

李坦平, 李爱阳. 电感耦合等离子体串联质谱法分析凹凸棒黏土中的微量元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 196 - 205.
LI Tan - ping, LI Ai - yang. Determination of Trace Elements in Attapulgite Clay by Inductively Coupled Plasma - Tandem Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 196 - 205. [DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202004090043]

电感耦合等离子体串联质谱法分析凹凸棒黏土中的微量元素

李坦平, 李爱阳

(湖南工学院新型建筑材料研究院, 湖南 衡阳 421002)

摘要:凹凸棒黏土是具有层链状结构的含水富镁铝硅酸盐矿物, 矿床成因不同导致凹凸棒黏土中微量元素的组成存在差异, 其中 Be、Cr、Ni、As、Cd、Sb、Hg、Pb 会对健康和环境产生不利影响, 而 V、Mn、Co、Cu、Zn、Mo、Sn、Ba 作为凹凸棒黏土的重要微量元素影响其性能和应用范围, 因此, 对凹凸棒黏土中微量元素进行精准分析可为凹凸棒黏土的高效增值深加工提供理论依据。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定岩矿中微量元素具有检出限低和灵敏度高的特点, 但因存在复杂质谱干扰, 即使采用碰撞反应池(CRC)技术也很难完全消除。本文应用电感耦合等离子体串联质谱法(ICP-MS/MS)来消除质谱干扰, 建立了准确测定凹凸棒黏土中微量元素 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb 含量的分析方法。实验中采用由硝酸、盐酸、氢氟酸组成的混合酸对凹凸棒黏土样品进行微波消解, 不仅加快了样品的消解速度, 而且保持了消解溶液中分析元素的稳定。针对分析过程中所面临的质谱干扰, 在 MS/MS 模式下, 通过向 CRC 内加入 O₂ 和 NH₃/He 为反应气, 利用质量转移反应生成相应的氧化物离子和团簇离子消除干扰, 选择质量数相近且质谱行为相似的内标元素校正基体效应, 稳定了分析信号。应用本方法对国家标准参考物质玄武岩(GBW07105)中 16 种微量元素进行测定, 分析元素的相对误差在 -9.60% ~ 8.21% 之间, 相对标准偏差(RSD) ≤ 6.0%。在选定的分析条件下, 各元素的检出限为 0.13 ~ 51.6 ng/L。本方法有效减少了质谱干扰, 提高了某些特定同位素在复杂介质中的准确性和灵敏度, 适合凹凸棒黏土中 16 种微量元素的快速测定。

关键词:凹凸棒黏土; 电感耦合等离子体串联质谱法; 微量元素; 质谱干扰; 反应气

要点:

- (1) 采用硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸溶样加快消解速度, 提高分析元素稳定性。
- (2) 在 MS/MS 模式下利用质量转移和原位质量法消除质谱干扰。
- (3) 利用基质模拟溶液优化反应气流速。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

凹凸棒黏土又名坡缕石, 是具有层链状过渡结构的含水富镁硅酸盐为主的黏土矿物^[1], 由 Si—O 四面体双链组成两个连续四面体片和一个不连续的八面体片赋予了凹凸棒黏土具有独特的吸附性、流变性、载体性、催化性、可塑性、抗盐性和吸水性等物理化学性质^[2], 在食品行业广泛用于食品脱色以及去除油脂中黄曲霉素、农药等有害成分, 在医药行

业广泛用于药用辅料及载体^[3-5]。美国、日本和欧盟已将凹凸棒黏土作为口服制剂用于治疗消化道疾病的非外方药收载于各国药典中, 中国虽然已将凹凸棒黏土列入《国家级药物制剂新产品开发指南》, 但仍然没有收入中国药典, 与美国、西班牙、希腊等凹凸棒黏土生产大国相比, 中国凹凸棒黏土的研究与应用起步较晚。矿床成因的不同导致凹凸棒黏土

收稿日期: 2020 - 04 - 09; 修回日期: 2020 - 07 - 30; 接受日期: 2021 - 01 - 12

基金项目: 国家自然科学基金项目(81603400); 湖南省自然科学基金项目(2019JJ60026); 湖南省教育厅重点项目(18A428); 湖南省应用特色学科材料科学与工程学科资助项目(湘教通[2018]469号); 湖南省工程研究中心资助项目(湘发改委高技[2019]853号)

作者简介: 李坦平, 教授, 主要从事固体工业废弃物建材资源化利用研究。E-mail: hwl0466@163.com。

中的微量元素组成存在差异,其中 Be、Cr、Ni、As、Cd、Sb、Hg、Pb 会对健康和环境产生不利影响。中国国家标准《食品安全国家标准食品添加剂凹凸棒黏土》(GB 29225—2012)对食品添加剂凹凸棒黏土中 As 和 Pb 的含量规定了限量标准 $As \leq 3 \mu\text{g/g}$, $Pb \leq 40 \mu\text{g/g}$ 。美国药典(USP30)对医药级凹凸棒黏土中 As 和 Pb 的含量规定了限量标准 $As \leq 2 \mu\text{g/g}$, $Pb \leq 10 \mu\text{g/g}$ 。V、Mn、Co、Cu、Zn、Mo、Sn、Ba 作为凹凸棒黏土的微量元素影响其性能和应用范围^[6-8],在美国药典(USP233)通则中将这微量元素作为无机杂质制定了允许日接触量。因此,建立凹凸棒黏土中微量元素的分析方法对于其作为食品助剂和药用辅料的开发利用具有十分重要的意义。

目前,有关凹凸棒黏土中微量元素的测定主要采用原子吸收光谱法(AAS)^[9]、原子荧光光谱法(AFS)^[10]和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[11]。国家标准《食品安全国家标准 食品添加剂中重金属限量试验》(GB 5009.74—2014)和《食品安全国家标准 食品添加剂中砷的测定》(GB 5009.76—2014)均采用传统的比色法测定凹凸棒黏土中的重金属 Pb 和 As,无需复杂仪器和设备,具有简单、快速、灵敏高的特点,但只能进行限量分析,不能用于定量分析。陈明岩等^[9]采用 AAS 法测定了凹凸棒黏土中的毒害元素 Pb 和 Cd,采用 AFS 法测定了毒害元素 As 和 Hg,具有灵敏度高的分析特点,但这两种方法分析凹凸棒黏土中的 4 种元素不具有高通量分析特性,且 AFS 的检出限无法满足凹凸棒黏土中超痕量 Hg 的测定。凌霞等^[11]采用 ICP-OES 测定凹凸棒黏土中的 14 种金属元素,并与 AAS 和 AFS 进行了对比分析,ICP-OES 具有明显优势,但对于凹凸棒黏土中痕量以及超痕量元素的分析,该方法的检出限无法满足要求。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)比 ICP-OES、AAS 具有更高的灵敏度和更低的检出限,在岩石矿物分析中得到了广泛应用^[12-15]。与其他分析技术一样,ICP-MS 所存在的干扰仍然是产生分析误差的主要影响因素。碰撞/反应池(CRC)技术为 ICP-MS 消除质谱干扰提供了通用方法,但碰撞模式仅能消除多原子离子干扰,无法消除同量异位素、双电荷所形成的质谱干扰^[16],而反应模式由于不可预知的反应过程和形成的副产物离子可能产生新的质谱干扰,影响分析结果的准确性,提高化学反应的选择性是避免反应模式发生副反应的有效方法^[17-19]。

电感耦合等离子体串联质谱法(ICP-MS/MS)

通过串联双四极杆质量过滤器(Q_1 、 Q_2)极大地提高了反应模式的选择性,充分发挥了反应模式的潜能,利用质量转移反应几乎可以消除所有质谱干扰^[20-23]。本文采用硝酸-盐酸-氢氟酸组成的混合酸经微波消解对凹凸棒黏土样品进行前处理后,利用 ICP-MS/MS 测定消解液中的 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb,在 NH_3/He 和 O_2 反应模式下利用质量转移和原位质量法消除干扰,以期凹凸棒黏土中多种微量元素的准确检测提供高通量分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

Agilent 8800 型电感耦合等离子体串联质谱仪; 装配整套惰性样品导入系统(美国 Agilent 公司); MARs 5 微波消解系统(美国 CEM 公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

ICP-MS/MS 参数:射频功率 1600W;载气流速 0.6L/min;补偿气流速 0.6L/min;采样深度 8.0mm;测量模式,MS/MS;反应气, O_2 和 NH_3/He (1:9, V/V);反应气 O_2 流速 0.35mL/min, NH_3/He 流速 4.0mL/min;分析同位素:⁹Be、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、⁹⁵Mo、¹¹¹Cd、¹¹⁸Sn、¹²¹Sb、¹³⁷Ba、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb。

微波消解参数:功率 1600W,斜坡升温 120℃,升温时间 5min;功率 1600W,斜坡升温 150℃,升温时间 3min,保持时间 5min;功率 1600W,斜坡升温 185℃,升温时间 5min,保持时间 15min。

1.2 标准溶液和主要试剂

1000mg/L 的 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Au 单元素标准溶液(购自国药集团化学试剂有限公司)。

10mg/L 的 Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 内标溶液(p/n 5183-4681,购自美国 Agilent 公司)。

65%硝酸、37%盐酸、40%氢氟酸:均购自德国 Merck 公司。整个实验用水为 Milli-Q 超纯水机制备的超纯水。

1.3 实验样品

由于尚未研制出凹凸棒黏土国家标准参考物质,本实验采用与凹凸棒黏土基质组成相似的玄武岩成分分析标准物质(GBW07105)评价方法的准确性。该标准物质购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

江苏盱眙凹凸棒黏土品位高、储量大,市场份额

居全国和全球之首,本实验样品编号分别为1、2的两个凹凸棒黏土样品来自江苏盱眙。将凹凸棒黏土研磨过74 μm 筛,在105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘2h后,放入干燥器中备用。称取烘干的凹凸棒黏土样品0.2g(精确到0.0001g),加入2mL超纯水润湿,依次加入3mL硝酸、1mL盐酸和2mL氢氟酸,浸泡12h,按设定的微波消解参数进行消解。消解结束后合并澄清透明的样品消解液和洗涤液于20mL聚乙烯容量瓶中,用超纯水定容至20g,制得100倍稀释样品溶液,采用相同的方法制得空白溶液,待测。

1.4 实验方法

分别配制0.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.05~5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (0.05 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的As、Cd、Sb、Hg,0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Be、Mo、Sn、Pb,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ba)、0.2~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ (0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的As、Cd、Sb、Hg,2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Be、Mo、Sn、Pb,20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ba)、1.0~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ (1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的As、Cd、Sb、Hg,10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Be、Mo、Sn、Pb,100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ba)、5.0~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ (5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的As、Cd、Sb、Hg,50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Be、Mo、Sn、Pb,500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ba)系列混合标准溶液,在优化的实验条件下,采用ICP-MS/MS进行测定,以分析元素的信号强度(cps,每秒计数)与内标元素的信号强度(cps)的比值对标准溶液所对应的分析元素的浓度建立回归曲线,得到分析元素的标准曲线,在相同条件下对样品溶液和空白溶液进行测定,计算样品溶液中各元素的含量。所有分析溶液在测定前均使用标准内标混合“T”形接头在线添加1mg/L的Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi内标溶液;为消除Hg的记忆效应,所有分析溶液在测定前加入200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Au标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 样品消解体系的选择

凹凸棒黏土的主要基质组成为 SiO_2 、 MgO 和 Al_2O_3 ,加入硝酸利用传统电热板消解,需加热煮沸30min并不断补充硝酸,由于硝酸不能完全消解凹凸棒黏土,需过滤洗涤得到消解液^[11]。已有研究表明,金属杂质离子通过类质同象置换赋存于结构单元层中,消解不彻底会导致部分元素不能释放完全^[24];氢氟酸非常适合消解硅酸盐样品,由硝酸-氢氟酸组成的混合酸增加了凹凸棒黏土中元素的释放能力,经微波消解能彻底分解凹凸棒黏土样品^[9],但对于元素Hg的测定背景偏高且稳定性差;

采用硝酸-盐酸-氢氟酸为消解试剂,多数金属离子能与氯离子配位,表现为更好的稳定性^[25]。从表1可以看出,所有分析元素的提取率高($\geq 97.0\%$),而氯离子形成的质谱干扰在MS/MS模式下通过优选反应气体能可靠地消除。因此,本实验选择硝酸-氢氟酸-盐酸为消解试剂,经微波消解后与已有方法^[9]相比较,样品溶液中所有分析元素的稳定性好。

表1 不同消解酸对分析元素的提取率

Table 1 Extraction rate of analytes by different digestion acids

元素	分析元素的提取率(%)			元素	分析元素的提取率(%)		
	硝酸	硝酸-氢氟酸	硝酸-盐酸-氢氟酸		硝酸	硝酸-氢氟酸	硝酸-盐酸-氢氟酸
Be	55.3	97.2	98.6	As	48.4	101.0	98.1
V	68.3	101.0	97.5	Mo	73.5	97.4	102.0
Cr	76.5	96.9	101.0	Cd	81.2	96.6	98.2
Mn	90.3	101.0	102.0	Sn	89.7	98.1	97.0
Co	71.8	98.5	99.3	Sb	63.0	102.0	101.0
Ni	75.8	96.6	101.0	Ba	80.3	97.7	98.3
Cu	57.6	100.0	102.0	Hg	72.8	83.6	98.0
Zn	74.0	97.5	98.4	Pb	40.6	103.0	97.5

2.2 质谱干扰与消除

在质谱分析过程中,凹凸棒黏土中的常量元素与等离子气以及样品消解溶剂会形成大量干扰离子,对质荷比(m/z) ≤ 80 的同位素⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As构成了严重干扰;对于⁹Be⁺主要受到双电荷离子¹⁸O⁺⁺的干扰;对于 $m/z > 80$ 同位素⁹⁵Mo、¹¹¹Cd、¹¹⁸Sn、¹²¹Sb、¹³⁷Ba、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb,在测定过程中分别受到氧化物离子⁷⁹Br¹⁶O⁺、⁹⁵Mo¹⁶O⁺、¹⁰⁰Mo¹⁸O⁺、¹⁰⁵Pd¹⁶O⁺、¹²¹Sb¹⁶O⁺、¹⁸⁶W¹⁶O⁺、¹⁹²Os¹⁶O⁺的干扰。由于同位素¹⁸O丰度低且很难形成双电荷离子¹⁸O⁺⁺,⁹Be和¹¹⁸Sn受到的干扰可以忽略不计;而凹凸棒黏土中Mo、Sb的含量处于微量水平,Br、Pd、W、Os的含量处于痕量水平,在本实验条件下,Mo、Sb、Br、Pd、W、Os形成氧化物的产率低(分别为5.60%、26.2%、9.36%、1.06%、5.59%、7.23%),所受到的干扰也可忽略不计。因此,本实验对于分析元素Be、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb采用单四极杆(SQ, Q₁仅具有离子导入功能)模式的无气方式(CRC中无气体)进行测定;对于分析元素V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As采用串联质谱(MS/MS, Q₁、Q₂均具有离子过滤功能)模式进行测定。

在ICP-MS/MS分析中,O₂和NH₃/He(其中

He 为缓冲气)均为消除质谱干扰最常用的反应气,两种反应气都能采用质量转移或原位质量法消除干扰^[26-28]。在 MS/MS 模式下, Q₁ 能对来自等离子体的离子过滤,阻止大量干扰离子进入 CRC,使 CRC 内发生的反应变得简单可控,然后利用 Q₂ 对来自 CRC 出口的离子再次过滤,消除干扰更彻底^[29]。本实验分别选择 O₂ 和 NH₃/He 为反应气,在 MS/MS 模式下考察元素 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 在两种反应气下消除质谱干扰的效果,测定结果见表 2。

如表 2 所示,⁵¹V⁺ 在 O₂ 反应模式下采用质量转移法获得的产率高达 63.3%,背景等效浓度(BEC)低至 3.7ng/L,表明采用 O₂ 质量转移法能有效消除干扰^[30];在 NH₃/He 反应模式下,采用原位质量法获得⁵¹V⁺ 的产率略低于 O₂ 反应模式,但 BEC 比 O₂ 反应模式低了一个数量级,优选 NH₃/He 原位质量法测定 V;对于⁵²Cr⁺、⁵⁵Mn⁺、⁷⁵As⁺,在 NH₃/He 反应模式下的产率太低而 BEC 比 O₂ 反应模式高^[31],优选 O₂ 质量转移法测定 Cr、Mn、As;⁵⁹Co⁺ 在 O₂ 反应模式下采用质量转移法获得的产率远高于 NH₃/He 反应模式,而 BEC 略低于 NH₃/He 反应模式,优选 O₂ 质量转移法测定 Co;⁶⁰Ni⁺ 在 O₂ 质量转移法的产率和 BEC 均比 NH₃/He 质量转移法高,由于 NH₃/He 反应模式下的产率也能满足测定要求,两种模式都可用于 Ni 的测定,从消除质谱干扰效果来看,优选 NH₃/He 质量转移法测定 Ni;对于⁶³Cu⁺ 和⁶⁶Zn⁺ 的测定,在 O₂ 反应模式下的产率并不具有优势^[32],而 BEC 高于 NH₃/He 反应模式,优选 NH₃/He 质量转移法测定 Cu 和 Zn。因此,本实验对于 Cr、Mn、Co、As 的测定采用 O₂ 反应模式,而对于 V、Ni、Cu、Zn 的测定采用 NH₃/He 反应模式。

从图 1 可以看出,Cr、Mn、Co、As 通过 Q₁ 消除了大量干扰,进入 CRC 后与 O₂ 反应生成相应的氧化

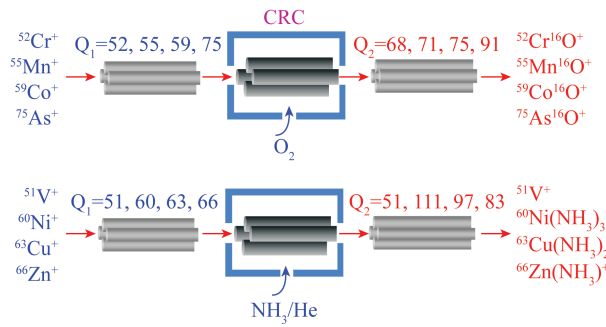


图 1 不同反应模式下消除质谱干扰的工作原理

Fig. 1 Working principle of eliminating spectral interference in different reaction modes

物离子消除干扰;V、Ni、Cu、Zn 通过 Q₁ 消除大量干扰进入 CRC 后,由于 V 不与 NH₃ 发生反应,利用干扰离子与 NH₃ 反应采用原位质量法进行测定,而 Ni、Cu、Zn 则通过与 NH₃ 发生质量转移反应生成团簇离子消除干扰。

2.3 分析过程的稳定性

样品组成与标准溶液以及空白溶液存在基质差异,所产生的基体效应会导致分析信号长时间漂移,元素 Hg 存在记忆效应会导致分析信号强度严重下降,二者都会影响分析过程的稳定性^[33-35]。为消除 Hg 的记忆效应,所有溶液均加入 200μg/L 的 Au 标准溶液^[25];为消除基体效应,所有溶液均利用内标元素 T 形混合接头在线加入 1mg/L 的内标溶液,根据质量相近、性质相似的内标元素选择原则,分析元素 Be 选择 Li 为内标元素,分析元素 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 选择 Sc 为内标元素,分析元素 Mo、Cd、Sn、Sb、Ba 选择 Y 为内标元素,分析元素 Hg、Pb 选择 Bi 为内标元素。向样品溶液中加入 10μg/L 的 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Sn、Ba、Pb 和 1μg/L 的 As、Cd、Sb、Hg 混合标准溶液,每间隔 10min 测定

表 2 在 MS/MS 模式下分析元素的背景等效浓度

Table 2 Background equivalent concentrations (BECs) of analytes in the MS/MS mode

同位素	主要干扰	O ₂ 反应模式			NH ₃ /He 反应模式		
		产物离子	产率 (%)	BEC (ng/L)	产物离子	产率 (%)	BEC (ng/L)
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁶ Ar ¹⁵ N, ³⁶ Ar ¹⁴ NH, ³⁷ Cl ¹⁴ N	⁵¹ V ¹⁶ O ⁺	63.3	3.70	⁵¹ V ⁺	53.2	0.34
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁶ Ar ¹⁶ O, ³⁸ Ar ¹⁴ N	⁵² Cr ¹⁶ O ⁺	17.5	20.2	⁵² Cr(¹⁴ NH ₃) ₂ ⁺	0.63	19.7
⁵⁵ Mn	⁴⁰ Ar ¹⁴ NH, ⁴⁰ Ar ¹⁵ N, ³⁶ Ar ¹⁹ F, ²³ Na ¹⁶ O ₂	⁵⁵ Mn ¹⁶ O ⁺	16.0	9.15	⁵⁵ Mn(¹⁴ NH ₃) ⁺	0.34	26.4
⁵⁹ Co	²⁴ Mg ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁹ F, ⁴⁰ Ca ¹⁹ F, ⁴⁰ Ar ¹⁸ OH	⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺	23.0	2.88	⁵⁹ Co(¹⁴ NH ₃) ₂ ⁺	5.02	3.52
⁶⁰ Ni	²³ Na ³⁶ ArH, ²³ Na ³⁷ Cl, ⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ⁵⁹ CoH	⁶⁰ Ni ¹⁶ O ⁺	13.0	7.12	⁶⁰ Ni(¹⁴ NH ₃) ₃ ⁺	3.91	3.84
⁶³ Cu	²⁸ Si ³⁵ Cl, ²³ Na ⁴⁰ Ar, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl	⁶³ Cu ¹⁶ O ⁺	0.85	46.1	⁶³ Cu(¹⁴ NH ₃) ₂ ⁺	5.38	40.9
⁶⁶ Zn	²⁹ Si ³⁷ Cl, ³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ²⁶ Mg	⁶⁶ Zn ¹⁶ O ⁺	2.68	155	⁶⁶ Zn(¹⁴ NH ₃) ⁺	2.05	82.0
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ³⁶ Ar ³⁹ K, ³⁶ Ar ³⁸ ArH, ⁵⁹ Co ¹⁶ O	⁷⁵ As ¹⁶ O ⁺	56.7	8.63	⁷⁵ As(¹⁴ NH ₃) ⁺	15.1	41.5

1次,2h内总共测定12次,考察了16种元素在分析过程中的稳定性,结果如图2所示。所有分析元素的归一化信号强度均在 1.0 ± 0.1 范围内,表明信号强度的波动小,分析过程的稳定性好。

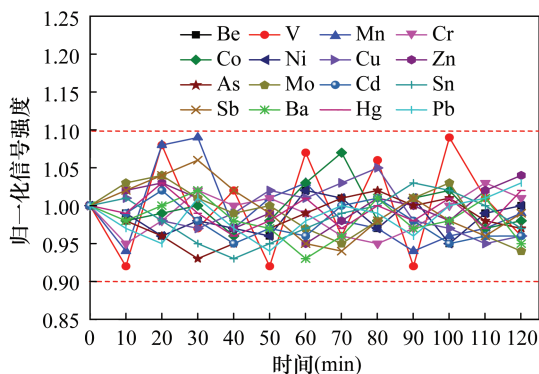


图2 样品溶液中16种分析元素2h的稳定性情况

Fig. 2 Two-hour stability plot for 16 analytes in sample solution

2.4 反应气流速的优化

反应气流速决定CRC中反应气浓度,影响反应产物的种类和浓度。当反应气流速过低时,由于反应不完全导致干扰消除不彻底,而反应气流速过高则会降低分析离子的传输效率,从而降低分析灵敏度^[36-38]。因此,必须对反应气流速进行优化。根据凹凸棒黏土典型的分子组成 $(MgAl)_5Si_8O_{20}(OH)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$,用3%(V/V)硝酸+1%(V/V)盐酸+2%(V/V)氢氟酸为介质配制含600mg/L的Si、150mg/L的Al、100mg/L的Mg混合标准溶液,用来模拟样品溶液,加入 $10\mu g/L$ 的V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As标准溶液,考察 O_2 反应气流速对Cr、Mn、Co、As加标回收率以及 NH_3/He 反应气流速对V、Ni、Cu、Zn加标回收率的影响,结果如图3所示。

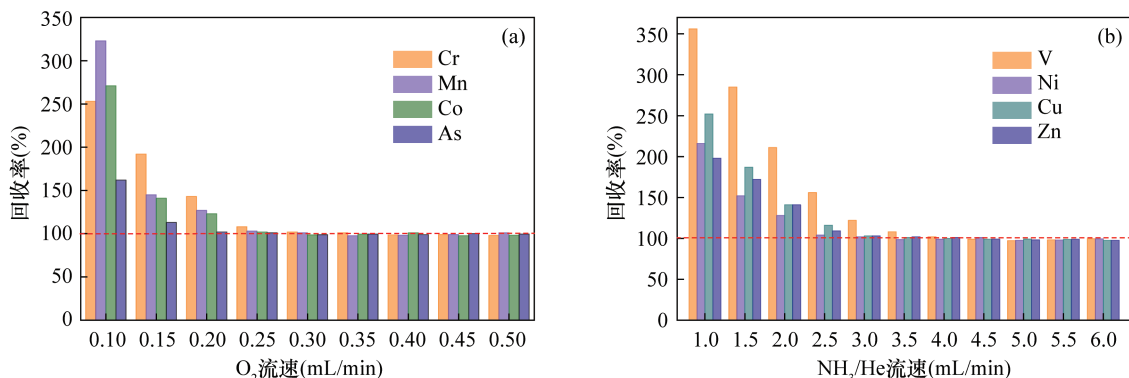


图3 不同反应气流速下分析元素的加标回收率

Fig. 3 Spiked recoveries for analytes under different reaction gas flow rates

由图3a可以看出,随着 O_2 流速的增大,干扰逐渐消除,4个分析元素的加标回收率逐渐减小;当流速达到 $0.30 mL/min$ 时,4个分析元素的回收率接近100%,随后趋于平稳。为确保分析元素的干扰消除得更彻底,本实验选择 O_2 流速为 $0.35 mL/min$ 。由图3b可以看出,随着 NH_3/He 流速的增大,团簇离子逐渐形成,4个分析元素的干扰逐渐变小,相应的加标回收率也逐渐减小。当 NH_3/He 流速达到 $3.0 mL/min$ 时,Ni的回收率接近100%,而其余三个元素的回收率仍然偏高;当 NH_3/He 流速达到 $3.5 mL/min$ 时,Ni、Cu、Zn的回收率接近100%,而V的回收率偏高;当 NH_3/He 流速达到 $4.0 mL/min$ 时,4个分析元素的回收率接近100%,随后趋于平稳,表明干扰已基本消除。因此,本实验选择 NH_3/He 流速为 $4.0 mL/min$ 。

2.5 方法线性范围、检出限与定量限

根据配制的分析元素系列标准溶液建立校准曲线,并进行线性回归,ICP-MS/MS自带的MassHunter工作站自动输出线性度,结果见表3。所有元素在各自的线性范围内线性关系良好,线性相关系数 ≥ 0.9997 。取空白溶液连续分析11次,计算各元素的标准偏差,以3倍标准偏差除以标准曲线的斜率为仪器的检出限(LOD),以10倍标准偏差除以标准曲线的斜率为分析元素的定量限(LOQ)^[39]。从表3可以看出,本方法的LOD为 $0.13 \sim 51.6 ng/L$,LOQ在 $0.43 \sim 172 ng/L$ 之间,可满足凹凸棒黏土中微量以及痕量元素的分析要求。

2.6 国家标准参考物质玄武岩(GBW07105)分析

由于尚未研制出凹凸棒黏土国家标准参考物质,本实验选择与凹凸棒黏土成分组成相似的国家

标准参考物质玄武岩(GBW07105)重复测定6次(Mn和Ba测定前稀释10倍。),验证本方法的准确性与精密度,结果见表4。玄武岩各分析元素的测定值与标准参考物质的认定值基本一致,相对误差在-9.60%~8.21%之间,表明本方法的准确性好;各元素的相对标准偏差(RSD)≤5.93%,表明本方法的精密度高。

2.7 凹凸棒黏土样品分析

采用ICP-MS/MS分析来自江苏盱眙的两个凹凸棒黏土样品(样品编号1、2),并采用标准加入法进行对比分析,每个样品重复测定6次,利用 t 检验法对两种方法的分析结果进行统计分析。从表5可以看出,两个凹凸棒黏土样品16种微量元素含量均低于100 $\mu\text{g/g}$,其中As、Cd、Sb、Hg的含量均低于1 $\mu\text{g/g}$;在95%置信度水平下,除样品2中的元素Ni以外,两种方法的分析结果无显著性差异($p>0.05$),表明本方法准确可靠。参照国家标准《食品安全国家标准 食品添加剂凹凸棒黏土》(GB 29225—2012)中As≤3 $\mu\text{g/g}$ 、Pb≤40 $\mu\text{g/g}$ 的限量标准,两个凹凸棒黏土中重金属含量完全满足食品加工要求。

3 结论

建立了ICP-MS/MS测定凹凸棒黏土中16种微量元素的分析方法,采用硝酸-氢氟酸-盐酸为混合酸对凹凸棒黏土进行微波消解,能提高分析元素在样品溶液中的稳定性,所有元素的提取率均处于较高水平(≥97.0%),进而采用ICP-MS/MS进行测定。与传统的ICP-MS法相比较,本方法发挥了ICP-MS/MS反应模式的优势,应用 O_2 反应模式和 NH_3/He 反应模式消除质谱干扰更彻底,提高了元素分析的准确性,能快速测定凹凸棒黏土样品中的多种微量元素,同时为其他镁铝硅酸盐矿石中微量元素的测定提供借鉴。

本方法应用于江苏盱眙凹凸棒黏土中微量元素的测定结果显示,江苏盱眙凹凸棒黏土中重金属As和Pb的含量低于美国药典的限量标准,已满足口服药物制剂的要求。该方法分别利用 O_2 和 NH_3/He 作为反应气消除质谱干扰,需要进行气体切换并设置不同的ICP-MS/MS工作参数,可通过后续实验条件的研究进一步优化调整,采用一种通用型反应气体消除质谱干扰,从而简化分析流程、缩短分析时间。

表3 分析元素的线性范围、检出限与定量限

Table 3 Linearity, limits of detection (LODs), and limits of quantification (LOQs) for analytes

元素	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	元素	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
Be	0.002~50	0.9999	0.71	2.38	As	0.006~5.0	1.0000	1.90	6.34
V	0.001~500	1.0000	0.13	0.43	Mo	0.015~50	1.0000	4.22	14.1
Cr	0.010~500	0.9998	2.86	9.52	Cd	0.003~5.0	0.9998	0.94	3.12
Mn	0.011~500	1.0000	3.25	10.8	Sn	0.022~50	1.0000	6.75	22.5
Co	0.001~500	0.9999	0.44	1.46	Sb	0.020~5.0	0.9999	6.10	23.3
Ni	0.017~500	0.9999	4.95	16.5	Ba	0.017~500	0.9997	5.21	17.4
Cu	0.022~500	0.9997	6.32	21.1	Hg	0.004~5.0	1.0000	1.33	4.43
Zn	0.17~500	0.9998	51.6	172	Pb	0.006~50	0.9999	1.84	6.12

表4 玄武岩国家标准参考物质(GBW07105)的分析结果($n=6$)

Table 4 Analysis results of basalt national standard reference material (GBW07105)

元素	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	元素	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)
Be	2.50±0.40	2.26±0.10	-9.60	4.42	As	9.10±1.20	8.73±0.49	-4.07	5.61
V	167±11.0	174±6.44	4.19	3.70	Mo	2.60±0.20	2.53±0.15	-2.69	5.93
Cr	134±11.0	139±3.78	3.73	2.72	Cd	67.0±16.0*	72.5±3.01*	8.21	4.15
Mn	1310±61.0	1330±51.0	1.53	3.83	Sn	2.00±0.40	1.97±0.11	-1.50	5.58
Co	46.5±3.40	47.2±2.30	1.51	4.87	Sb	80.0*	82.3±4.70*	2.88	5.71
Ni	140±7.00	143±5.92	2.14	3.70	Ba	527±26.0	538±19.6	2.09	3.64
Cu	49.0±3.00	51.6±2.83	5.31	5.48	Hg	6.00±2.00*	5.51±0.28*	-8.17	5.08
Zn	150±10.0	158±5.07	5.33	3.21	Pb	7.00	7.23±0.34	3.29	4.70

注:标注“*”的元素含量单位为 ng/g 。

表5 凹凸棒黏土样品的分析结果($n=6$)Table 5 Analysis results of attapulgite samples ($n=6$)

元素	样品 1			样品 2		
	本方法($\mu\text{g/g}$)	标准加入法($\mu\text{g/g}$)	t 检验	本方法($\mu\text{g/g}$)	标准加入法($\mu\text{g/g}$)	t 检验
Be	1.85 ± 0.08	1.79 ± 0.10	$p=0.14$	3.21 ± 0.14	3.15 ± 0.20	$p=0.28$
V	13.6 ± 0.57	13.8 ± 0.43	$p=0.25$	28.2 ± 1.06	29.1 ± 1.11	$p=0.09$
Cr	31.9 ± 1.55	32.5 ± 1.26	$p=0.24$	25.6 ± 0.78	26.2 ± 0.84	$p=0.11$
Mn	72.3 ± 2.80	71.1 ± 2.49	$p=0.23$	5.79 ± 0.21	6.02 ± 0.43	$p=0.13$
Co	3.84 ± 0.16	3.90 ± 0.21	$p=0.29$	2.02 ± 0.11	1.97 ± 0.15	$p=0.26$
Ni	28.6 ± 1.14	27.7 ± 1.30	$p=0.12$	37.0 ± 1.27	35.4 ± 1.39	$p=0.03$
Cu	10.5 ± 0.30	10.7 ± 0.14	$p=0.08$	9.56 ± 0.39	9.71 ± 0.45	$p=0.28$
Zn	34.4 ± 1.25	35.0 ± 1.23	$p=0.21$	46.3 ± 1.80	44.8 ± 2.03	$p=0.10$
As	24.9 ± 1.10*	25.3 ± 1.37*	$p=0.29$	18.3 ± 0.76*	17.6 ± 0.80*	$p=0.08$
Mo	4.78 ± 0.12	4.85 ± 0.10	$p=0.15$	2.05 ± 0.09	2.12 ± 0.13	$p=0.15$
Cd	18.3 ± 0.66*	18.0 ± 0.72*	$p=0.23$	31.9 ± 1.15*	33.0 ± 1.28*	$p=0.07$
Sn	2.45 ± 0.13	2.52 ± 0.16	$p=0.21$	1.74 ± 0.08	1.80 ± 0.09	$p=0.13$
Sb	62.1 ± 2.09*	61.0 ± 1.85*	$p=0.18$	91.0 ± 3.32*	93.1 ± 4.05*	$p=0.17$
Ba	20.8 ± 0.73	21.2 ± 0.53	$p=0.15$	16.7 ± 0.50	17.2 ± 0.58	$p=0.07$
Hg	4.56 ± 0.15*	4.60 ± 0.18*	$p=0.34$	7.88 ± 0.31*	7.64 ± 0.40*	$p=0.14$
Pb	2.27 ± 0.10	2.33 ± 0.12	$p=0.18$	3.06 ± 0.12	3.16 ± 0.15	$p=0.11$

注:标注“*”的元素含量单位为 ng/g。

4 参考文献

[1] 周苏闽,冯良东,王莉. 化学沉积法制备凹凸棒土/银核壳结构棒状银粉[J]. 非金属矿, 2011, 34(4): 15-18.
Zhou S M, Feng L D, Wang L. Preparation of attapulgite/Ag core-shell structure rod-like silver powder by electroless deposition[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(4): 15-18.

[2] 杨敏,王丽娟,宋岩. 凹凸棒石吸附重金属的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(11): 3445-3464.
Yang M, Wang L J, Song Y. Research progress on heavy metals adsorption by attapulgite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(11): 3445-3464.

[3] 周灵群. 凹凸棒石油脂脱色行为及其机理[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 89-93.
Zhou L Q. Adsorption behavior and mechanism of attapulgite when used in oil bleaching[J]. Food Science, 2019, 40(3): 89-93.

[4] Junior E D, de Almeida J M F, do Nascimento Silva I, et al. pH-responsive release system of isoniazid using palygorskite as a nanocarrier[J]. Journal Drug Delivery Science and Technology, 2020, 55: 101399.

[5] 白国梁,陶海兵,蔡思敏,等. 凹凸棒石(PG)负载 V_2O_5 催化剂脱除气态 Hg^0 的研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(7): 2369-2376.
Bai G L, Tao H B, Cai S M, et al. Removal of vapor-phase Hg^0 over a V_2O_5 /PG catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(7): 2369-2376.

[6] Aguzzi C, Cerezo P, Viseras C, et al. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations[J]. 2007, 36: 22-36.

[7] Ding C, Xiao S, Lin Y, et al. Attapulgite-supported nano- Fe^0 /peroxymonosulfate for quinclorac removal: Performance, mechanism and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 104-114.

[8] Haden W L. Attapulgite: properties and uses[J]. Clays and Clay Minerals, 1961, 10: 284-290.

[9] 陈明岩,程大明,李玲,等. 食品添加剂凹凸棒黏土的测定与表征[J]. 化学试剂, 2011, 33(3): 236-238.
Chen M Y, Cheng D M, Li L, et al. Determination and characterization of food additive attapulgite clay[J]. Chemical Reagents, 2011, 33(3): 236-238.

[10] Yang H, Tang A, Ouyang J, et al. From natural attapulgite to mesoporous materials: Methodology, characterization and structural evolution[J]. Journal of Physics Chemistry B, 2010, 114(7): 2390-2398.

[11] 凌霞,吴洁,孟元华. 电感耦合等离子体发射光谱法测定凹凸棒黏土中的多种金属元素[J]. 化学试剂, 2012, 34(6): 529-531.
Lin X, Wu J, Meng Y H. Determination of multi-metal in attapulgite by ICP-AES[J]. Chemical Reagents, 2012, 34(6): 529-531.

[12] 董学林,何海洋,储溱,等. 碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 620-630.
Dong X L, He H Y, Chu Q, et al. Determination of rare

- earth elements in barite - associated rare earth ores by alkaline precipitation separation - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 620 - 630.
- [13] Liu T, He T, Shi Q, et al. Rapid Determination of boron in 61 soil, sediment, and rock reference materials by ICP - MS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2019, 40(2): 55 - 62.
- [14] 阳国运, 唐裴颖, 张洁, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的硼碘锡锆 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(2): 154 - 159.
Yang G Y, Tang P Y, Zhang J, et al. Determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(2): 154 - 159.
- [15] Zhang L Y, Fang M, Sun H L, et al. Analysis of iodine isotopes in travertine from baishuitai, Yunnan Province, China [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2020, 41 (5): 181 - 187.
- [16] 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 J L, Xing X, Tang R L, 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.
- [17] Doker S. Exploiting aerosol dilution for the determination of ultra - trace elements in honey by collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (CRC - ICP - MS) without thermal digestion [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9: 1710 - 1717.
- [18] Fernandez S D, Encinar J R, Sanz - Medel A, et al. Determination of low B/Ca ratios in carbonates using ICP - QQQ [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(6): 2005 - 2014.
- [19] Machado R C, Amaral C D B, Schiavo D, et al. Complex samples and spectral interferences in ICP - MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference - free determination of cadmium, tin and platinum group elements [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 130: 271 - 275.
- [20] 陈文, 樊小伟, 郭才女, 等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯稀土中铁的含量 [J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 403 - 409.
Chen W, Fan X W, Guo C N, et al. Determination of iron content in high purity rare earth by inductively coupled plasma - tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 403 - 409.
- [21] Perez - Alvarez E P, Garcia R, Barrulas P, et al. Classification of wines according to several factors by ICP - MS multi - element analysis [J]. *Food Chemistry*, 2019, 270: 273 - 280.
- [22] Petrov P, Russell B, Douglas D N, et al. Interference - free determination of sub ng kg⁻¹ levels of long - lived ⁹³Zr in the presence of high concentrations (μg kg⁻¹) of ⁹³Mo and ⁹³Nb using ICP - MS/MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 410(3): 1029 - 1037.
- [23] Xing S, Zhang W, Qiao J, et al. Determination of ultra - low level plutonium isotopes (²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu) in environmental samples with high uranium [J]. *Talanta*, 2018, 189: 357 - 364.
- [24] El - Eswed B I, Aldagag O M, Khalili F I, et al. Efficiency and mechanism of stabilization/solidification of Pb(II), Cd(II), Cu(II), Th(IV) and U(VI) in metakaolin based geopolymers [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 140: 148 - 156.
- [25] 符靓, 施树云, 陈晓青. 电感耦合等离子体串联质谱法测定活性白土中痕量毒性元素 [J]. *分析化学*, 2018, 46(8): 1253 - 1260.
Fu L, Shi S Y, Chen X Q. Accurate determination of trace toxic elements in activated clay using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(8): 1253 - 1260.
- [26] Kopp J F, Müller S M, Pohl G, et al. A quick and simple method for the determination of six trace elements in mammalian serum samples using ICP - MS/MS [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2019, 54: 221 - 225.
- [27] 王丙涛, 赵旭, 涂小珂, 等. ICP - MS/MS 检测食品中磷、硒、砷的含量 [J]. *现代食品科技*, 2017, 33(7): 1 - 6.
Wang B T, Zhao X, Tu X K, et al. The determination of P, As and Se in food by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(7): 1 - 6.
- [28] Fu L, Xie H, Huang J, et al. Rapid determination of trace elements in serum of hepatocellular carcinoma patients by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1112: 1 - 7.
- [29] Balcaen L, Bolea - Fernandez E, Resano M, et al. Inductively coupled plasma - tandem mass spectrometry (ICP - MS/MS): A powerful and universal tool for the interference - free determination of (ultra) trace elements—A tutorial review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 894: 7 - 19.
- [30] Amaral C D B, Amais R S, Fialho L L, et al. A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP - MS/MS [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7:

1215 – 1220.

- [31] Walkner C, Gratzner R, Meisel T, et al. Multi – element analysis of crude oils using ICP – QQQ – MS [J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 103: 22 – 30.
- [32] Amaral C D B, Machado R C, Virgilio A, et al. Critical evaluation of internal standardization in ICP tandem mass spectrometry and feasibility of the oxygen reaction for boron determination in plants [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(6): 1179 – 1184.
- [33] Fu L, Xie H, Shi S. Multielement analysis of *Zanthoxylum bungeanum Maxim.* essential oil using ICP – MS/MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410: 3769 – 3778.
- [34] Sesi N N, Hieftje G M. Studies into the interelement matrix effect in inductively coupled plasma spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1996, 51(13): 1601 – 1628.
- [35] 张杨赞. 高盐样品基体效应的研究及 SPE – ICP – MS 分析方法的建立 [D]. 天津: 天津大学, 2019: 23 – 35.
Zhang Y Z. The research on matrix effect of high salt samples and the establishment of analysis method using solid phase extraction – inductively coupled plasma mass spectrometry [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019: 23 – 35.
- [36] Virgilio A, Amais R S, Amaral C D B, et al. Reactivity and analytical performance of oxygen as cell gas in inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 126: 31 – 36.
- [37] 江波, 黄建华. 应用 ICP – MS/MS 准确测定紫苏好油中的重金属元素 [J]. *中国粮油快报*, 2019, 34(1): 125 – 130.
Jiang B, Huang J H. Accurately determination the heavy metal elements in perilla seed oil applying ICP – MS/MS [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oil Association*, 2019, 34(1): 125 – 130.
- [38] 刘元元, 胡静宇. 电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯钼中痕量镉 [J]. *冶金分析*, 2018, 38(5): 1 – 6.
Liu Y Y, Hu J Y. Determination of trace cadmium in high – purity molybdenum by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(5): 1 – 6.
- [39] Balcaen L, Bolea – Fernandez E, Resano M, et al. Accurate determination of ultra – trace levels of Ti in blood serum using ICP – MS/MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 809: 1 – 8.

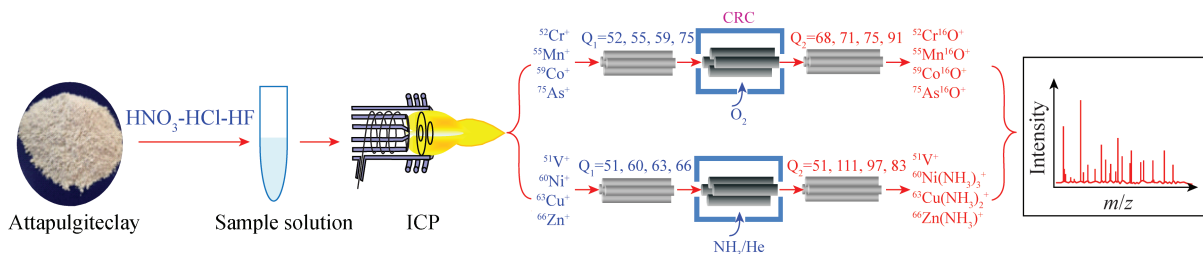
Determination of Trace Elements in Attapulgite Clay by Inductively Coupled Plasma – Tandem Mass Spectrometry

LI Tan – ping, LI Ai – yang

(Academy of New Building Materials, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Nitric acid – hydrochloric acid – hydrofluoric acid was used to speed up the digestion and improve the stability of analytical elements.
- (2) The spectral interferences in the MS/MS mode were eliminated by mass shift and on – mass methods.
- (3) The flow rate of reaction gas was optimized by using a matrix simulation solution.



ABSTRACT

BACKGROUND: Attapulgite clay is a water – rich magnesium aluminosilicate mineral with a layered chain structure. The different genesis of the deposit results in a different composition of trace elements in attapulgite clay. Elements Be, Cr, Ni, As, Cd, Sb, Hg, and Pb have adverse effects to health and environment, while V, Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Sn and Ba can affect the performance and application of attapulgite clay. Therefore, accurate analysis of trace elements in attapulgite clay can provide a theoretical basis for the high – efficiency value – added deep processing of attapulgite clay. Determination of trace elements in rocks and minerals by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) has the characteristics of low limit of detection (LOD) and high sensitivity. Complex spectral interference during the analysis is difficult to completely eliminate, even if collision reaction cell (CRC) technology is used.

OBJECTIVES: To establish an analytical method for the accurate determination of trace elements in attapulgite clay by ICP – MS/MS.

METHODS: In view of the spectral interference in the analysis process, in the MS/MS mode, O₂ and NH₃/He were added into CRC as reaction gases, and the corresponding oxide ions and cluster ions were generated by mass shift reaction to eliminate the interference. Internal standard elements with similar mass number and similar mass spectrometry behavior were selected to correct the matrix effect and stabilize the analysis signal.

RESULTS: The microwave digestion of attapulgite samples with mixed nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid can not only accelerate the digestion speed of the sample, but also maintain the stability of the analytical elements in the digestion solution. The method was used to determine 16 trace elements in national standard reference material basalt (GBW07105). The relative errors of analytes were –9.60% –8.21%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 6.0%. Under the selected analytical conditions, the LOD of analyte was 0.13 –51.6ng/L.

CONCLUSIONS: ICP – MS/MS can effectively reduce the interference of mass spectrometry and improve the accuracy and sensitivity of some specific isotopes in complex media. The method is suitable for the rapid determination of trace elements in attapulgite clay.

KEY WORDS: attapulgite clay; inductively coupled plasma – tandem mass spectrometry; trace elements; mass spectral interference; reaction gas