

文章编号: 0254 - 5357(2014)05 - 0649 - 06

# 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钒铬镍锗砷

沈宇, 张尼, 高小红, 李皓, 马怡飞  
(西北有色地质研究院, 陕西 西安 710054)

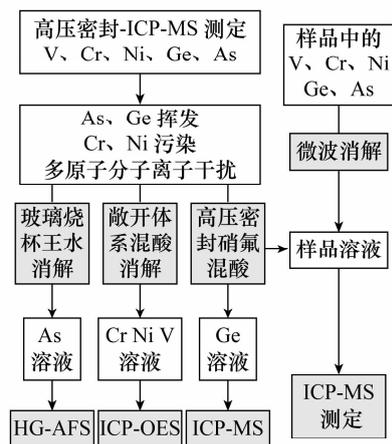
**摘要:** 地质样品中多种元素的分析, 通常采用高压密封消解电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 而应用于测定地球化学样品中的 V、Cr、Ni、Ge、As 等元素, 影响分析准确度的主要原因有: 样品前处理方面, 高压密封罐会释放 Cr 和 Ni 污染样品, 同时 Ge 和 As 属于易挥发元素容易造成损失; 质谱测定方面, 多原子分子离子会产生干扰。本文针对两方面的干扰因素, 对比了微波消解硝酸提取、微波消解王水提取、高压密封硝酸复溶、高压密封王水复溶四种前处理方法中待测元素的溶出效果以及污染或损失情况。结果表明, 采用微波消解替代高压密封罐消解可消除引入的 Cr、Ni 污染, 避免了 Ge、As 挥发损失, 同时微波消解的时间短。而采用硝酸提取, 由于避免了氯的引入, 分析效果优于王水提取。且使用八极杆 ICP-MS 氦气碰撞模式消除了样品基体中的氯多原子分子离子干扰(如  $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$  对  $^{51}\text{V}$  干扰,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$  对  $^{52}\text{Cr}$  干扰,  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  对  $^{72}\text{Ge}$  干扰以及  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  对  $^{75}\text{As}$  干扰等)。应用微波消解硝酸提取、ICP-MS 测定岩石、水系沉积物和土壤国家标准物质, V、Cr、Ni、Ge、As 的检出限分别为 1.09、0.19、0.55、0.02、0.50  $\mu\text{g/g}$ , 精密度(RSD) < 4%, 而采用高压密封消解、ICP-MS 测定 V、Cr、Ni 的检出限为 3.48、13.09、21.67  $\mu\text{g/g}$ (Ge 和 As 由于挥发无法用此法检测)。运用微波消解硝酸提取-ICP-MS 氦气碰撞模式测定地球化学样品中 V、Cr、Ni、Ge、As, 简化了分析流程, 样品消解时间仅 2 h, 相比于高压密封方法(消解时间 48 h)具有消解快速、多元素同时测定、检出限低的特点。

**关键词:** 地球化学样品; 钒; 铬; 镍; 锗; 砷; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 多原子分子离子干扰  
**中图分类号:** P575.4; O657.63 **文献标识码:** B

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术具有灵敏度高、背景低、动态线性范围宽、多元素同时测定以及样品引入和更换方便的优点, 非常适合于地球化学样品中痕量以及超痕量元素的多目标分析需求<sup>[1]</sup>。但是在实际样品分析中也存在一定的局限性<sup>[2]</sup>。一方面, ICP-MS 是以溶液进样为主的分析技术, 样品前处理过程对于测定结果会产生一定的影响。目前使用最多的是高压密封消解样品的前处理方式<sup>[3]</sup>。但是, 使用高压密封罐消解样品时, 外加钢套在高温高压以及酸性环境下会释放出 Cr、

Ni, 对待测样品产生污染。同时, As 和 Ge 是易挥发元素, 通常的高压密封溶解样品时需要使用高氯酸或者硝酸在开放体系下赶尽氢氟酸, 这个过程很容易造成 As 和 Ge 的损失, 特别是 Ge 在 Cl 存在下, 86℃以上就会挥发, 从而对测定的准确性造成影响。这些都是制约 ICP-MS 分析技术用于同时测定地球化学样品中 V、Cr、Ni、Ge、As 的因素。

另一方面, 在于 ICP-MS 测定时存在的多原子分子离子干扰。常见的干扰主要可分为两组: 其一, 来源于等离子体本身和水的干扰(基于等离子体),



收稿日期: 2013 - 12 - 13; 修回日期: 2014 - 02 - 08; 接受日期: 2014 - 05 - 29

作者简介: 沈宇, 硕士, 工程师, 研究方向为无机元素光谱、质谱分析。E-mail: shenyusherry@163.com。

如 $^{40}\text{Ar}$ 对 $^{80}\text{Se}$ 的干扰,以及 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ 对 $^{78}\text{Se}$ 的干扰等<sup>[4]</sup>;其二,来源于样品基体组分的干扰(基于样品基体),如 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 对 $^{75}\text{As}$ 的干扰, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ 对 $^{52}\text{Cr}$ 的干扰, $^{72}\text{Cl}_2$ 对 $^{72}\text{Ge}$ 的干扰, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 对 $^{51}\text{V}$ 的干扰等<sup>[5]</sup>。对于多原子分子离子干扰的消除,可以通过改变等离子体工作参数以减少多原子分子离子形成的冷等离子体及高载气流量等方法,也可以以减少干扰离子引入为目的采用流动注射<sup>[6]</sup>、氢化物发生<sup>[7]</sup>等方法。这些方法在特定条件下能够达到减少干扰的效果,但是存在各自的局限性。例如,冷等离子体会造成难电离元素灵敏度降低以及增加部分元素氧化物的基体效应,而混合等离子体气体的引入会带来新的多原子分子离子干扰。八级杆碰撞反应系统(ORS)是基于气相离子-分子反应消除多原子分子离子干扰,在食品、环境、地质等领域获得了广泛的应用<sup>[8-11]</sup>。碰撞反应技术不会引入新的干扰物,也不会造成待测组分的损失,具有一定的选择性和稳定性。

本文针对地球化学样品 ICP-MS 分析中存在的两个方面问题,对岩石、水系沉积物、土壤样品分别采用微波消解硝酸提取、微波消解王水提取、高压密封硝酸复溶、高压密封王水复溶,对比了四种前处理方法中待测元素的溶出效果以及污染或损失情况,基于避免待测元素的污染或损失,确定合适的样品前处理方法。同时,采用八极杆碰撞反应池(ORS)的 He 碰撞模式消除质谱干扰,实现了地球化学样品中 V、Cr、Ni、Ge、As 的同时测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要试剂

7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司),仪器工作条件见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-MS instrument

| 工作参数      | 设定条件       | 工作参数                           | 设定条件  |
|-----------|------------|--------------------------------|-------|
| 功率        | 1550 W     | $\text{CeO}^+/\text{CeO}^+$    | 0.78% |
| 载气(Ar)流量  | 1.05 L/min | $\text{CeO}^{++}/\text{CeO}^+$ | 1.93% |
| 雾化气(Ar)流量 | 0.75 L/min | 采样深度                           | 7 mm  |
| 稀释气(Ar)流量 | 0.25 L/min | 雾化室温度                          | 2℃    |

Ethos touch control 640 型微波消解仪(意大利 Milestone 公司)。

MOS 级硝酸(北京化学试剂研究所);优级纯氢氟酸、盐酸(德国 Merck 公司);去离子水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

### 1.2 标准物质

根据含量范围、消解难易程度选取有代表性的岩石、水系沉积物、土壤国家标准物质。包括:花岗岩 GBW 07103(GSR-1),玄武岩 GBW 07105(GSR-3),斜长角闪岩 GBW 07122(GSR-15);长江沉积物 GBW 07309(GSD-9),湖南多金属矿区水系沉积物 GBW 07311(GSD-11);黄红壤 GBW 07405(GSS-5),砖红壤 GBW 07407(GSS-7)。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 微波消解硝酸提取

称取 0.1000 g 样品于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入 8 mL 硝酸-氢氟酸混合酸(体积比 1:1),按照表 2 设定程序进行微波消解。待温度降到 80℃ 以下后,取出消解罐,在恒温电热板上蒸至湿盐状,加入适量硝酸,继续蒸至湿盐状。加入 10 mL 50% 的硝酸,低温蒸至 5 mL,于 100 mL 容量瓶中定容。待测。

#### 1.3.2 微波消解王水提取

按照 1.3.1 节微波消解步骤进行消解后,用 10 mL 50% 的王水提取。

#### 1.3.3 高压密封硝酸复溶

称取 0.02500 g 样品于聚四氟乙烯消解罐(内胆)中,加入 2 mL 硝酸-氢氟酸混合酸(体积比 1:1)。盖上盖后,放入钢套中拧紧。将钢套放入烘箱中在 185℃ 消解 16 h。待钢套冷却至室温,取出聚四氟乙烯消解罐置于电热板上,待消解罐中溶液蒸至湿盐状时,加入适量硝酸。重复三次加入适量硝酸并蒸至湿盐状。待消解罐冷却至室温,加入 2 mL 硝酸,放入烘箱在 135℃ 复溶。冷却后,将溶液倒入一次性聚丙烯塑料瓶中,称重稀释至 25 g,摇匀,待测。

#### 1.3.4 高压密封王水复溶

按 1.3.3 节高压密封步骤进行消解后,加入王水复溶。

表 2 微波辅助消解溶样程序

Table 2 Procedure of microwave digestion

| 消解步骤 | 功率(W) | 升温时间(min) | 工作温度(℃) | 时间(min) |
|------|-------|-----------|---------|---------|
| 1    | 600   | 3         | 80      | 5       |
| 2    | 900   | 3         | 120     | 10      |
| 3    | 900   | 3         | 160     | 10      |
| 4    | 900   | 3         | 200     | 10      |

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法的确定

由于质谱干扰的强度和引入基体的干扰离子息息相关,而减少氯离子的引入可以降低 Cr、V、Ge、As

等易受含氯多原子分子离子干扰的检出限。本文考察了微波消解硝酸提取、微波消解王水提取、高压密封罐硝酸复溶、高压密封罐王水复溶四种前处理方式的检出限。

微波消解方式中,采用硝酸提取 V、Cr、Ni、Ge、As 的检出限分别为 1.09、0.19、0.55、0.02、0.50  $\mu\text{g/g}$ ,而采用王水提取这几种元素的检出限分别为 1.59、0.26、1.28、0.74、1.08  $\mu\text{g/g}$ ,比硝酸提取略高,主要是因为氯离子的存在会对易受干扰元素的检出限产生一定影响,可以通过碰撞反应池技术进一步消除。因此,硝酸提取方法要优于王水提取。

高压密封罐方式中,采用硝酸提取 V、Cr、Ni、Ge 的检出限分别为 2.97、7.20、3.20、0.79  $\mu\text{g/g}$ ,而采用王水提取 V、Cr、Ni 的检出限分别为 3.48、13.09、21.67  $\mu\text{g/g}$ 。可见,高压密封消解的检出限均高于微波消解。其中,As 和有大量 Cl 存在时的 Ge 由于挥发损失不适合使用高压密封消解。同时,由于高压密封罐外加钢套中含有 Cr 和 Ni,在高温高压的溶解过程中容易对样品造成污染,导致 Cr 和 Ni 检出限很高,因此高压密封无法实现 V、Cr、Ni、Ge、As 的同时消解。

另外,使用高压密封罐消解样品,通常需要两天的时间才能完成,而微波消解可以在 2 h 之内完成,操作简单快捷。综合考虑,采取微波消解,以硝酸作为提取溶剂,不仅可以满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.4—2006)的规定,还能避免高压密封溶样带来的污染和损失。

## 2.2 质谱仪器条件的选择

### 2.2.1 氦气流量的选择

样品本身、等离子体以及环境引入的氯、氧、氢、氫多原子分子离子干扰需要进一步采用八极杆氦气碰撞模式进行消除。由于氦是惰性气体,因此不与样品基体反应,在碰撞池中不形成新的干扰物,待测元素也不因副反应而损失<sup>[11]</sup>,对于各种多原子分子离子干扰都能有效消除,适用于基体复杂多变的地球化学样品中多目标同时分析。

实验中选取氦气流量为 0、1、2、3、4 mL/min 进行碰撞模式条件实验。随着氦气流量的增加,各元素检出限逐渐降低,当流量  $>3$  mL/min 时,轻、中质量段的计数过低,且稳定性差。图 1 分别为非碰撞模式(a)以及氦气流量为 3 mL/min 的碰撞模式(b)时对 0、2%、5%、10%、20% 的王水介质里部分中质量段元素检出限的影响。由图 1(a)可见,在非碰撞模式下,随着盐酸浓度的增加,受干扰元素的检出限明显升

高,有的甚至提高了几个数量级。但是在氦气流量为 3.0 mL/min 的碰撞模式下,大部分元素在王水为浓度 5% 时的检出限甚至与无氯干扰的情况类似。部分元素(如  $^{51}\text{V}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{53}\text{Cr}$ 、 $^{70}\text{Ge}$ 、 $^{72}\text{Ge}$ 、 $^{73}\text{Ge}$ )随着氦气流量的增加,检出限逐渐降低,特别是对于 20% 王水介质的容忍程度增加。也有个别元素随着氦气流量的增加,检出限升高,这可能是由于氦气在消除干扰的同时,也降低了该元素检测的灵敏度。因此,选择氦气流量 3.0 mL/min 作为最优仪器条件。

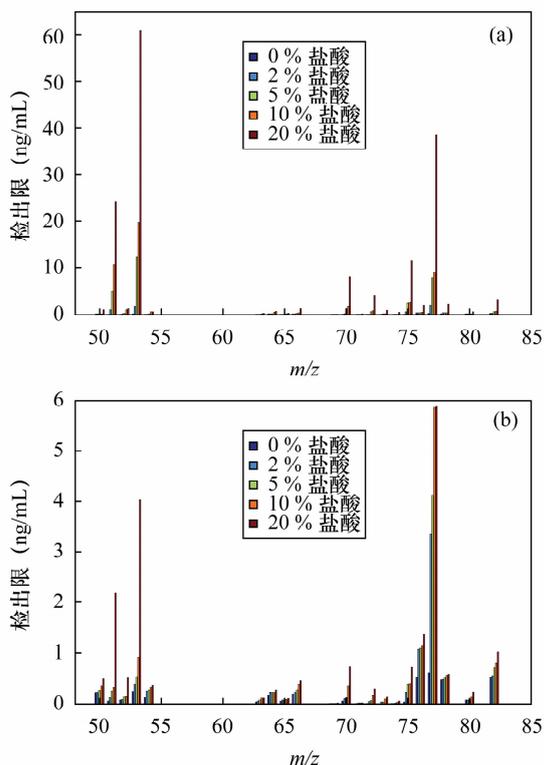


图 1 He 碰撞模式对于含 Cl 多原子分子离子干扰的消除

Fig. 1 Elimination of mass interferences utilizing He ORS

a—非碰撞模式;b—He 气流量为 3.0 mL/min。

### 2.2.2 稀释气(氩气)流量的选择

7700x 型质谱仪配备有耐高盐进样系统(HMI),通过氩稀释气(Dil)进入等离子体的样品,可以提高分析高基体样品时的耐受性和长期稳定性,同时降低基体产生的多原子分子离子干扰。

实验中用 5 g/L NaCl 溶液进行仪器耐盐能力实验,氩稀释气的流量分别为 0、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.40 L/min。当流量  $\geq 0.30$  L/min 时,起始时刻灵敏度( $t=0$ )下降比较严重;当流量为 0.25 L/min 时,灵敏度下降比较小,且保持该灵敏度的时间最长,仪器的稳定性最好。因此选择氩气

的流量为0.25 L/min 为本实验的稀释气流量条件。

### 2.3 方法准确度及精密度

选取岩石、水系沉积物和土壤国家标准物质(GBW 07103、GBW 07105、GBW 07122、GBW 07309、GBW 07311、GBW 07405、GBW 07407)采用微波消解硝酸提取进行前处理,在上述选定的仪器条件下,标准物质的分析结果与标准值进行比较。根据《地质矿产实验室测试质量管理规范》规定,检出限三倍以内的对数误差应不大于0.15,三倍以上应不大于0.10,测定结果的合格率为91.6%,满足大于90%的规定

(见表3)。此方法的准确性和精密度可以满足绝大多数微量以及痕量元素的分析,包括平时比较难溶的GBW 07103(花岗岩)以及各种元素含量较高GBW 07405(黄红壤)、GBW 07407(砖红壤)。结合氦气碰撞模式,同时避免氯离子的引入,原本易受多原子分子离子干扰的元素分析结果都比较理想;且在高压密封罐溶样过程中易受污染的Cr、Ni测定结果也令人满意,实现了这些元素的同时测定。值得注意的是,个别样品经过第一次微波消解后,可能有不溶性残渣,需要经过二次微波消解。

表3 方法准确度及精密度

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

| 标准物质<br>编号           | 元素 | 元素含量(μg/g) |      | RSD(%)<br>(n=3) | 对数<br>误差 | 标准物质<br>编号         | 元素 | 元素含量(μg/g) |       | RSD(%)<br>(n=3) | 对数<br>误差 |
|----------------------|----|------------|------|-----------------|----------|--------------------|----|------------|-------|-----------------|----------|
|                      |    | 标准值        | 测量值  |                 |          |                    |    | 标准值        | 测量值   |                 |          |
| GBW 07105<br>(玄武岩)   | V  | 167        | 162  | 1.5             | 0.01     | GBW 07405<br>(黄红壤) | V  | 166        | 146.1 | 1.5             | 0.06     |
|                      | Cr | 134        | 127  | 1.1             | 0.02     |                    | Cr | 118        | 111.7 | 1.0             | 0.02     |
|                      | Ni | 140        | 138  | 1.2             | 0.01     |                    | Ni | 40         | 32    | 1.2             | 0.09     |
|                      | Ge | 0.98       | 1.03 | 1.1             | 0.02     |                    | Ge | 2.6        | 2.9   | 1.0             | 0.05     |
|                      | As | 0.7        | 0.92 | 3.5             | 0.12     |                    | As | 412        | 420   | 1.0             | 0.01     |
| GBW 07309<br>(长江沉积物) | V  | 97         | 86   | 1.7             | 0.05     | GBW 07407<br>(砖红壤) | V  | 245        | 225   | 1.0             | 0.04     |
|                      | Cr | 85         | 80   | 0.9             | 0.02     |                    | Cr | 410        | 401   | 0.6             | 0.01     |
|                      | Ni | 32         | 35   | 1.4             | 0.04     |                    | Ni | 276        | 241   | 0.9             | 0.06     |
|                      | Ge | 1.3        | 1.1  | 1.0             | 0.08     |                    | Ge | 1.6        | 1.7   | 1.1             | 0.03     |
|                      | As | 8.4        | 10.0 | 1.5             | 0.08     |                    | As | 4.8        | 6.0   | 3.8             | 0.10     |
| GBW 07105<br>(斜长角闪岩) | V  | 296        | 267  | 1.0             | 0.04     | GBW 07103<br>(花岗岩) | V  | 24         | 22    | 1.9             | 0.04     |
|                      | Cr | 137        | 117  | 1.0             | 0.07     |                    | Cr | 3.6        | 3.2   | 2.5             | 0.05     |
|                      | Ni | 117        | 97   | 1.1             | 0.08     |                    | Ni | 2.3        | 2.9   | 2.3             | 0.10     |
|                      | Ge | 1.46       | 1.16 | 1.0             | 0.10     |                    | Ge | 2.0        | 1.9   | 1.1             | 0.02     |
|                      | As | 26         | 28   | 1.2             | 0.03     |                    | As | 2.1        | 2.6   | 3.4             | 0.09     |
| GBW 07311<br>(多金属矿)  | V  | 47         | 43   | 1.7             | 0.04     |                    |    |            |       |                 |          |
|                      | Cr | 40         | 42   | 1.5             | 0.02     |                    |    |            |       |                 |          |
|                      | Ni | 14.3       | 15.4 | 1.5             | 0.03     |                    |    |            |       |                 |          |
|                      | Ge | 1.81       | 2.00 | 1.1             | 0.04     |                    |    |            |       |                 |          |
|                      | As | 188        | 195  | 1.0             | 0.02     |                    |    |            |       |                 |          |

### 3 实际地质样品分析

选取岩石(S1~S3)、水系沉积物(S4~S6)以及土壤实际样品(S7~S10),采用微波消解硝酸提取-ORS的氦气碰撞模式进行测定,测定结果与其他常用方法进行比对,结果见表4(表中测定结果均为3次测定的平均值)。其中,Cr、Ni、V采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES,美国Thermo公司)测定,As、Ge采用原子荧光光谱(AFS,北京海光仪器公司)测定。从表4可以看出,本研究建立的微波消解ICP-MS分析方法可以满足实际样品的测定要求。

### 4 结语

针对应用ICP-MS同时测定地球化学样品中

V、Cr、Ni、Ge、As存在的污染以及多原子分子离子干扰问题,采用微波消解替代高压密封罐消解,避免了Cr和Ni的污染,用硝酸取代王水提取避免了干扰元素Cl的引入。此外,通过ORS氦气碰撞模式进一步消除多原子分子离子干扰,本方法不仅可以避免Cr、Ni的污染以及Ge、As的损失,实现V、Cr、Ni、Ge、As的同时消解,并将两天的消解过程缩短为两个小时;还可以减少Cl、Ar、O、H多原子分子离子对于V、Cr、Ge、As测定的干扰,降低元素检出限。本方法应用于国家标准物质以及实际样品的测定,分析结果均符合质量要求。但微波消解设备价格昂贵,单台设备的样品处理数量有限,对于大批量地质普查样品的处理能力有待进一步提高。

表4 采用ICP-MS与ICP-AES/AFS分析实际地质样品结果对比

Table 4 Comparison of analytical results of the elements in actual samples by ICP-MS and ICP-AES/AFS methods

| 样品编号           | 元素 | 元素含量(μg/g) |             | ICP-MS精密度<br>RSD(%)(n=3) | 对数<br>误差 | 样品编号           | 元素 | 元素含量(μg/g) |             | ICP-MS精密度<br>RSD(%)(n=3) | 对数<br>误差 |
|----------------|----|------------|-------------|--------------------------|----------|----------------|----|------------|-------------|--------------------------|----------|
|                |    | ICP-MS     | ICP-AES/AFS |                          |          |                |    | ICP-MS     | ICP-AES/AFS |                          |          |
| S-1<br>(岩石)    | V  | 10.6       | 9.5         | 1.6                      | 0.05     | S-6<br>(水系沉积物) | V  | 51.4       | 56          | 1.2                      | 0.04     |
|                | Cr | 50.9       | 46.5        | 1.6                      | 0.04     |                | Cr | 10         | 12          | 1.8                      | 0.09     |
|                | Ni | 68         | 68          | 1.2                      | 0.00     |                | Ni | 19         | 23          | 1.2                      | 0.09     |
|                | Ge | 0.9        | 1.2         | 3.0                      | 0.12     |                | Ge | 0.6        | 0.7         | 3.1                      | 0.07     |
|                | As | 0.7        | 0.7         | 1.5                      | 0.02     |                | As | 100        | 117         | 1.8                      | 0.07     |
| S-2<br>(岩石)    | V  | 30         | 30          | 1.4                      | 0.00     | S-7<br>(土壤)    | V  | 19.3       | 19.5        | 1.3                      | 0.01     |
|                | Cr | 13.3       | 14.4        | 2.3                      | 0.04     |                | Cr | 82         | 97          | 1.3                      | 0.07     |
|                | Ni | 14         | 18          | 1.2                      | 0.10     |                | Ni | 62         | 64          | 1.0                      | 0.01     |
|                | Ge | 0.81       | 0.87        | 3.0                      | 0.03     |                | Ge | 1.0        | 1.3         | 3.0                      | 0.10     |
|                | As | 14         | 18          | 1.2                      | 0.10     |                | As | 62         | 64          | 1.0                      | 0.01     |
| S-3<br>(岩石)    | V  | 9.9        | 11.2        | 1.4                      | 0.05     | S-8<br>(土壤)    | V  | 47.0       | 49          | 1.2                      | 0.02     |
|                | Cr | 51         | 52          | 1.9                      | 0.01     |                | Cr | 23.0       | 24.8        | 1.0                      | 0.03     |
|                | Ni | 2.1        | 2.7         | 1.5                      | 0.11     |                | Ni | 68         | 68          | 1.2                      | 0.00     |
|                | Ge | 0.84       | 0.97        | 3.2                      | 0.11     |                | Ge | 0.7        | 0.7         | 1.5                      | 0.02     |
|                | As | 2.1        | 2.7         | 1.5                      | 0.11     |                | As | 19         | 22          | 2.1                      | 0.06     |
| S-4<br>(水系沉积物) | V  | 123.8      | 131         | 1.2                      | 0.02     | S-9<br>(土壤)    | V  | 40         | 32          | 1.2                      | 0.09     |
|                | Cr | 2.8        | 3.4         | 2.3                      | 0.08     |                | Cr | 12.5       | 14.0        | 1.0                      | 0.05     |
|                | Ni | 41         | 40          | 1.2                      | 0.01     |                | Ni | 14         | 18          | 1.2                      | 0.10     |
|                | Ge | 1.81       | 1.65        | 3.0                      | 0.04     |                | Ge | 5.2        | 5.1         | 0.8                      | 0.01     |
|                | As | 41         | 40          | 1.2                      | 0.01     |                | As | 1.7        | 1.8         | 3.0                      | 0.03     |
| S-5<br>(水系沉积物) | V  | 69         | 71          | 1.1                      | 0.01     | S-10<br>(土壤)   | V  | 76         | 84          | 1.0                      | 0.04     |
|                | Cr | 8.2        | 8.5         | 1.8                      | 0.02     |                | Cr | 15.5       | 17.2        | 0.9                      | 0.05     |
|                | Ni | 23         | 25          | 1.2                      | 0.03     |                | Ni | 2.1        | 2.7         | 1.5                      | 0.11     |
|                | Ge | 0.96       | 1.13        | 3.0                      | 0.07     |                | Ge | 2.3        | 1.8         | 1.2                      | 0.10     |
|                | As | 23         | 25          | 1.2                      | 0.03     |                | As | 38         | 37          | 2.0                      | 0.02     |

## 5 参考文献

- [1] 李冰. 耦合等离子体质谱技术在地质调查中的应用研究[J]. 地质论评, 2006, 52(6):799-803.
- [2] Castro W, Trejos T, Naes B, Almirall J R. Comparison of high-resolution and dynamic reaction cell ICP-MS capabilities for forensic analysis of iron in glass [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 392:663-672.
- [3] 邵坤,何启生,陈开旭,邵鑫,程先忠. 密闭溶样-电感耦合等离子体质谱法测定煅烧高岭土中微量重金属元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1):43-46.
- [4] Lear J, Hare D J, Fryer F, Adlard P A, Finkelstein D I, Doble P A. High-resolution elemental bioimaging of Ca, Mn, Fe, Co, Cu, and Zn employing LA-ICP-MS and hydrogen reaction gas [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(15):6707-6714.
- [5] Colon M, Hidalgo M, Iglesias M. Arsenic determination by ICP-QMS with octopole collision/reaction cell. Overcome of matrix effects under vented and pressurized cell conditions [J]. *Talanta*, 2011, 85(4):1941-1947.
- [6] Gross C T, McIntyre S M, Houk R S. Reduction of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry by flow injection with an unshielded torch [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(12):4898-4905.
- [7] Chen F Y, Jiang S J. Slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of As, Cd, and Hg in cereals [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(15):6564-6569.
- [8] Kadar A, Noel L, Chekri R, Vastel C, Millour S, Guerin T. Optimisation of ICP-MS collision/reaction cell conditions for the determination of elements likely to be interfered (V, Cr, Fe, Co, Ni, As and Se) in foodstuffs [J]. *Talanta*, 2011, 85(5):2605-2613.
- [9] Szydłowska - Czerniak A, Trokowski K, Karlovits G, Szyk E. Spectroscopic determination of metals in palm oils from different stages of the technological process [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(9):2276-2283.
- [10] Dufailly V, Noel L, Guerin T. Optimisation and critical evaluation of a collision cell technology ICP-MS system for the determination of arsenic in foodstuffs of animal origin [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 611(2):134-142.
- [11] 李冰,胡静宇,赵墨田. 碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用进展[J]. 质谱学报, 2010, 31(3):1-11.

# Simultaneous Determination of V, Cr, Ni, Ge and As in Geochemical Samples by ICP-MS Combined with Microwave Digestion Sample Preparation

SHEN Yu, ZHANG Ni, GAO Xiao-hong, LI Hao, MA Yi-fei

(Northwest Geological Research Institute for Nonferrous Metals, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** A microwave digestion method to simultaneously determine V, Cr, Ni, Ge and As in geochemical samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) is proposed. There are two main factors to influence the method accuracy: Cr and Ni released from stainless bomb could contaminate the samples by high pressure digestion and volatile elements, such as Ge and As, lost during pretreatment, and polyatomic molecular ions have mass influence on the determination by ICP-MS. In order to eliminate these two kinds of influences, four kinds of digestion methods were compared, including microwave digestion with nitric acid/aqua regia extraction and high pressure digestion with nitric acid/aqua regia extraction. The method by microwave digestion instead of high pressure digestion avoids the problem of contamination of Cr and Ni and loss of Ge and As with short digestion times. The nitric acid extraction, avoiding the addition of  $\text{Cl}^-$ , has better analysis effect when compared with aqua regia extraction. A helium dilution technique based on the octopole reaction system ICP-MS was applied to decrease the interference of polyatomic molecular ions, such as  $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$  interference on  $^{51}\text{V}$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$  interference on  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  interference on  $^{72}\text{Ge}$  and  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  interference on  $^{75}\text{As}$ . Based on the study of rock, stream sediments and soil national standard material by ICP-MS combined with nitric acid extraction, the results showed that the detection limits of V, Cr, Ni, Ge, and As by the proposed method were  $1.09 \mu\text{g/g}$ ,  $0.19 \mu\text{g/g}$ ,  $0.55 \mu\text{g/g}$ ,  $0.02 \mu\text{g/g}$  and  $0.50 \mu\text{g/g}$ , respectively. The RSDs were less than 4%. The detection limits of V, Cr and Ni by high pressure digestion were  $3.48 \mu\text{g/g}$ ,  $13.09 \mu\text{g/g}$  and  $21.67 \mu\text{g/g}$ , respectively. The proposed method was simple, time-saving (from 48 h to 2 h) and has the capability of simultaneous determination of multielements with low detection limits.

**Key words:** geochemical sample; V; Cr; Ni; Ge; As; microwave digestion; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; polyatomic molecular ion interferences