

文章编号: 0254 - 5357(2010)03 - 0255 - 04

## 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中 分散元素铬镓铟碲铊

李国榕<sup>1</sup>, 王亚平<sup>2\*</sup>, 孙元方<sup>3</sup>, 董天姿<sup>3</sup>, 王海鹰<sup>3</sup>

(1. 内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 内蒙古矿产实验研究所, 呼和浩特 010031)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体质谱技术, 研究了地质样品中分散元素铬、镓、铟、碲、铊含量的质谱分析方法。研究确定了最佳测定酸度、干扰元素的校正方法, 结果令人满意。方法检出限为 0.0013 ~ 0.063  $\mu\text{g/g}$ , 精密度 (RSD,  $n=11$ ) 为 2.00% ~ 4.87%, 优于其他方法, 具有较好的灵敏度。方法快速、简便, 结果准确, 可用于地质样品中分散元素铬、镓、铟、碲、铊含量的分析, 适用于批量样品的快速测定。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 地质样品; 分散元素

中图分类号: O657.63; P585; S151.93; P618.7

文献标识码: A

## Determination of Cr, Ga, In, Te and Tl in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

LI Guo-rong<sup>1</sup>, WANG Ya-ping<sup>2\*</sup>, SUN Yuan-fang<sup>3</sup>, DONG Tian-zi<sup>3</sup>, WANG Hai-ying<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. Institute of Inner Mongolia Mineral Experiment, Hohhot 010031, China)

**Abstract:** A method for the determination of Cr, Ga, In, Te and Tl in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was developed. The sample dissolution conditions and instrument measurement parameters were optimized through experiments. The detection limits of the method for these elements were in the range of 0.0013 ~ 0.063  $\mu\text{g/g}$  with the precision of 2.00% ~ 4.87% RSD ( $n=11$ ). The method provides the advantages of high sensitivity and accuracy, simple operation, high efficiency and is suitable for the routine analysis of scattered elements of Cr, Ga, In, Te and Tl in geological samples.

**Key words:** inductively coupled plasma-mass spectrometry; geological samples; scattered element

近年来,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的应用日益广泛,涉及地质、冶金、环境等多个领域,并以其快速多元素同时测定、线性动态范围宽、精密度高、准确度好、检出限低等优点备受分析者的关注<sup>[1-6]</sup>。分散元素在自然界中主要以分散状态存在于有关的金属矿物中,如闪锌矿一般都富含

Cd、Ga、In等,黄铜矿和硫砷铜矿经常富含Te、Tl等元素,其信息在岩石成因和地球化学等地质环境中具有重要意义<sup>[7-8]</sup>。简便、快速、准确测定岩石及土壤样品中的Cd、Ga、In、Te、Tl也是地质实验测试工作要解决的重要内容之一。

目前检测Cd一般采用四酸溶样-石墨炉原子

收稿日期: 2010-03-22; 修订日期: 2010-04-01

作者简介: 李国榕(1987-),女,内蒙古呼和浩特市人,在读硕士研究生,化学专业。E-mail: 779230678@qq.com。

通讯作者: 王亚平(1956-),男,山西定襄人,研究员,从事环境地球化学研究和分析测试工作。

E-mail: wangyaping@cags.net.cn。

吸收光谱法分别测定<sup>[9]</sup>,这种方法为单元素测定,效率较低。文献[10]采用王水溶样-ICP-MS法同时测定Cd、In。本文采用氢氟酸-硝酸-高氯酸溶样,ICP-MS法同时测定地质样品中Cd、Ga、In、Te、Tl等5个元素含量。该方法简便、可靠,优于传统原子荧光光谱、原子吸收光谱等分析方法,大大提高了分析效率,实现了样品的大批量测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

X-series 2型等离子体质谱仪(美国热电公司),配有自动进样器、雾化器、石英雾化室、半导体控温、石英炬管、中心通道、镍采样锥和镍截取锥等。ICP-MS仪器的工作参数为仪器经优化给出,满足仪器安装标准要求的灵敏度背景氧化物双电荷稳定性等各项指标,具体参数见表1。

待测元素选择为<sup>111</sup>Cd、<sup>71</sup>Ga、<sup>115</sup>In、<sup>125</sup>Te、<sup>205</sup>Tl,相关数据见表2。

表1 等离子体质谱仪工作条件

Table 1 Operating conditions of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
ICP功率	1350 W	进样冲洗时间	15 s
冷却气流量	15 L/min	进样流速	100 r/min
辅助气流量	1.0 L/min	跳峰	3点/质量
雾化器流量	0.8~0.95 L/min	停留时间	10 ms/点
取样锥孔径	1.2 mm	扫描次数	50次
截取锥孔径	1.0 mm	测量时间	10 s

表2 选用的同位素及测定模式

Table 2 Selected measurement isotopes and measurement models

测定元素	优选的 $m/z$	丰度灵敏度/%	测定模式
Cd	111	12.86	脉冲
Ga	71	60.20	脉冲
In	115	95.84	脉冲
Te	125	6.99	脉冲
Tl	205	70.50	脉冲
Rh(内标元素)	103	100	脉冲

### 1.2 主要试剂

使用确认为优级纯的试剂和去离子水。在空白试验中,若已检测到所用优级纯试剂中含有大于以上元素方法检出限的含量,并确认已经影响试料中以上元素低量的测定,应净化试剂。

HCl、HNO<sub>3</sub>、HF、HClO<sub>4</sub>、 $\varphi = 3\%$ (体积分数,下同)的HNO<sub>3</sub>、王水。

调谐液为10 ng/mL:含<sup>7</sup>Li、<sup>59</sup>Co、<sup>115</sup>In、<sup>238</sup>U。

内标液为 $\rho(^{103}\text{Rh}) = 10 \text{ ng/mL}$ 。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 样品前处理

称取粒径小于0.097 mm的样品0.2500 g(精确至0.0002 g)于50 mL聚四氟乙烯烧杯中,用几滴水润湿,加入5 mL HNO<sub>3</sub>、10 mL HF、2 mL HClO<sub>4</sub>,将聚四氟乙烯烧杯置于200℃电热板上蒸发至HClO<sub>4</sub>冒烟约3 min,取下冷却;再依次加入5 mL HNO<sub>3</sub>、10 mL HF及2 mL HClO<sub>4</sub>,于电热板上加热10 min后关闭电源,放置过夜后,再次加热至HClO<sub>4</sub>烟冒尽。趁热加入8 mL王水,在电热板上加热至溶液体积剩余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25.0 mL带刻度、具塞的聚乙烯试管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,澄清。移取清液1.00 mL于聚乙烯试管中,用3%的HNO<sub>3</sub>稀释至10.0 mL,摇匀,备上机测定。随同样品分析全过程做双份空白试验。

### 1.3.2 样品测定

用已配制好的10 ng/mL含<sup>7</sup>Li、<sup>59</sup>Co、<sup>115</sup>In、<sup>238</sup>U的调谐液按表1的仪器工作条件及测定模式,进行仪器的最佳化调试,保证仪器有最佳的灵敏度、强度值和稳定性。选定一个合适的地球化学国家一级标准物质GBW 07309(水系沉积物),按照样品前处理步骤,制备成相应的溶液。同时制备一份样品空白溶液,进行被测元素的测量,由计算机系统及专用软件自动计算和存储所有数据,并由计算机绘制标准曲线。

采用的定量校正方法为内标校正方法。选用 $\rho(^{103}\text{Rh}) = 10 \text{ ng/mL}$ 的Rh溶液为测定的内标溶液。内标溶液由内标溶液专用的蠕动泵管,处理后的样品由蠕动泵带入一个三通管阀,把内标溶液和样品溶液合并混合均匀,一并泵入雾化系统后进入等离子体炬焰中,样品在等离子体中离子化,然后进入采样锥、截取锥、离子光学透镜和质量分析器,再由检测器将质量分析器分开的不同 $m/z$ 的离子流接收,转换成电信号经放大、处理给出分析结果,最后由计算机输出结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸度的选择和条件优化

#### 2.1.1 硝酸浓度对测定稳定性的影响

酸度过小,个别元素会吸附,影响数据的精密程度;酸度过大,虽对有些元素(如Tl和Cd)较好,但会腐蚀仪器,特别是对锥体的损害较大,影响仪器的使用寿命。图1测定结果显示:①随着HNO<sub>3</sub>酸

度的增加,Ga、In、Te 的稳定性好,而 Cd 和 Tl 稳定性差;② 当 HNO<sub>3</sub> 酸度大于 3% 时,Cd 和 Tl 趋于稳定。因此最适酸度为 3% 的 HNO<sub>3</sub>。

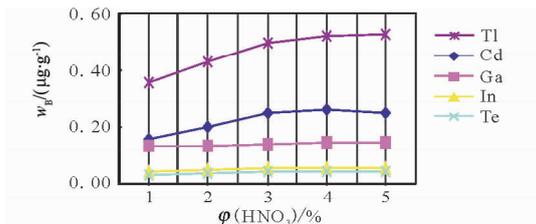


图 1 硝酸浓度对测定稳定性的影响

Fig. 1 Effect of of HNO<sub>3</sub> concentration on the stability of element determination

### 2.1.2 王水浓度对测定稳定性的影响

王水浓度低,提取不完全;浓度过高,不利于上机测定。选用不同浓度的王水提取测定。从图 2 结果可见,王水的浓度选用 10% 时,各元素准确度较高。

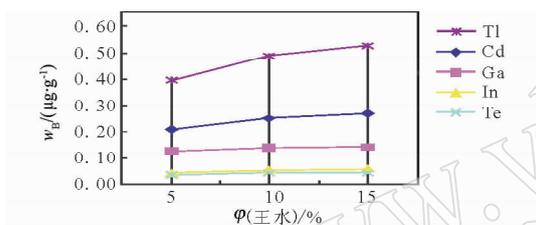


图 2 王水浓度对测定稳定性的影响

Fig. 2 Effect of aqua regia concentration on the stability of element determination

## 2.2 共存离子干扰对方法精密度的影响

### 2.2.1 基体元素的干扰

由于岩石、土壤样品基体复杂,常量元素含量跨度大,可能会对测定方法产生较大影响,为此选用国家一级标准物质 GBW 07309、GBW 07105、GBW 07406 平行测定 7 次,计算相对标准偏差 (RSD),表 3 数据表明,本法测定值与标准值吻合,RSD < 5%,样品中基体元素基本不影响测定。

表 3 基体元素干扰试验<sup>①</sup>

Table 3 Matrix interference test

元素	GBW 07309			GBW 07105			GBW 07406		
	标准值	$\bar{w}_B$	RSD/%	标准值	$\bar{w}_B$	RSD/%	标准值	$\bar{w}_B$	RSD/%
Cd	0.26	0.25	4.17	0.067	0.067	3.37	0.13	0.13	5.50
Ga	14.0	13.97	1.52	24.8	24.70	1.18	30.0	30.19	1.32
In	0.056	0.057	3.69	0.064	0.063	4.45	0.84	0.83	2.85
Te	0.041	0.041	4.12 (0.022)	0.022	0.022	5.46 (4.0)	0.41	0.41	3.45
Tl	0.49	0.50	3.15 (0.12)	0.12	0.12	3.98	2.40	2.41	0.68

①  $\bar{w}_B$  为测定平均值,和标准值的单位均为  $\mu\text{g/g}$ 。

### 2.2.2 干扰扣除与校正

被测定元素所选择的分析同位素分别是<sup>111</sup>Cd (丰度 12.86%)、<sup>71</sup>Ga (丰度 39.9%)、<sup>115</sup>In (丰度 95.7%)、<sup>125</sup>Te (丰度 6.99%)、<sup>205</sup>Tl (丰度 70.5%)。其中<sup>69</sup>Ga 可能受到多原子离子 ArSi 和双电荷离子<sup>138</sup>Ce、<sup>138</sup>Ba 的干扰;<sup>125</sup>Te 可能受到多原子离子 ArRb 的干扰,但在所选择的测定条件下,未观测到其影响,产生的干扰可以忽略。<sup>205</sup>Tl 是无质谱干扰的同位素。

<sup>111</sup>ZrOH 对<sup>111</sup>Cd、<sup>115</sup>Sn 对<sup>115</sup>In 干扰,通过实验进行干扰校正。

#### (1) <sup>111</sup>ZrOH 对<sup>111</sup>Cd 的干扰校正

用于测定所选择的 Cd 的同位素是<sup>111</sup>Cd,会受到<sup>111</sup>ZrOH 的重叠干扰,虽然样品中的 Zr 受样品分解方法的限制不会完全进入测定溶液,但是部分进入溶液的 Zr 会对 Cd 的测定结果产生干扰,所以通过定量测定进入样品溶液中 Zr 的浓度后进行数学校正,得到 Cd 的准确结果。

校正公式为:

$$\rho_{Cd} = \rho_{\text{表现}} - K_{Zr-Cd} \times \rho_{Zr}$$

式中, $\rho_{\text{表现}}$  为测定溶液中 Cd 的直接测定结果; $\rho_{Zr}$  为 Zr 的测定结果; $K_{Zr-Cd}$  为<sup>111</sup>ZrOH 对<sup>111</sup>Cd 的干扰校正系数,每次通过实验计算得到。 $\rho_{Cd}$  再乘以稀释因子就得到样品中 Cd 的含量。

#### (2) <sup>115</sup>Sn 对<sup>115</sup>In 的干扰校正

用于测定所选择的 In 的同位素是<sup>115</sup>In (丰度 95.7%),而<sup>115</sup>Sn 与<sup>115</sup>In 重叠,会产生 Sn 对 In 的干扰。但是通过选择不受质谱干扰的<sup>118</sup>Sn (丰度 24.4%) 来定量测定进入样品溶液中 Sn 的浓度后进行数学校正,可得到 In 的准确结果。

校正公式为:

$$\rho_{In} = \rho_{\text{表现}} - K_{Sn-In} \times \rho_{Sn}$$

式中, $\rho_{\text{表现}}$  为测定溶液中 In 的直接测定结果; $\rho_{Sn}$  为 Sn 的测定结果; $K_{Sn-In}$  是<sup>115</sup>Sn 对<sup>115</sup>In 的干扰校正系数,每次通过实验计算得到。 $\rho_{In}$  再乘以稀释因子就得到样品中 In 的含量。

## 2.3 方法精密度

选择水系沉积物国家一级标准物质 GBW 07309 测定 11 次,方法的精密度 (RSD) 为 2.00% ~ 4.87% (表 4)。

## 2.4 方法检出限和测定范围

平行测定 11 次空白溶液,以 3 倍标准偏差对应浓度值作为其检出限 ( $L_D$ )。方法的检出限和测定范围见表 5。

表4 方法精密度

Table 4 Precision test of the method

测定次数	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
	Cd	Ga	In	Te	Tl
1	0.27	13.8	0.057	0.042	0.50
2	0.26	14.2	0.061	0.039	0.51
3	0.25	14.6	0.055	0.043	0.51
4	0.28	13.9	0.060	0.040	0.47
5	0.27	14.1	0.054	0.041	0.50
6	0.26	13.7	0.063	0.038	0.53
7	0.24	13.8	0.058	0.042	0.49
8	0.25	14.5	0.055	0.040	0.53
9	0.26	14.3	0.060	0.039	0.51
10	0.25	14.1	0.056	0.043	0.48
11	0.27	13.9	0.060	0.040	0.47
平均值	0.26	14.08	0.058	0.041	0.50
标准值	0.26	14.0	0.056	0.041	0.49
RSD/%	4.34	2.00	4.87	3.96	4.00

表5 方法检出限及测定范围<sup>①</sup>

Table 5 The detection limits and determination range of the method

元素	$L_D/$	测定范围	元素	$L_D/$	测定范围
	$(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		$(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Cd	0.015	0.045~100	Te	0.063	0.19~100
Ga	0.063	0.19~200	Tl	0.003	0.009~100
In	0.0013	0.0039~100			

① 可根据含量确定称样量及稀释倍数扩大测定范围上限。

表6 方法准确度

Table 6 Accuracy test of the method

标准物质 编号	Cd			Ga			In			Te			Tl		
	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%	标准值	测定值	RE/%
GBW 07103	0.029	0.028	-3.35	19.0	19.2	1.05	(0.02)	0.021	5.00	0.021	0.022	4.76	1.93	1.95	1.04
GBW 07104	0.061	0.062	1.64	18.1	17.9	-1.10	0.037	0.036	-2.70	0.017	0.018	5.88	0.16	0.18	12.5
GBW 07105	0.067	0.065	-2.99	24.8	25.0	0.80	0.064	0.063	-1.56	(0.022)	0.023	4.54	(0.12)	0.14	16.7
GBW 07106	0.060	0.059	-1.68	5.30	5.25	-0.94	(0.026)	0.027	3.84	0.038	0.036	-5.26	0.36	0.38	5.56
GBW 07107	0.033	0.032	-3.03	26.0	26.2	0.77	0.082	0.084	-2.44	(0.023)	0.022	-4.35	0.71	0.69	-2.82
GBW 07108	0.07	0.068	-2.90	7.10	7.05	-0.70	(0.04)	0.041	2.50	(0.024)	0.025	4.17	0.33	0.34	3.03
GBW 07303	0.10	0.103	3.00	15.9	16.0	0.63	0.09	0.093	3.33	0.14	0.164	17.1	0.58	0.59	1.72
GBW 07304	0.19	0.20	5.26	20.5	20.6	0.49	0.085	0.088	3.53	(0.07)	0.064	-8.57	1.20	1.22	1.67
GBW 07305	0.82	0.81	-1.23	20.3	20.1	-0.96	0.13	0.126	-3.08	0.12	0.143	19.2	1.16	1.20	3.45
GBW 07306	0.43	0.42	-2.35	16.7	16.9	1.20	0.14	0.143	2.14	(0.13)	0.138	6.15	1.08	1.10	1.85
GBW 07307	1.05	1.10	4.76	17.7	18.0	1.69	0.081	0.083	2.47	0.06	0.072	20.0	0.93	0.96	3.23
GBW 07308	0.081	0.082	1.23	10.8	11.0	1.85	(0.04)	0.042	5.00	0.010	0.011	10.0	0.78	0.80	2.56
GBW 07309	0.26	0.25	-3.92	14.0	14.2	1.43	0.056	0.058	-3.57	(0.04)	0.043	7.50	0.49	0.50	2.04

## 5 参考文献

- [1] 戴特 A R, 格雷 A L. 电感耦合等离子体质谱分析的应用 [M]. 李金英, 姚继军, 译. 北京: 原子能出版社, 1998: 1-104.
- [2] 贾维斯 K E, 格雷 A L, 霍克 R S. 电感耦合等离子体质谱手册 [M]. 尹明, 李冰, 译. 北京: 地质出版社, 1997: 85-104.
- [3] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 143-170.
- [4] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 66-78.
- [5] 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: 144-147.
- [6] 胡圣虹, 马艳芳. 近年来等离子体质谱分析技术进展 [J]. 国外分析仪器技术与应用, 2000(2): 1-13.
- [7] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册). [M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1991: 716-766.
- [8] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册) [M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1991: 242-245.
- [9] 叶家瑜, 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法 [M]. 2004: 119-122.
- [10] 范凡, 温宏利, 屈文俊, 曹亚萍. 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铜 [J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 333-336.

## 2.5 方法准确度

选用国家一级标准物质 GBW 07103 ~ GBW 07108(岩石)、GBW 07303 ~ GBW 07309(水系沉积物)测定, 表6 数据显示, 方法具有良好的准确度。

## 3 实际样品测定

内蒙古矿产实验研究所用本文研究的方法对2009年批号为2009-3158、2009HT312的实际样品进行测定, 共278件, 内检合格率100%, 报出率100%, 满足实际地质工作对实验测试的要求。

## 4 结语

建立了电感耦合等离子体质谱法测定岩石、土壤中Cd、Ga、In、Te、Tl等5种稀散元素方法。该法各元素线性关系好, 检出限为0.0013~0.063  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 精密密度为2.00%~4.87%, 优于其他方法, 具有较好的灵敏度和精密密度。方法测定操作简单, 适用于批量样品的快速测定。