

地质样品中40个微量、痕量、超痕量元素的ICP-MS分析研究

胡圣虹¹ 陈爱芳² 林守麟² 袁洪林¹ 高山¹

(1. 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074; 2. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

摘要: 以基体匹配的混合标准溶液为外标校正溶液, 采用¹¹⁵In-¹⁰³Rh 双内标校正系统, 通过单个元素 Ca, Cr, Ti, Ba, La, Ce, Pr 的氧化物、氢氧化物产率的测定, 计算其等效干扰离子浓度, 并进行校正, 从而有效地抑制了分析信号的漂移、基体效应及多原子离子干扰. 针对不同岩性的地质样品, 分别采用酸消解、碱熔融样品制备体系, 在 POEMS III 上建立了等离子体质谱法同时测定微量、痕量、超痕量元素的分析方法. 用于国际地质标样 AGV-1(安山岩), BHVO-2(玄武岩), GSR-3(玄武岩), DNC-1(橄榄岩), RGM-1(流纹岩), G-2(花岗岩), JG-2(花岗岩) 的分析, 结果令人满意.

关键词: 等离子体质谱; 校正方法; 微量、痕量、超痕量元素; 地质样品.

中图分类号: O657.63; P584

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)02-0186-05

作者简介: 胡圣虹, 男, 副教授, 1964年生, 1993年毕业于中国地质大学(武汉), 获分析化学硕士学位, 现主要从事 ICP-MS 分析技术研究工作.

电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)具有灵敏度高, 精密度好, 谱线相对简单, 动态线性范围宽, 可同时进行多元素快速分析并可提供同位素信息等分析特性, 被广泛地应用于地质、冶金、石油、环境、生物、医学、材料科学等各个领域. 然而在 ICP-MS 分析中, 灵敏度的漂移及基体效应严重影响了分析的准确度和精密度, 采用标准加入法^[1]、同位素稀释法^[2]可在不同程度上改善分析质量, 但存在分析操作繁琐、价格昂贵及难以进行多元素同时分析的缺点. 多元素内标校正技术^[3,4]、外标校正技术^[5]以及内外标校正技术的结合^[6]应用于地质样品中多元素的测定获得了较为理想的分析效果. 多元素一同位素内标技术^[7]较好地克服了由于 ICP-MS 分析中的折衷条件的选择所带来的分析误差. 以天然岩石为外标的分析技术^[8]可较好地解决相同岩性样品的分析测定.

由于地质样品的复杂性, 给 ICP-MS 多元素的分析研究带来了一定的困难. 最大限度地抑制灵敏

度的漂移, 减少基体效应尤其是元素间含量的差异所引起的基体干扰, 建立准确快速的多元素分析方法仍是一项有意义的探索性工作. 本文采用模拟地质样品中天然组成比的基体匹配校正标准溶液为外标, 以¹¹⁵In-¹⁰³Rh 为双内标校正元素, 通过单个 Ca, Cr, Ti, Ba 及稀土元素的氧化物、氢氧化物的测定计算出等效的干扰浓度校正多原子离子干扰, 建立了地质样品中多元素的 ICP-MS 分析方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体光谱仪 POEMS III (美国 Thermo Jarrell Ash 公司, 该仪器质谱部分采用 VG Element PQ3, 光谱采用 TJA 公司 IRIS); 美国 Savillex Teflon 密闭溶样器; 高纯 HNO₃, HF; 用优级纯经亚沸蒸馏纯化而得; 高纯 LiBO₂ (美国 Aldrich Chemical Company); 高纯水; 18 MΩ 的高纯水由 E-pure (美国 Barnstead 公司) 制得.

1.2 仪器工作条件

等离子体质谱工作参数见表 1.

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Operation parameters for POEMS III (ICP-MS)

项目	参数	项目	参数
功率	1 350 W	接	采样深度 10 mm
氦气流速	雾化气 0.76 L·min ⁻¹	口	采样锥 1.0 mm
	辅助气 1.0 L·min ⁻¹		截取锥 0.7 mm
	等离子气 14.0 L·min ⁻¹		
	样品抽吸量 1.0 mL·min ⁻¹		抽取器 380 V
测定条件	质量采集方式 脉冲	离子透镜系统	接收器 -7.6 V
	积分时间 2 s		孔径 -35 V
	扫描次数 10		离子镜 2 4.2 V
	扫描点数 16		离子镜 3 2.5 V
	检测器电压 2 950 V		离子镜 4 -68.5 V

1.3 样品制备与分析流程

(1)对基性、超基性岩采用酸消解分析流程.准确称取 50 mg 岩石样品置于 7 mL Savillex PTFE 密封溶样器中,加入少量高纯水,润湿样品;加入 1 mL 高纯 HNO₃, 3 mL 高纯 HF,旋紧盖子于超声清洗机助溶 1 h,于 120 °C 加热 48 h,开盖于 140 °C 左右的电热板蒸干;再加入 3 mL HNO₃, 1 mL HF,加盖密封于 120 °C 加热 6~8 d;再将溶液蒸干,加入 3~5 mL 质量分数为 5% 的 HNO₃,于 105 °C 密封放置 2~3 d,最后用质量分数为 2% 的 HNO₃ 稀释,稀释因子为 1:2 000,待 ICP-MS 测定.(2)对酸性、中酸性岩采用酸消解与碱熔融联合的分析流程(酸消解分析流程同上).准确称取 50 mg 岩石样品于铂金坩埚中,加入适量高纯熔剂 LiBO₂,搅拌均匀,放入马弗炉升温到 1 250 °C,保持半小时,冷却,取出;加入 3 mL HF,在电热板上于 120 °C 左右加热近干,再加 4 mL 1:1 HNO₃ 浸取盐类,用 10% 的 HNO₃ 转移到 15 mL Savillex PTFE 密封溶样器中,于 105 °C 加热 2~3 d,最后用质量分数为 2% 的 HNO₃ 稀释,稀释因子为 1:2 000,待 ICP-MS 测定.(3)样品测定.在所选定的 POEMS III 最佳工作条件下,先进行分析系统的标准化,再按如下顺序测定:样品空白→校正溶液→质量监控样(国际标样或标准溶液)→样品(10 个)→样品空白→质量监控样→样品(10 个)→样品空白.

1.4 基体匹配标准的配制

根据 20 个地质标准物质中各元素平均质量浓度的统计计算,并进行各元素间质量浓度比值的归一化,配制基体匹配标准溶液,如表 2 所示.

1.5 内标元素的选择

在 ICP-MS 分析中,内标元素能有效地监控和

表 2 基体匹配标准溶液

Table 2 Matrix-matched standard solutions

元素	(ng·mL ⁻¹)			
	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4
Ba, Sr	50	100	500	1 000
Cr, Rb, Zn, Zr	25	50	250	500
Li, Ni, Cu, V	5	10	50	100
B, Co, Ga, Nb, Pb, Th, Sc	2	4	20	40
Be, Cs, Ge, Hf, Mo, Sn, Ta, U, W, Cd, Y, Sm	1	2	10	20
Ce	8	16	80	160
La, Nd	4	8	40	80
Pr	1.6	3.2	16	32
Gd, Dy	0.5	1	5	10
Eu, Tb, Er, Yb	0.2	0.4	2	4
Ho, Tm	0.1	0.2	1	2
Lu	0.05	0.1	0.5	1

校正分析信号的短期和长期漂移,并对基体效应具有明显的补偿作用.通过对 In, Rh, Re 作为内标元素的行为特征及其对基体补偿作用的对比实验研究表明:采用 ¹¹⁵In 为内标,轻质量端元素的回收率相对较高;以 ¹⁰³Rh 为内标,重质量端元素的回收率相对较高;对于中间质量数的元素,采用 3 种不同的内标均可获得较好的回收率,其中以 ¹¹⁵In 为最佳.考虑到内标元素的选择应在电离电势及质量数尽可能接近被测元素,以确保其电离及质谱行为特征相似.本方法选择 ¹¹⁵In-¹⁰³Rh 双内标元素校正系统,以 ¹¹⁵In 校正质量数小于 160 的元素;以 ¹⁰³Rh 校正质量数大于 160 的元素.实验表明:采用 In-Rh 双内标校正系统,具有明显的基体补偿作用,各分析元素的回收率有明显改善.

1.6 多原子离子干扰的校正

在地质样品多元素同时分析中,“多原子”或“加合物”离子的干扰往往比同量异位干扰更为严重,其主要的多原子干扰在于 Ca, Cr, Ti 等元素的氧化物对过渡元素的干扰;轻稀土元素的氧化物、氢氧化物形成对重稀土元素的干扰,以及 Ba 的 7 个天然同位素所形成的氧化物、氢氧化物对轻稀土元素的干扰.为校正多原子离子的干扰,我们分别采用单个的 Ca, Cr, Ti, La, Ce, Pr 和 Ba 测定氧化物 CaO, CrO, TiO, LaO, CeO, PrO, BaO 及氢氧化物 LaOH, CeOH, PrOH, BaOH 的产率,并计算出对应质量数的等效浓度,加以校正.如 ⁴⁴CaO 对 ⁶⁰Ni, ⁵⁰CrO 对 ⁶⁶Zn, ⁵⁰TiO 对 ⁶⁶Zn, ¹⁴¹PrO 对 ¹⁵⁷Gd, ¹⁴⁰CeOH 对 ¹⁵⁷Gd, ¹³⁵BaO 对 ¹⁵¹Eu, ¹³⁰BaO 对 ¹⁴⁶Nd, ¹³⁰BaOH 对 ¹⁴⁷Sm 的干扰.

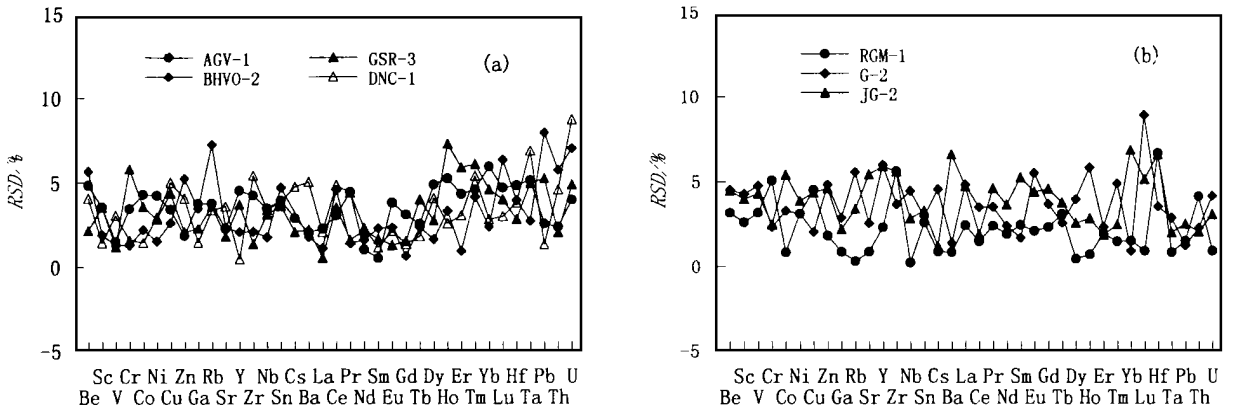


图 1 标准样品分析结果的相对标准偏差

Fig. 1 Relative standard deviation of analytical data for SRM

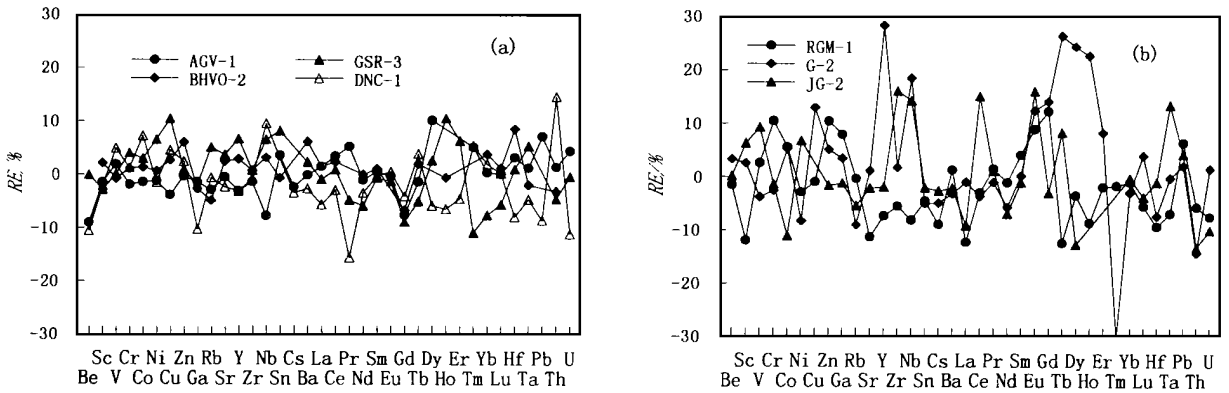


图 2 标准样品分析结果与推荐值的相对误差

Fig. 2 Relative error of analytical data between this work and recommend values

1.7 检出限和测定限

以 2% HNO₃ 空白溶液连续测定 11 次的 3 倍标准偏差所对应的质量浓度值计算检出限, 各元素的检出限在 0.000 5~0.4 ng·mL⁻¹之间; 以样品空白溶液连续测定 11 次的 10 倍标准偏差所对应的含量计算定量测定限, 各元素的定量测定限在 0.5×10⁻⁶~22.5×10⁻⁶之间.

2 结果

(1)标准参考物质分析结果的相对标准偏差. 按照所建立的分析方法, 在不同的时间内进行 AGV-1(安山岩), BHVO-2(玄武岩), GSR-3(玄武岩), DNC-1(橄榄岩), RGM-1(流纹岩), G-2(花岗岩), G-2(花岗岩)等 7 个不同岩性的地质标准参考物质的重复测定, 标准样品分析结果的相对标准偏差如图 1a, 1b 所示. 除个别样品的极少数元素外,

绝大部分元素分析结果的相对标准偏差均优于 5%.

(2)标准参考物质分析结果与推荐的相对误差. 7 个不同岩性地质标准参考物质的分析结果与推荐值的相对误差如图 2 所示, 从图中可以看出对于基性、超基性岩, 绝大部分元素分析结果的相对误差优于 10%; 而对于酸性岩, 大部分元素分析结果的相对误差小于 10%.

(3)标准参考物质分析结果. 7 个不同岩性地质标准参考物质的分析结果及相对偏差如表 3 所示, 其中推荐值引自文献[9]和资料^①.

3 结论

采用模拟天然岩石含量组成比的基体匹配标准进行校正, 可较好地抑制由于元素间含量比的差异

① Wilson S A. Data compilation for U.S.G.S. reference material BHVO-2, Hawaiian Basalt, U.S.G.S. Open File Report, 1997.

表3 样品分析结果

Table 3 Analytical results of samples

元素	AGV-1(安山岩)		BHVO-2(玄武岩)		GSR-3(玄武岩)		DNC-1(橄辉岩)		RGM-1(流纹岩)		G-2(花岗岩)		JG-2(花岗岩)								
	推荐值	测定值	偏差	推荐值	测定值	偏差	推荐值	测定值	偏差	推荐值	测定值	偏差	推荐值	测定值	偏差						
Be	2.1	1.91	0.09	1.01	0.06	2.5	2.50	0.05	1	0.89	0.04	2.4	2.4	0.08	2.5	2.58	0.12	3.3	3.31	0.15	
Sc	12.2	12.0	0.43	32	32.7	0.63	15.2	14.8	0.53	31	30.3	0.44	4.4	3.88	0.10	3.5	3.59	0.15	2.47	2.63	0.10
V	121	123	1.87	317	315	4.09	167	167	2.03	148	155	4.78	13	13.3	0.42	36	34.7	1.65	3	3.28	0.14
Cr	10.1	9.91	0.34	280	283	3.67	134	139	8.12	270	273	4.39	3.7	4.09	0.21	8.7	8.48	0.20	7.6	7.50	0.19
Co	15.3	15.1	0.65	45	45.6	1.02	46.5	47.9	1.73	57	61.2	0.90	2	2.11	0.02	4.6	4.85	0.16	4.3	3.83	0.21
Ni	16	15.8	0.67	119	120	1.85	140	149	4.24	247	243	7.16	4.4	4.28	0.13	5	4.59	0.14	2.1	2.24	0.09
Cu	60	57.7	1.98	127	130	3.43	48.6	53.7	2.35	96	100	5.05	11.6	11.5	0.52	11	12.4	0.25	0.4	0.56	0.02
Zn	88	87.8	1.64	103	109	5.73	150	151	3.13	66	67.7	2.76	32	35.4	0.64	86	90.5	4.36	12.7	12.5	0.58
Ga	20	19.7	0.74	21.7	21.1	0.74	24.8	24.3	0.56	15	13.5	0.20	15	16.2	0.14	23	23.8	0.69	19	18.8	0.41
Rb	67.3	65.4	2.47	9.8	9.33	0.68	37	38.9	1.41	4.5	4.47	0.15	150	150	0.46	170	155	8.63	297	281	9.57
Sr	662	659	14.91	389	399	9.32	1100	1142	20.78	144	141	5.08	110	97.7	0.85	478	484	12.34	16	15.7	0.85
Y	20	19.40	0.88	26	26.8	0.56	22	23.5	0.87	18	17.4	0.08	25	23.2	0.54	11	14.1	0.85	88.2	86.6	5.12
Zr	227	224	9.52	172	173	3.66	277	279	3.84	38	37.7	2.05	220	208	11.72	309	315	11.59	101	117	6.57
Nb	15	13.9	0.48	18	18.6	0.33	68	72.5	2.27	3	3.29	0.11	8.9	8.19	0.02	12	14.2	0.63	15	17.2	0.49
Sn	4.2	4.36	0.17	1.9	1.89	0.09	2	2.16	0.08	1.41	1.41	0.05	4.1	3.92	0.10	1.8	1.71	0.05	2.5	2.45	0.08
Cs	1.28	1.25	0.04	0.08	0.02	1.2	0.45	0.01	0.34	0.33	0.02	9.6	8.75	0.08	1.34	1.28	0.06	7.5	7.31	0.09	
Ba	1226	1226	25.34	130	138	2.48	526	539	11.95	118	115	5.81	810	821	6.84	1882	1823	25.15	67	65.6	4.35
La	38	38.6	0.88	15	15.2	0.17	56	55.5	0.31	3.6	3.40	0.07	24	21.1	0.51	89	88.2	4.24	20.1	18.3	0.87
Ce	67	69.4	2.13	38	38.9	1.78	105	106	3.76	10.6	10.3	0.50	47	45.7	0.67	160	154	5.37	19.3	48.6	0.91
Pr	7.6	8.01	0.36	5.10	0.07	13.2	12.6	0.20	1.3	1.10	0.05	4.7	4.77	0.11	18	17.8	0.62	6.01	6.08	0.28	
Nd	33	32.7	0.34	25	25.0	0.41	54	50.9	1.11	5.2	5.03	0.12	19	18.8	0.36	55	51.9	1.24	25.8	24.0	0.87
Sm	5.9	5.94	0.03	6.2	6.27	0.14	10.2	10.1	0.17	1.38	1.38	0.02	4.3	4.48	0.11	7.2	7.22	0.12	7.72	7.64	0.40
Eu	1.64	1.64	0.06	1.99	0.05	3.2	3.16	0.04	0.59	0.59	0.01	0.66	0.72	0.02	1.4	1.58	0.09	0.09	0.10	0.00	
Gd	5.2	4.81	0.15	6.3	5.89	0.04	8.5	7.75	0.12	2	1.92	0.03	3.7	4.16	0.10	4.3	4.91	0.18	7.1	6.89	0.31
Tb	0.7	0.69	0.02	0.9	0.92	0.02	1.2	1.14	0.05	0.41	0.43	0.01	0.66	0.58	0.02	0.48	0.61	0.02	1.5	1.63	0.06
Dy	3.6	3.97	0.19	5.33	0.09	5.6	5.75	0.16	3	2.83	0.12	4.1	3.96	0.02	2.4	2.99	0.12	11.5	10.1	0.26	
Ho	0.67	0.81	0.04	1.04	0.03	0.88	0.97	0.07	0.62	0.58	0.01	0.95	0.87	0.01	0.4	0.49	0.03	1.4	1.92	0.05	
Er	1.7	2.09	0.09	2.65	0.03	2	2.13	0.13	2	1.91	0.06	2.6	2.55	0.05	0.92	1.00	0.02	4.95	6.20	0.11	
Tm	0.25	0.26	0.01	0.33	0.01	0.28	0.25	0.02	0.33	0.35	0.02	0.37	0.36	0.01	0.18	0.13	0.01	0.7	1.02	0.03	
Yb	1.72	1.73	0.10	2	2.08	0.05	1.5	1.39	0.06	2	2.04	0.06	2.6	2.58	0.04	0.8	0.78	0.01	7.34	7.33	0.50
Lu	0.27	0.27	0.01	0.28	0.28	0.02	0.19	0.18	0.01	0.32	0.32	0.01	0.4	0.38	0.00	0.11	0.11	0.01	1.22	1.18	0.06
Hf	5.1	5.27	0.25	4.1	4.46	0.18	6.5	6.58	0.19	1.01	0.93	0.04	6.2	5.63	0.38	7.9	7.33	0.26	5.36	5.31	0.35
Ta	0.9	0.91	0.05	1.4	1.37	0.04	4.3	4.54	0.23	0.098	0.09	0.01	0.95	0.89	0.01	0.88	0.88	0.03	1.9	3.16	0.06
Pb	36	38.6	0.99	1.86	0.15	7.2	5.24	0.28	6.3	5.77	0.08	24	25.6	0.39	30	30.7	0.38	32.8	34.2	0.66	
Th	6.5	6.60	0.16	1.2	1.16	0.07	6	5.73	0.12	0.2	0.23	0.01	15	14.2	0.59	24.7	21.2	0.48	29.7	25.8	0.53
U	1.92	2.01	0.08	0.40	0.03	1.4	1.40	0.07	0.1	0.09	0.01	5.8	5.37	0.05	2.07	2.10	0.09	12.5	11.3	0.35	

AGV-1, BHVO-2, GSR-3 的样品数为7,其余的样品数为5.

所带来的基体干扰;采用 $^{115}\text{In}-^{103}\text{Rh}$ 双内标校正系统,可有效地监控和校正分析信号的短期和长期漂移,并对基体效应具有明显的补偿作用.对于基性、超基性岩,采用 $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 密封消解;对于中、酸性岩,采用 LiBO_2 碱熔融及酸消解结合的样品处理方法,在 POEMS III 上建立的地质样品中微、痕、超痕量元素的 ICP-MS 分析方法,具有准确度高、精密度好、分析简便快速等特点,可广泛用于不同岩性地质样品中多元素的同时分析.

参考文献:

- [1] Jenner G A, Longerich H P, Fryer B J, et al. Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples: a critical evaluation based on case studies [J]. *Chem Geol*, 1990, 83: 105~118.
- [2] Xie Q, Jain J, Sun M, et al. ICPMS analysis of basalt BIR-1 for trace elements [J]. *Geostand Newslett*, 1994, 18: 53~63.
- [3] Thompson J J, Houk R S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Appl Spectrosc*, 1987, 41: 801~806.
- [4] Doherty W. An internal standardization procedure for the determination of yttrium and the rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Spectrochim Acta*, 1989, 44B: 263~280.
- [5] Cheatham M M, Sangrey W F, White W M. Sources of error in external calibration ICPMS analysis of geological samples and an improved non-linear drift correction procedure [J]. *Spectrochim Acta*, 1993, 48B: 487~506.
- [6] Schonberg G. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICPMS [J]. *Geostandards Newsletter*, 1993, 17: 81~97.
- [7] Eggin S M, Woodhead J D, Kinslet L, et al. Sample method for the simultaneous and precise analysis of 40 or more trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardization [J]. *Chem Geol*, 1996, 134: 311~326.
- [8] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素 [J]. *地球化学*, 1996, 25: 532~558.
- [9] Govindaraju K. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards [J]. *Geostandards Newsletter*, 1994, 18 (special issue): 1~158.

ICP-MS ANALYTICAL RESEARCH INTO 40 TRACE AND ULTRA-TRACE ELEMENTS IN GEOLOGICAL SAMPLES

Hu Shenghong¹ Chen Aifang² Lin Shoulin² Yuan Honglin¹ Gao Shan¹

(1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Faculty of Material Sciences and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The analytical method of major, trace and ultra-trace elements is applied to geological samples using ICP-MS. In order to minimize matrix effects of inter-elements, the matrix-matched calibration solutions were prepared, simulating the composition of natural rocks obtained from statistically-calculated average values of 20 geological samples. The resulting values are then normalized. Two separate internal standards of $^{115}\text{In}-^{103}\text{Rh}$ are selected to compensate the drift of analytical signals. Polyatomic ion interference is calibrated by measuring the oxides (MO^+) and hydroxides (MOH^+) with individual element solution for the ratio of MO^+/M^+ and MOH^+/M^+ and the concentrations are then equivalently calculated. The proposed method is applied to the analysis of seven standard reference materials. For the most trace elements, the relative errors between this work and the recommend values are greater than 10% and the relative standard deviations are greater than 5%.

Key words: ICP-MS; calibration technology; trace and ultra-trace elements; geological sample.