的含量范围,得出本文建立的电感耦合等离子体质谱法适用于CaO含量在31%~56%、Ti含量在14~3346 $\mu\text{g/g}$ 的碳酸盐岩样品。

应注意的是,由于每次测试的仪器状态不同,校正方程会有所差别,因此要保证作为校正载体的国家一级标准物质和未知样品在同一仪器条件下测试并校正,以获得更准确的校正结果。

3 结论

提出了一种高Ca碳酸盐岩样品中微量Ti的ICP-MS测定方法,方法准确度、精密度及加标回收率均符合行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求,为ICP-MS法测定碳酸盐岩中微量Ti提供了参考方法。以往对高钙基体中微量Ti的测定方

法倾向于选择干扰程度相对较低的同位素 ^{47}Ti 和 ^{49}Ti 进行测定来减少干扰,本文则采用受Ca的干扰程度占据单一绝对优势的核素 ^{48}Ti ,更适用于高钙碳酸盐岩中Ti的测定及校正。此外,该方法不使用固定统一的校正方程,而是在现有的实验条件下拟合相应的方程用于数据校正,避免了因仪器状态改变引起的校正误差。

在应用ICP-MS法测定高钙碳酸盐岩微量元素的过程中,高钙、镁基体对多个元素的信号产生叠加或抑制的作用,影响元素的准确测定。通过拟合校正方程扣除干扰的方法,可以解决部分元素受干扰的问题,但多数元素受干扰机制尚不明确,暂未能通过扣干扰的方式获取准确数据。而在不影响待测元素含量的基础上,直接去除基体中的主要干扰元素的思路可以为准确测定提供条件。

Determination of Trace Ti in High Calcium Carbonate Rocks by ICP-MS

CHEN Feifei, JIN Bin, YANG Mengna, CHEN Yu, RAN Jing*, XU Guodong
(Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The technique of XRF cannot meet the detection limit of trace Ti in carbonate rocks, while ICP-MS method has unique advantages in this respect, but with interference of matrix elements.
- (2) Among the five tested isotopes of Ti, the interference degree of ^{48}Ti has the best linear relationship with content of matrix element Ca, and can be used as the isotope to be measured by ICP-MS in carbonate rocks.
- (3) The choice of ^{48}Ti , which has a single absolute advantage in the degree of Ca interference, is more suitable for the testing and correction of Ti in carbonate rocks with high Ca content.

ABSTRACT: The content of Ti in carbonate rocks is generally lower than 3.5mg/g, and most of it is below 1mg/g. X-ray fluorescence spectrometry (XRF), which is commonly used to measure Ti content in silicic rocks (usually more than 0.1%), cannot meet the requirements of accurate measurement of trace Ti in carbonate rocks. This paper reports on the attempts to test Ti in carbonate rock by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), discusses and analyzes the interference of 5 test isotopes of Ti (^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{50}Ti) in carbonate solution matrix, and determines the suitable test isotope ^{48}Ti . Then the ICP-MS method for the determination of trace Ti in carbonate rock is proposed. According to the method, the concentration of Ti in 5 first-class national standard materials was tested and corrected. The measured values were consistent with the certified values, and the relative standard deviation (RSD, $n=10$) was less than 7.3%. The concentration of Ti in the unknown carbonate sample solution was measured and corrected under the same experimental conditions, and this method was compared with the national standard method of diantipyrene methane spectrophotometry and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) method, and the relative standard deviation with these two methods were less than the allowable limit. The recoveries were 83%–107%. This method is suitable for the determination of carbonate samples with 31%–56% CaO and 14–3346 $\mu\text{g/g}$ Ti, and provides a reference for the determination of trace Ti in carbonate rocks with high calcium and magnesium.

KEY WORDS: carbonate rocks; inductively coupled plasma-mass spectrometry; Ti; isotope selection

参考文献

- [1] Wang H J. New approach to the thermal properties of carbonate rocks in geothermal reservoirs: Molecular dynamics calculation and case studies[J]. *Renewable Energy*, 2022, 198: 861–871.
- [2] Wang H M, Zhou Q, Sheng J C, et al. Effect of long-term infiltration on porosity-permeability evolution in carbonate rocks: An online NMR coupling penetration test[J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 129029(617): 1–14.
- [3] Zhang S Y, Shao M, Wang T, et al. Geochemistry of lacustrine carbonate rocks in Southwestern Qaidam: Implications of silicate weathering and carbon burial triggered by the uplift of the Tibetan Plateau[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2023, 104167(265): 1–15.
- [4] 史冀忠, 牛亚卓, 许伟, 等. 银额盆地石板泉西石炭系白山组碳酸盐岩地球化学特征及其环境意义[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2021, 51(3): 680–693.
Shi J Z, Niu Y Z, Xu W, et al. Geochemical characteristics and sedimentary environment of carboniferous Baishan Formation carbonate in Shibquanxi of Yingen—Ejin Banner Basin[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2021, 51(3): 680–693.
- [5] 张连凯, 季宏兵, 刘秀明, 等. 热带地区碳酸盐岩上覆红色风化壳的成因机理及元素演化[J]. *中国地质*, 2021, 48(2): 651–660.
Zhang L K, Ji H B, Liu X M, et al. Genetic mechanism and elemental evolution of weathering laterite crust overlying carbonate rocks in tropical areas[J]. *Geology in China*, 2021, 48(2): 651–660.
- [6] Chen W, Ying Y C, Bai T, et al. *In situ* major and trace element analysis of magnetite from carbonatite-related complexes: Implications for petrogenesis and ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 107: 30–40.
- [7] Levitskiy V I, Reznitskiy L Z, Levitskiy I V. Geochemistry of carbonate rocks in the early Precambrian and Phanerozoic metamorphic complexes of East Siberia, North-West Russia, and Pamirs[J]. *Geochemistry International*, 2019, 57(4): 438–455.
- [8] Carlos R P J, Rafael C S, Eduardo C S N, et al. Influence of carbonate rocks on soil properties in the humid tropical climate of Atlantic forest, Rio de Janeiro—Brazil[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2021, 103582(112): 1–11.
- [9] Wang Y J, Zhu W G, Zhong H, et al. Using trace elements of magnetite to constrain the origin of the Pingchuan hydrothermal low-Ti magnetite deposit in the Panxi area, SW China[J]. *Acta Geochimica*, 2019, 38(3): 376–390.
- [10] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 105–115(第二分册), 742–750(第一分册), 753–762(第二分册).
The Editorial Committee of "Rock and Mineral Analysis". *Rock and mineral analysis (The fourth edition)*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 105–115 (Vol. II), 742–750 (Vol. I), 753–762 (Vol. II).
- [11] 祁巍, 高延强, 宋苗, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定钛铁中钛磷硅锰铝[J]. *冶金分析*, 2022, 42(3): 66–71.
Qi W, Gao Y Q, Song M, et al. Determination of titanium, phosphorus, silicon, manganese and aluminum in ferrotitanium by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(3): 66–71.
- [12] 张延新, 李京, 刘斌, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定高碳铬铁中铬硅磷钛[J]. *冶金分析*, 2022, 42(12): 77–82.
Zhang Y X, Li J, Liu B, et al. Determination of chromium, silicon, phosphorus and titanium in high-carbon ferrochrome by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(12): 77–82.
- [13] 陈静, 高志军, 陈冲科, 等. X射线荧光光谱法分析地质样品的应用技巧[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 91–98.
Chen J, Gao Z J, Chen C K, et al. Application skills on determination of geological sample by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(1): 91–98.
- [14] 朱立军, 李景阳. 碳酸盐岩风化成土作用及其环境效应[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
Zhu L J, Li J Y. *Weathering and environmental effects of carbonate rocks*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004.
- [15] 兰叶芳, 任传建, 李小彩, 等. 黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩岩石学、地球化学特征及意义[J]. *地球学报*, 2022, 43(3): 309–324.
Lan Y F, Ren C J, Li X C, et al. Petrological and geochemical characteristics and their significance of middle Permian carbonate rocks in Bijie area, Northwestern Guizhou[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 43(3): 309–324.
- [16] Lorraine T, Matthijs A S, Jamie C, et al. Rapid, paced metamorphism of blueschists (Syros, Greece) from laser-based zoned[J]. *Chemical Geology*, 2022, 121003(607): 1–14.

- [17] Salma I R V, Musthafa M M, Abdurahman K M, et al. Trace elemental fingerprinting of Ayurvedic medicine—Triphala Churna using XRF and ICPMS[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 323: 1405–1412.
- [18] Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, et al. *In situ* calcium isotopic ratio determination in calcium carbonate materials and calcium phosphate materials using laser ablation-multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2019, 522: 16–25.
- [19] Alejandro S G, Juan M M G, Jose M T L, et al. ICP-MS multielemental determination of metals potentially released from dental implants and articular prostheses in human biological fluids[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382: 1001–1009.
- [20] Yang K L, Jiang S J, Hwang T J. Determination of titanium and vanadium in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line preconcentration[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11: 139–143.
- [21] Feng S C, Wu J F, Chen G. Determination of picomolar titanium in seawater by isotope dilution multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer after Mg(OH)₂ coprecipitation[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93: 13118–13125.
- [22] Yu L J, Koirtiyohann S R, Melvin L R, et al. Simultaneous determination of aluminium, titanium and vanadium in serum by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12: 69–74.
- [23] Fu L, Xie H L, Huang J H, et al. Determination of ultra-trace levels of titanium in human serum using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry based on O₂/H₂ reaction gas[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1165(338564): 1–7.
- [24] Martin L, Anronin K, Oto M. Non-spectral interferences in single-particle ICP-MS analysis: An underestimated phenomenon[J]. *Talanta*, 2019, 202: 565–571.
- [25] 张楠, 郑智慷, 王家松, 等. 常压密闭微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(2): 366–374.
- Zhang N, Zheng Z K, Wang J S, et al. Determination of 15 rare earth elements in phosphate ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry with atmospheric pressure closed microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(2): 366–374.
- [26] Busweiler Y, Giuliani A, Greig A, et al. Trace element analysis of high-Mg olivine by LA-ICP-MS-characterization of natural olivine standards for matrix-matched calibration and application to mantle peridotites[J]. *Chemical Geology*, 2019, 524: 136–157.
- [27] Zhang W, Hu Z C, Günther D, et al. Direct lead isotope analysis in Hg-rich sulfides by LA-MC-ICP-MS with a gas exchange device and matrix-matched calibration[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 948: 9–18.
- [28] 陈菲菲, 冉敬, 徐国栋, 等. 碳酸盐岩样品中镍和钪的电感耦合等离子体质谱分析与干扰校正方法[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(2): 187–195.
- Chen F F, Ran J, Xu G D, et al. Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of nickel and scandium in carbonate rock samples and interference correction methods[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(2): 187–195.
- [29] Sarmiento-González A, Encinar J R, Marchante-Gayón J M, et al. Titanium levels in the organs and blood of rate with a titanium implant, in the absence of wear, as determined by double-focusing ICP-MS[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393: 335–343.
- [30] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- Li B, Yang H X. Principle and Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.