

徐进力, 邢夏, 唐瑞玲, 等. 动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394-402.
XU Jin-li, XING Xia, TANG Rui-ling, et al. Determination of 14 Trace Elements in Geochemical Samples by ICP-MS Using Kinetic Energy Discrimination Mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 394-402.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201812070131】

动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素

徐进力^{1,2}, 邢夏^{1,2}, 唐瑞玲^{1,2}, 胡梦颖^{1,2}, 张鹏鹏^{1,2}, 白金峰^{1,2*}, 张勤^{1,2}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 应用传统 ICP-MS 法测定勘查地球化学样品中 Ag、Cd 等痕量元素, 基体效应和多原子离子干扰严重, 准确测定的难度较大。本文基于当前 ICP-MS 消除干扰技术, 分析了 ICP-MS 标准模式(STD) 及动能歧视模式(KED) 测定地球化学样品中 Ag、Cd 等 14 种痕量元素的有效性, 通过比较这两种模式的测定效果, 在此基础上确定了各元素的有效测定模式。结果表明: 在 KED 模式下, 基体元素如 Zr、Nb 氧化物的产率降低, 基本上消除了 Zr、Nb 氧化物对痕量元素 Ag、Cd 的多原子离子干扰。KED 模式提高了信噪比, 降低了方法检出限, 如 Ag、Cd 的检出限分别为 0.004 mg/kg、0.005 mg/kg, 其他 12 种元素的检出限也低于多目标地球化学调查 76 种元素分析方案中的检出限。测定痕量元素的准确度显著优于 STD 模式。实验中采用简单的硝酸-氢氟酸-高氯酸消解样品, 残渣用王水复溶, 结合 KED 模式下优选出干扰较小的同位素作为测定同位素, 以 Rh 作为内标校正仪器产生的信号漂移, 将样品溶液稀释至 1000 倍, 基体效应降低至最小。本方法经国家一级标准物质的验证, 测定结果与认定值相符, 可为勘查地球化学提供高质量数据。

关键词: 岩石; 土壤; 水系沉积物; 银; 镉; 酸溶; 电感耦合等离子体质谱法; 动能歧视模式

要点:

(1) 应用 KED-ICP-MS 方法, 降低了基体元素 Zr、Nb 氧化物的产率, 基本上消除了 Zr、Nb 对 Ag、Cd 的氧化物干扰。

(2) KED 模式提高了信噪比, 降低了方法检出限, 如 Ag、Cd 检出限分别为 0.004 mg/kg、0.005 mg/kg。

(3) 样品采用简单的硝酸-氢氟酸-高氯酸消解, 实现了多种元素同时测定。

中图分类号: O657.63; O614.122; O614.242

文献标识码: A

测定勘查地球化学样品中的钴、镍、铜、锌、钼、银、镉、铟、铋、铯、钽、钨、铅、铋 14 种痕量元素的方法较多, X 射线荧光光谱法(XRF)^[1-2]、原子吸收光谱法(AAS)^[3-5]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6-8] 等都可以实现, 但是 XRF、AAS、ICP-OES 共同的特点是方法检出限需要达到 10⁻⁶ 水平, 不适合痕量和超痕量元素钼、银、镉、铟、铋、

铯、钽、钨、铋的测定。同时测定以上 14 个痕量和超痕量元素的方法主要是电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[9-14]。

近年来, ICP-MS 在地质^[15]、冶金^[16]、生物^[17-18]、石油^[19] 等领域已得到广泛应用, 传统 ICP-MS 在分析无机元素时存在大量的质谱干扰, 尤其易形成难以消除的氧化物干扰, 例如 ¹⁶O⁹¹Zr

收稿日期: 2018-12-07; 修回日期: 2019-03-17; 接受日期: 2019-04-09

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(AS2015J12); 中国地质调查局地质调查项目专项资金(DD20190518)

作者简介: 徐进力, 硕士, 高级工程师, 主要从事地球化学样品配套分析方法的研究。E-mail: 80368070@qq.com。

通信作者: 白金峰, 硕士, 教授级高级工程师, 主要从事地球化学样品配套分析方法的研究。E-mail: jinfengbai@sina.com.cn。

对 ^{107}Ag 、 $^{16}\text{O}^{93}\text{Nb}$ 对 ^{109}Ag 、 $^{17}\text{O}^{94}\text{Zr}$ 对 ^{111}Cd 的干扰,测定过程中背景增加,方法检出限也相应变高^[4]。随着质谱技术的发展,结合新的碰撞池技术(CCT)^[20]、动态反应池技术(DRC)^[21]及动能歧视模式(KED)^[18-19],使得该方法具有更高的信背比、更低的检出限^[22-23],是目前公认的强有力的痕量和超痕量无机元素分析技术。王静等^[20]使用 CCT-ICP-MS 法测定海水重金属,有效消除了基体效应及氧化物干扰,使测定 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的检出限降低至 0.04~0.13 $\mu\text{g/L}$;刘金巍等^[21]用 DRC-ICP-MS 技术测定地下水中痕量硒,在不损失大量灵敏度的条件下,消除了 Ar 等形成的多原子离子干扰,实现了对地下水中痕量硒的准确测定。

目前 KED-ICP-MS 也得到了广泛的应用,与传统方法对比,KED 模式通过加入氦气,结合仪器本身固有的低质量数剔除效应,使仪器的氧化物产率更低,且灵敏度损失较少。蒋慧等^[22]采用该方法测定天然饮用泉水中的 As、Cd、Hg 等 18 种痕量和超痕量元素,通过通入氦气的碰撞反应消除多原子离子干扰,使得检测结果更加准确,RSD 为 0.39%~4.97%。本文将 KED-ICP-MS 应用于勘查地球化学样品中无机元素的分析,在选取最优仪器条件下,比较了在标准模式(STD)和 KED 模式下测定 Ag 和 Cd 等超痕量元素的有效性,在此基础上选择了各元素的有效测定模式。同时研究了在 KED 模式下,Zr 和 Nb 作为基体元素对 Ag 和 Cd 产生的干扰影响,为分析勘查地球化学样品中超痕量元素 Ag 和 Cd 及其他元素提供了一种更加有效的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP-Qc 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司),根据实验方法优选出离子计数较高、氧化物干扰较小的测定条件,仪器工作参数为:射频功率 1500W;雾化气流速 1.0L/min;辅助气流速 0.8L/min;冷却气流速 14L/min;氦气流速 4.0L/min;半导体冷却温度 3~5 $^{\circ}\text{C}$;扫描方式:跳峰。

1.2 样品和主要试剂

国家一级地球化学标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

各种元素标准储备液:1000mg/L(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸(优级纯,北京化工厂);去离子水(电阻率 18M $\Omega\cdot\text{cm}$)。

2 结果与讨论

2.1 同位素的选择

ICP-MS 主要干扰来源是质谱干扰^[24-26],对待测元素要选择干扰较少的同位素作为测定同位素,以保证分析数据的准确性。选择的依据是该同位素丰度较大、干扰较少。KED 模式下也存在氧化物的干扰,但是干扰的水平被大大降低。例如 Zr 和 Nb 的氧化物对 Ag 和 Cd 干扰;同质异位素 ^{96}Zr 对 ^{96}Mo 、 ^{115}Sn 对 ^{115}In 、 ^{113}Cd 对 ^{113}In 的干扰,但是同质异位素的干扰基本不受到 KED 模式的影响,若干扰较大只能采用数学校正的方法扣除干扰,或者选择受到干扰较少的其他同位素测定。根据干扰实验结果(表 1),再结合仪器的默认值,优选出的测定同位素为: ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{95}Mo 、 ^{107}Ag 、 ^{111}Cd 、 ^{115}In 、 ^{121}Sb 、 ^{133}Cs 、 ^{181}Ta 、 ^{182}W 、 ^{207}Pb 、 ^{209}Bi 。

表 1 干扰元素的实验结果

Table 1 Results of interference elements

干扰元素	标准溶液浓度 (mg/L)	测定元素	质量数	干扰系数
Sn	50	Cd	114	0.023
	50	In	115	0.012
Zr	50	Mo	96	0.081
	50	Ag	107	0.001
	50	Ag	109	0.0001
	50	Cd	111	0.0001
Nb	50	Ag	109	0.0020
Cd	1	In	113	1.083

2.2 测定模式的选择

2.2.1 准确度

iCAP-Qc 型电感耦合等离子体质谱仪具有多种测定模式,其中较为常用的有两种^[23]:STD 模式和 KED 模式,STD 模式的灵敏度远高于传统的质谱仪,也高于 KED 模式下的灵敏度。

采用 STD 模式虽然具有较高的灵敏度,但是在测定易受到氧化物干扰的超痕量元素 Ag、Cd 时,由于 Zr 和 Nb 产生的大量氧化物严重影响测定结果的准确度。表 2 列出了分别在 STD 和 KED 模式下直接测定 Ag 和 Cd 的结果,表明 KED 模式下测定超痕量元素 Ag 和 Cd 具有更高的准确度。

2.2.2 信背比

STD 模式和 KED 模式下痕量元素的信背比也有较大差异。实验分别测定 0.1mg/L 各元素的混合标准溶液和空白标准溶液,计算各元素的信背比,

结果表明在 KED 模式下元素 Co、Ag、Cd、In、Cs、Bi 的信背比远高于 STD 模式。结合测定结果的准确度和信背比,优选采用 KED 模式测定勘查地球化学样品中 Ag 和 Cd 等 14 种痕量元素。

表2 STD 和 KED 模式测定结果的对比

Table 2 Comparison of the analytical results of Ag and Cd in STD and KED modes

标准物质 编号	Ag				
	认定值 (mg/kg)	STD 测定值 (mg/kg)	相对误差 (%)	KED 测定值 (mg/kg)	相对误差 (%)
GBW07103	0.033	0.15	355	0.034	3.0
GBW07408	0.06	0.19	217	0.07	16.7
GBW07358	0.14	0.23	64	0.14	0
标准物质 编号	Cd				
	认定值 (mg/kg)	STD 测定值 (mg/kg)	相对误差 (%)	KED 测定值 (mg/kg)	相对误差 (%)
GBW07103	0.029	0.07	141	0.037	27.6
GBW07408	0.13	0.18	38	0.15	15.4
GBW07358	0.34	0.33	-3.0	0.39	14.7

2.3 干扰元素的研究

如前所述,传统 ICP-MS 测定超痕量元素 Ag 和 Cd 有一定的难度,主要是受到强烈的氧化物干扰^[27-29],测定结果往往需要采用数学法校正,容易造成较大的分析误差。采用新型质谱仪如 iCAP Qc 型 ICP-MS,在 KED 模式测定痕量元素 Ag 和 Cd 能够取得理想的结果,即使在 KED 模式下,只能降低氧化物的产率,不能彻底消除氧化物的产生,因为溶液中基体元素 Zr、Nb、O 始终存在,在高温等离子体下容易形成氧化物。

以下主要讨论在 KED 模式下 Zr 和 Nb 所产生的氧化物对 Ag 和 Cd 产生干扰达到的具体水平,由于 KED 模式对同质异位素干扰不产生影响,因此本文不讨论 In 受到 Cd、Sn 的同质异位素干扰。实验研究了 KED 模式下测定 Ag 和 Cd 的具体干扰情况,实验结果见图 1。结果表明:在 KED 模式下,Zr 对¹⁰⁷Ag 和¹¹¹Cd 存在微弱干扰,对¹⁰⁹Ag 和¹¹⁴Cd 基本不存在干扰。当以 0.50mg/L 的 Zr 标准溶液为基体时,配制 Ag 和 Cd 的标准系列(0.1、0.2、0.5、1.0 μ g/L),与单一 Ag 和 Cd 的标准系列进行对比,两条标准曲线基本吻合,说明在 KED 模式下 Zr 对 Ag、Cd 产生的干扰基本可以忽略不计。Nb 对¹⁰⁹Ag

也存在干扰,但对¹⁰⁷Ag、¹¹¹Cd、¹¹⁴Cd 基本不存在干扰。当以 0.2mg/L 的 Nb 标准溶液为基体时,配制 Ag 和 Cd 的标准系列(0.1、0.2、0.5、1.0 μ g/L),与单一 Ag 标准系列进行对比,¹⁰⁹Ag 两条标准曲线不吻合,说明在 KED 模式下 Nb 对¹⁰⁹Ag 产生较大干扰,因此不选择¹⁰⁹Ag 作为测定同位素。

2.4 稀释倍数的影响

实验选择硝酸-氢氟酸-高氯酸作为样品消解体系^[30-33],采用王水复溶,虽然大量的 Si 会以氟化物的形式逸失,不会进入溶液,但由于溶液中 Al、Fe、K、Ca、Na、Mg 等大量基体元素仍然存在,溶液中的可溶性固体总量值(TDS)还较高,基体效应明显,对测定结果有较大影响。

实验中选择 GBW07103(岩石)、GBW07454(土壤)、GBW07366(水系沉积物)三个不同基体的标准物质,各个样品按照样品消解方法制备成样品溶液,然后再次稀释 250、500、1000 和 2000 倍,分别测定。为了便于对比各不同稀释倍数时各元素离子计数的变化,将稀释 250、500、1000 倍所测定各元素的离子计数分别计算为稀释 2000 倍时所对应的离子计数值,此时以稀释 2000 倍的离子计数为基准(定义为 1),将各稀释倍数对应的离子计数与稀释 2000 倍的离子计数进行归一化处理。结果表明,以 Rh 为内标元素^[34],稀释倍数从 250 倍增加到 2000 倍,待测元素的相对离子计数呈现增大的趋势,稀释倍数达到 1000 倍时,相对离子计数基本上与稀释 2000 倍时的离子计数持平,基体效应相对于稀释 250 倍和 500 倍时显著减少。因此,溶液稀释倍数选择为 1000 倍,既降低了样品的基体效应,又确保测定结果的准确度高。

2.5 方法质量参数

2.5.1 方法检出限

按照样品分析步骤制备样品空白 12 份,在最佳仪器条件下进行测定,分别计算各元素测定结果的标准偏差,以 3 倍标准偏差计算相应元素的检出限,各元素的检出限见表 3。多目标地球化学调查 76 种元素分析方案^[35]对各元素方法检出限要求为:Co、Ni、Cu(1.0mg/kg),Zn(5.0mg/kg),Mo(0.2mg/kg),Ag、Cd(0.02mg/kg),In(0.01mg/kg),Sb(0.05mg/kg),Cs(0.5mg/kg),Ta(0.2mg/kg),W(0.3mg/kg),Pb(2.0mg/kg),Bi(0.05mg/kg)。对比发现本方法的方法检出限低于 76 种元素要求的方法检出限,大大提高了痕量元素的检测能力。

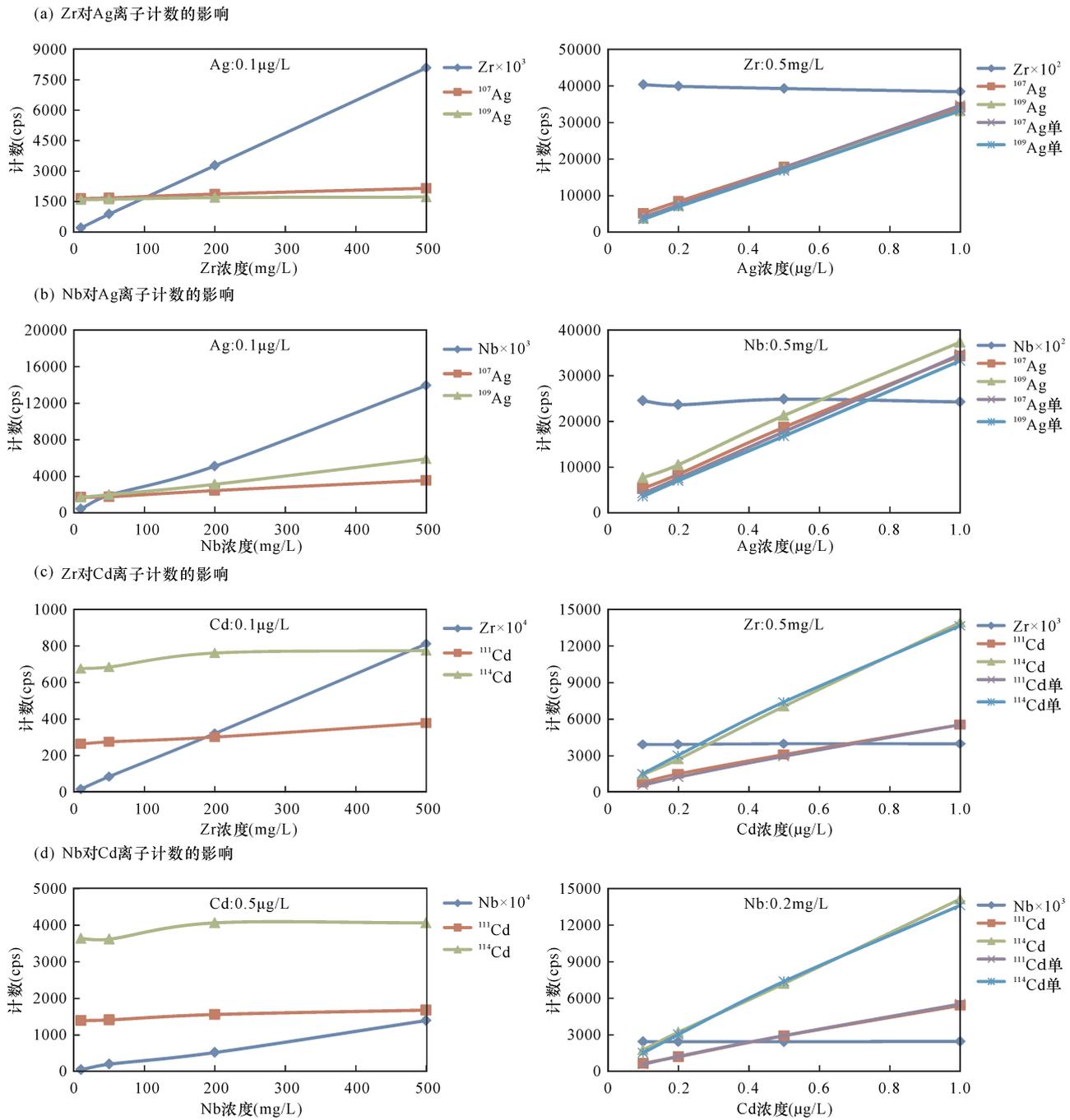


图1 Ag/Cd与Zr/Nb的干扰关系

Fig. 1 Interference relationship between Ag/Cd and Zr/Nb

表3 方法检出限

Table 3 Detection limit of the method

元素	方法检出限 (mg/kg)	元素	方法检出限 (mg/kg)
Co	0.006	In	0.002
Ni	0.12	Sb	0.017
Cu	0.14	Cs	0.006
Zn	0.6	Ta	0.005
Mo	0.023	W	0.02
Ag	0.004	Pb	0.27
Cd	0.005	Bi	0.024

2.5.2 方法精密度和准确度

选择地球化学标准物质岩石、土壤、水系沉积物各2个,按照制定的样品分析方法对每个标准物质平行分析12次,计算每一个标准物质12次平行测定的相对标准偏差(RSD)和相对误差,表4结果显示测定各元素的RSD均小于18%,测定结果的相对误差均小于21%。测定结果的精密度的元素主要是样品GBW07103中超痕量元素Ag、Cd、In,

表4 方法精密度和准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of the method

元素	GBW07103(岩石)				GBW07104(岩石)				GBW07402(土壤)			
	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)
Co	3.4	3	3.4	-13.0	13.2	13.2	3.3	-0.1	8.7	8.0	3.8	-7.5
Ni	2.3	1.9	10.3	-16.0	17	16.8	3.7	-1.4	19.4	18.8	3.7	-3.2
Cu	3.2	2.6	3.8	-20.0	55	56.3	5.5	2.4	16.3	15.3	3.6	-6.3
Zn	28	28	5.2	-0.03	71	72.6	2.9	2.3	42	41	3.6	-1.7
Mo	3.5	3.6	5.1	2.5	0.54	0.62	6.5	14.0	0.98	0.98	4.9	-0.01
Ag	0.033	0.028	15.0	-15.0	0.071	0.076	6.9	7.0	0.054	0.054	7.6	0.9
Cd	0.029	0.033	18.0	14.0	0.061	0.072	7.8	18.0	0.071	0.077	5.3	7.9
In	0.02	0.019	13.0	-5.0	0.037	0.031	9.0	-16.0	0.09	0.092	5.9	2.1
Sb	0.21	0.23	9.5	8.3	0.12	0.1	14.6	0.3	1.3	1.3	5.9	2.3
Cs	38.4	40.1	3.7	4.4	2.3	1.9	3.2	-16.0	4.9	4.7	4.0	-3.6
Ta	7.2	9.2	4.5	28.0	0.4	0.48	11.8	21.0	0.78	0.68	11.0	-13.0
W	8.4	9.3	3.7	11.0	0.45	0.53	8.6	17.0	1.08	1.15	11.0	6.3
Pb	31	33	3.6	5.1	11.3	10.2	3.5	-10.0	20	19	3.7	-3.3
Bi	0.53	0.54	5.9	1.4	0.081	0.1	10.2	-15.0	0.38	0.37	3.5	-3.8

元素	GBW07408(土壤)				GBW07358(水系沉积物)				GBW07366(水系沉积物)			
	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)	认定值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差 (%)
Co	12.7	12.4	2.7	-2.3	10.2	9.5	5.2	-6.5	14.4	14.2	4.5	-1.7
Ni	31.5	31.1	2.4	-1.4	18.6	18.1	11.0	-2.9	29	29	8.0	-1.0
Cu	24.3	23.4	2.0	-3.8	132	126	5.3	-4.4	483	487	4.1	0.7
Zn	68	68	1.9	-0.6	208	205	5.5	-1.3	874	875	4.2	0.1
Mo	1.16	1.18	2.4	2.1	0.93	0.86	7.2	-7.0	1.56	1.49	6.2	-4.4
Ag	0.06	0.063	7.2	5.3	0.14	0.14	6.2	-2.6	2.1	2.05	5.8	-2.2
Cd	0.13	0.14	7.7	6.9	0.34	0.32	7.3	-5.4	4.8	4.53	4.2	-5.7
In	0.044	0.052	7.8	18.0	0.14	0.14	6.1	0.9	0.37	0.37	6.0	0
Sb	1	1.2	4.3	20.0	1.18	1.17	6.4	-0.8	25	23.0	4.1	-9.0
Cs	7.5	7.7	2.3	3.3	5.8	5.6	4.9	-3.6	10.3	10.3	4.1	0
Ta	1.05	1.14	8.7	8.2	0.65	0.58	17.0	-10.0	1.23	1.17	9.2	-4.8
W	1.7	1.8	2.9	7.9	2	1.9	5.6	-4.8	15.5	13.7	6.3	-11.9
Pb	21	19	2.3	-9.0	210	203	5.0	-3.3	127	128	4.0	0.4
Bi	0.3	0.3	2.7	-0.3	0.51	0.49	5.9	-3.8	13.1	13.0	4.3	-0.6

其RSD分别为15%、18%、13%。蒋慧等^[22]采用KED-ICP-MS测定天然饮用水水中的As、Cd、Hg等18种痕量和超痕量元素的测定结果RSD均小于5%，分析精密度的差异，究其原因为本研究的勘查地球化学样品中Ag、Cd、In含量分别为0.028mg/kg、0.033mg/kg、0.019mg/kg，此含量接近于仪器的检测下限，造成了测定结果的精密度较差；另一方面，相对于天然饮用水样品，勘查地球化学样品基体更为复杂，测定过程中受到的质谱干扰和非质谱干扰较多，样品中易受干扰的超痕量元素的分析结果精密度一般表现较差。

3 结论

研究表明相对于STD模式，在KED模式下分别以Zr、Nb为基体元素，配制Ag、Cd标准系列，测定结果显示Ag、Cd基本不受Zr、Nb产生的氧化物影响，与纯Ag、Cd标准系列高度吻合，实现了高精度、高准确度测定勘查地球化学样品中Ag和Cd以及其他12种痕量元素。本方法以Rh为内标，样品稀释倍数为1000时，很好地校正了样品基体效应和仪器所产生的信号漂移。本方法经过国家一级标准物质的验证，测定结果与认定值吻合，能够为勘查地球化学提供高质量的数据。

有必要指出的是,在 KED 模式下调谐仪器参数时,须控制氧化物干扰系数低于 2%,才能保证测定 Ag 和 Cd 过程中受到最小的氧化物干扰,不需要采用数学校正法对测定结果进行氧化物干扰校正,使得测定结果更加准确可靠。

4 参考文献

- [1] 王建其,柳小明. X 射线荧光光谱法分析不同类型岩石中 10 种主量元素的测试能力验证[J]. 岩矿测试, 2016,35(2):145-151.
Wang J Q, Liu X M. Proficiency testing of the XRF method for measuring 10 major elements in different rock types[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(2): 145-151.
- [2] 李小莉,安树清,徐铁民,等. 超细粉末压片制样 X 射线荧光光谱测定碳酸岩样品中多种元素及 CO₂[J]. 光谱学与光谱分析, 2015,35(6):1741-1745.
Li X L, An S Q, Xu T M, et al. Ultra-fine pressed powder pellet sample preparation XRF determination of multi-elements and carbon dioxide in carbonate[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 1741-1745.
- [3] 戴尽璇,黄赛杰,徐立高. 微波消解-原子吸收分光光度法测定海洋沉积物中的铜、锌、铅、镉、铬[J]. 化工时刊, 2017,31(9):20-25.
Dai J X, Huang S J, Xu L G. Determination of copper, zinc, chrome, chromium and cadmium in marine sediment by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry with microwave digestion[J]. Chemical Industry Times, 2017,31(9):20-25.
- [4] 卢兵,杜少文,盛红宇,等. AAS、ICP-AES、ICP-MS 及 XRF 测定地质样品中铜铅锌锰的对比研究[J]. 黄金, 2014,35(9):78-81.
Lu B, Du S W, Sheng H Y, et al. Contrast research on determination of Cu, Pb, Zn, Mn by AAS, ICP-AES, ICP-MS and XRF in geological samples[J]. Gold, 2014,35(9):78-81.
- [5] 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.
- [6] 何恬叶,张颖红,胡子文. 微波消解 ICP-OES 法测定土壤样品中 22 种元素[J]. 分析实验室, 2018,37(1):84-87.
He T Y, Zhang Y H, Hu Z W. Determination of 22 elements in soil by ICP-OES with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(1):84-87.
- [7] 齐铁铭,金丽. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定城市污泥中的磷、钾、铬、铜、铅、锌、镍[J]. 湖南有色金属, 2017,33(4):68-72.
Qi T M, Jin L. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for the determination of P, K, Cr and other elements in sludge [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2017,33(4):68-72.
- [8] Khorge C R, Patwardhan A A. Separation and determination of REEs and Y in columbite-tantalite mineral by ICP-OES: A rapid approach [J]. Atomic Spectroscopy, 2018,39(2):75-80.
- [9] Barros J A V A, Alex V, Schiavo D, et al. Determination of ultra-trace levels of Mo in plants by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) [J]. Microchemical Journal, 2017,133:567-571.
- [10] Yang B, Duan F M, Ding J L, et al. Determination of heavy metals in tobacco by ICP-MS and analysis of uncertainty [J]. Asian Agricultural Research, 2016, 8(10):51-54.
- [11] 赵志南,严冬,何群华,等. ICP-MS 测定《全国土壤污染状况详查》项目中 14 种元素[J]. 环境化学, 2017,36(2):448-452.
Zhao Z N, Yan D, He Q H, et al. Determination of 14 elements in China Soil Pollution Survey by ICP-MS [J]. Environmental Chemistry, 2017,36(2):448-452.
- [12] Ahmed M, Chin Y H, Guo X X, et al. Microwave assisted digestion followed by ICP-MS for determination of trace metals in atmospheric and lake ecosystem [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017,55:1-10.
- [13] Satyanarayanan M, Balaran V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018,39(1):1-15.
- [14] Chen S Z, Zhu S P, Lu D B. Dispersive micro-solid phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for speciation of antimony in environmental water samples by electrothermal vaporization ICP-MS [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(2):55-61.
- [15] 王佳翰,冯俊,王达成,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钼镉钨铀锡[J]. 冶金分析, 2017,37(6):20-25.
Wang J H, Feng J, Wang D C, et al. Determination of molybdenum, cadmium, tungsten, uranium and tin in geochemical samples by inductively coupled plasma mass

- spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(6): 20-25.
- [16] 靳兰兰, 王秀季, 李会来, 等. 电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 1-14.
Jin L L, Wang X J, Li H L, et al. Orogress in inductively coupled plasma mass spectrometry technology and its application in metallurgical analysis [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7): 1-14.
- [17] 马晓凤, 陆源. 碰撞/反应池 ICP-MS 法研究葛根茶中元素[J]. *广州化工*, 2016, 44(15): 126-128.
Ma X F, Lu Y. Study on collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of Pueraria Lobata root tea [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(15): 126-128.
- [18] 乔军, 佟克兴, 李安. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定葡萄酒中的铜、镉、铅[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(4): 33-36.
Qiao J, Tong K X, Li A. Determination of copper, cadmium, lead in wine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(4): 33-36.
- [19] 宋阳, 李现忠, 黄文氢, 等. ICP-MS 技术在石油化工中的应用[J]. *石油化工*, 2016, 45(10): 1279-1287.
Song Y, Li X Z, Huang W Q, et al. Application of ICP-MS in petrochemical industry [J]. *Petrochemical Technology*, 2016, 45(10): 1279-1287.
- [20] 王静, 王鑫, 耿哲, 等. 碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定海水重金属[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(4): 2139-2143.
Wang J, Wang X, Geng Z, et al. Determination of heavy metal in marine waters by collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(4): 2139-2143.
- [21] 刘金巍, 刘雪松, 边超, 等. 甲烷动态反应电感耦合等离子体质谱法测定地下水中痕量硒[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 85-91.
Liu J W, Liu X S, Bian C, et al. Determination of trace selenium in groundwater by DRC-ICP-MS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 85-91.
- [22] 蒋慧, 雷宁生, 黎林, 等. KED-ICP-MS 测定天然饮用泉水中的 18 种元素含量[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(16): 151-154.
Jiang H, Lei N S, Li L, et al. Determination of 18 elements in drinking spring water by inductively coupled plasma-mass spectrometry with collision cell technology [J]. *Food Research and Development*, 2016, 37(16): 151-154.
- [23] 辛晓东, 胡芳, 孙莉, 等. 基于碰撞池技术的电感耦合等离子体质谱法同时测定水中 10 种金属元素[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(6): 35-38.
Xin X D, Hu F, Sun L, et al. Determination of 10 kinds of metal elements in water by inductively coupled plasma-mass spectrometry based on kinetic energy discrimination [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2015, 24(6): 35-38.
- [24] 贾双珠, 李长安, 解田, 等. ICP-MS 分析应用进展[J]. *分析实验室*, 2016, 35(6): 731-735.
Jia S Z, Li C A, Xie T, et al. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in material analysis [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2016, 35(6): 731-735.
- [25] 郭冬发, 李金英, 李伯平, 等. 电感耦合等离子体质谱分析方法的重要进展(2015—2016) [J]. *质谱学报*, 2017, 38(5): 599-610.
Guo D F, Li J Y, Li B P, et al. Major advances in inductively coupled plasma mass spectrometry (2015—2016) [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry*, 2017, 38(5): 599-610.
- [26] 赵志南, 陈观宇, 杨仁康. 土壤样品快速消解与 ICP-MS 测定条件的优化[J]. *环境化学*, 2017, 36(6): 1428-1431.
Zhao Z N, Chen G Y, Yang R K. The optimization of soil digestion and ICP-MS testing conditions [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(6): 1428-1431.
- [27] 韩建华, 孙传强, 汪曦, 等. 电感耦合等离子体质谱中碰撞反应池的模拟探讨[J]. *冶金分析*, 2014, 34(9): 1-7.
Han J H, Sun C Q, Wang Y, et al. Discussion on the simulation of collision reaction cell in inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(9): 1-7.
- [28] 李自强, 李小英, 钟琦, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤重金属普查样品中铬铜镉铅的关键环节研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(1): 37-41.
Li Z Q, Li X Y, Zhong Q, et al. Determination of Cr, Cu, Cd and Pb in soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry for an investigation of heavy metal pollution [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(1): 37-41.
- [29] 王岚, 杨丽芳, 谭早, 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 Cd in environmental geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with membrane

- desolvation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6):574-580.
- [30] 成学海,夏传波,郑建业,等. 封闭压力酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定电气石中 29 种元素[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(3):231-238.
- Cheng X H, Xia C B, Zheng J Y, et al. Simultaneous determination of 29 trace elements in tourmaline by inductively coupled plasma mass spectrometry with sealed press acid decomposition [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(3):231-238.
- [31] 林伟龙,王正海,王娟,等. 电感耦合等离子体质谱测定灌木枝叶中微量元素的样品预处理方法研究[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4):430-435.
- Lin W L, Wang Z H, Wang J, et al. Sample pretreatment methods for determination of trace elements in plant by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4):430-435.
- [32] 鲁照玲,胡红云,姚洪. 土壤中重金属元素电感耦合等离子体质谱定量分析方法的研究[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2):241-246.
- Lu Z L, Hu H Y, Yao H. Study on quantitative analysis method for several heavy metals in soil samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2):241-246.
- [33] 王云凤,王江鱼. 四种酸体系溶样法对电感耦合等离子体质谱法测定水系沉积物中 16 种金属元素的影响[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7):63-68.
- Wang Y F, Wang J Y. Influence of four sample solution method with acid system on determination of sixteen elements in stream sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7):63-68.
- [34] 何海洋,董学林,于晓琪,等. 内标校正-电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中的磷[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(2):117-123.
- He H Y, Dong X L, Yu X Q, et al. Determination of phosphorus in phosphate ore by inductively coupled plasma optical emission spectrometry utilizing an internal standard correction method [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(2):117-123.
- [35] 程志中,谢学锦. 中国西南地区 76 种元素地球化学填图[J]. *物探化探计算技术*, 2007, 29(增刊):174-179.
- Cheng Z Z, Xie X J. Geochemical mapping for 76 elements in Southwest China[J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2007, 29(Supplement):174-179.

Determination of 14 Trace Elements in Geochemical Samples by ICP – MS Using Kinetic Energy Discrimination Mode

XU Jin – li^{1,2}, XIING Xia^{1,2}, TANG Rui – ling^{1,2}, HU Meng – ying^{1,2}, ZHANG Peng – peng^{1,2},
BAI Jin – feng^{1,2}, ZHANG Qin^{1,2}

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

2. International Centre on Global – Scale Geochemistry, United Nations Educational – Scientific and Cultural Organization, Langfang 065000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The productivity of matrix elements such as Zr and Nb oxides was reduced, and the interference of oxides on Ag and Cd was minimized under the kinetic energy discrimination mode (KED) by ICP – MS.
- (2) The KED mode improved the signal – to – noise ratio and reduced the detection limits of this method.
- (3) The samples were decomposed by simple HNO₃ – HF – HClO₄ digestion system and simultaneous determination of various elements was realized.

ABSTRACT

BACKGROUND: Traditional inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) determination of trace elements such as Ag and Cd in geochemical samples is seriously affected by the matrix effect and multiple polyatomic ions, making it difficult to measure these elements accurately.

OBJECTIVES: To compare the results of ICP – MS standard mode (STD) and kinetic energy discrimination mode (KED), and determine the valid determination modes of each element.

METHODS: The samples were digested by HNO₃ – HF – HClO₄, and the residue was dissolved in aqua regia. Under the KED mode, the isotopes with less interference were selected as the determination isotopes. Rh was used as the internal standard element to correct the signal drift, and the sample solution was diluted by 1000. Under these conditions, the matrix effect was minimized.

RESULTS: The productivity of matrix elements such as Zr and Nb oxides was reduced, and the interference of oxides on Ag and Cd was minimized under the KED mode. The KED mode improved the signal – to – noise ratio and reduced the detection limits of this method with Ag and Cd, detection limits of 0.004mg/kg and 0.005mg/kg, respectively. The detection limits of the other 12 elements were also lower than those of 76 element analysis schemes in a multi – objective geochemical survey. The accuracy of determination of trace elements was significantly better than that of the STD mode.

CONCLUSIONS: The method has been verified by the first – class national reference material and the analytical results are in good agreement with the certified values. The method provides high – quality data for exploration geochemistry.

KEY WORDS: rock; soil; sediment; Ag; Cd; acid dissolution; inductively coupled plasma – mass spectrometry; kinetic energy discrimination