

电感耦合等离子体质谱法测定 花岗岩、沉积物中的微量元素

漆亮, 胡静

(中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学开放实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 本文报道了应用电感耦合等离子体质谱法测定花岗岩和沉积物中 37 个元素的方法, 方法简便可靠, 50 mg 样品在封闭溶样装置中, 用 1 mL HF, 1 mL HNO₃ 于 200 °C 消化 12 h 以上, 不溶残渣用 40 % HNO₃(V/V) 于 140 °C 加热溶解 3 h。以 Rh 作内标来扣除基体效应及仪器漂移带来的影响。大多数元素, 包括 Zr、Hf 在内其测定值与推荐值相比较相对误差小于 10 %。溶样装置为自制带不锈外套封闭溶样装置。

关键词: 微量元素; ICP-MS; 花岗岩; 沉积物

等离子体质谱由于其灵敏度高, 干扰少, 质谱图简单的特点已广泛应用于地质样品的测定^[1~2]。HF、HNO₃ 由于很容易用亚沸蒸馏法提纯, 已成功地应用于硅酸盐、碳酸盐等岩石样品的分解^[2, 10]。但是对于花岗岩和沉积物由于其中含有锆石等副矿物, 因此很难溶解, Zr、Hf 的回收率通常仅有 50 % 左右^[10]。Wu^[10], Balarm^[2], Yoshida^[11] 等人应用 HF, HNO₃ 和 HClO₄ 在微波炉中分解 NIST SRM 1646 (沉积物), NIST SRM 2704 (沉积物), NIST SRM 2709 (土壤), NIST SRM 2711 (土壤), JG-1 (花岗闪长岩) 等样品, 其 Zr 的回收率在 35.6 % ~ 75.5 % 之间。Totland^[8] 比较了三种分解方法, 对花岗岩标样 G-2, 仅碱熔结果与推荐值一致, 而敞开溶解和微波溶解, 其 Zr 的回收率仅 30 % 左右。虽然碱溶的方法^[3, 4, 6] 对于含难溶副矿物样品是非常有效的, 但是由于溶液中含有大量碱金属离子使得基体效应增大, 仪器易漂移, 并且由于需要增加稀释倍数, 使得各元素检出限增高。微波消解分解是一种快速有效的方法^[11, 5, 7, 9, 12], 但 Zr、Hf、Cr、Ti 等元素结果仍偏低, 这是由于至目前为止文献报道其溶样时间仅几分钟至 1 h。在如此短时间内, 锆石等难溶矿物还不能完全溶解。

在本文中我们发现, 只要提供足够的分解温度和时间, HF, HNO₃ 是可以将花岗岩和沉积物完全分解的。封闭溶样是一个传统的方法^[1], 它具有装置简单, 可以长时间在烘箱中加热的特点, 这对于难溶矿物的分解是非常有用的。HF, HNO₃ 很容易提纯, 因此本实验的空白值和检出限极低。用此方法我们成功地分析了我国 12 个沉积物国际标样和 1 个花岗岩国际标样。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Finnigan MHT ELEMENT 型高分辨等离子体质谱仪, 分辨率 300, 3000, 7500 可调。

表 1 仪器工作参数

Parameter	Value	Parameter	Value
Focus offset	49.78%	Extraction	-2000.0 V
Ua Ub	-1.002%	Focus	-895.4 V
Cool gas	13.50 L/min	Resolution	300 and 3000
Aux gas	1.30 L/min	Run	4
Sample gas	0.70 L/min	Pass	5
additional	0.40 L/min	Points per peak	10
Plasma power	1200w		

1.2 样品的溶解

取 0.0500 g 样品于封闭溶样装置中, 加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO₃, 在低温电热板上蒸干, 以去掉大部分 SiO₂, 取下, 冷却, 加入 1 mL HF, 1 mL HNO₃, 加盖密封, 放入已升温至 200 °C 的烘箱中, 加热 12 h 以上(过夜), 取出, 冷却, 去盖, 加入 0.5 mL 1 μg/mL 的 Rh 内标溶液, 在电热板上蒸干, 加入 1 mL HNO₃ 再蒸干, 重复一次。最后残渣用 6 mL 40 % HNO₃ 在 140 °C 封闭溶解 3 h, 取出, 冷却将溶液转移至 50 mL 塑料试管中, 待测。样品空白与样品同样处理。对元素 V、Cr、Co、Ni、Cu 和 Hf 用中分辨率(3000)测定, 其它元素用低分辨率(300)测定。

1.3 标样溶液的配制及检出限

单元素标准溶液用其高纯金属或其氧化物配制成 1000 mg/L 的标准贮备液。混合标样溶液为 10 mg/L, 分为 3 组: (1) Li、Be、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、

Ga, Rb, Sr, Cs, Ba, Pb, Th, U; (2) Sc, Y 和 14 个稀土元素; 3) W, Mo, Nb, Ta, Zr, Hf。标准溶液(1)和(2)其介质为 3 % HNO₃, 标准溶液(3)介质为 3 % HNO₃ 和 0.2 % HF。然后将所有元素配制成 10 ~ 100 μg/L 的标准系列。在此浓度水平下, 所有元素均可配制在一起, 而不会发生沉淀现象, 此标准溶液可至少稳定 2 周以上, 而不会发生浓度变化。

2 结果和讨论

2.1 温度和时间对样品分解的影响

本实验所用标样为我国沉积物地球化学标样

表 2 温度和时间对样品溶解的影响 μg

元素	150 °C			170 °C			200 °C			Certified
	4d	5d	6d	18h	36h	48h	6h	12h	18h	
Zr	221	224	247	376	426	474	401	478	483	490
Nb	34.9	35.2	33.2	37.9	38.1	35.9	36.3	35.8	35.4	35
Hf	7.25	7.31	8.18	11.5	14.2	14.4	12.5	14.5	14.7	15
Ta	3.01	3.13	3.35	3.15	3.30	3.01	3.55	3.47	3.50	3.7
Y	15.6	15.7	15.5	16.6	16.9	16.2	17.3	17.1	17.5	18
La	26.2	27.3	27.5	26.9	26.2	27.0	26.0	25.8	26.5	30
Ce	52.2	51.4	52.8	63.3	55.7	52.6	52.7	54.1	54.5	54

2.2 残渣的溶解

由于使用了 HF 分解样品, 而 HNO₃ 又不能将 HF 完全赶尽, 因此残渣中必定保留一些氟化物沉淀, 这些细小的白色沉淀可以使 Zr, Hf 和稀土的结果严重偏低, 只有在一定的温度和压力下, 这些沉淀才会溶解。敞开溶解时, Zr, Hf, REE 的结果严重偏低, 而在 140 °C 封闭溶解 3 h, 测定结果与推荐值基本一致。

2.3 标样结果讨论

表 3 给出了各标样的推荐值和测定值, 其测定

GSD1—12, 以及花岗岩标样 GSR—1。花岗岩和沉积物中含有锆石等矿物, 非常难溶解, 特别是 GSD—8, 因此要求足够高的温度和足够的时间来分解它们, 温度越高, 分解完全所用的时间就越短, 表 2 给出了分解沉积物标样 GSD—8 时, 其温度和时间的关系。在分解温度为 150 °C 时, 即使分解 6 天时间, 其 Zr, Hf 的回收率仅 50 % 左右, 当分解温度增加到 170 °C, 分解时间为 18 h 时, Zr, Hf 的回收率为 75 % 左右, 当分解温度增加到 200 °C 时, 12 h 可以使 Zr, Hf 定量回收。

值为 4 次测定的平均值, 由其标准偏差的数据可以看出, 对大多数元素其测定精密性优于 5 %, 其相对误差优于 10 %, 由于花岗岩中 Li, Sc, V, Cr, Co, Cu 和 Zn 的浓度较低, 其测定相对误差稍大。

对大多数稀土元素, 特别是轻稀土元素测定值与推荐值吻合较好, 但一些重稀土元素的误差稍大, 在 10 % 至 25 % 之间, 表现在 GSD—1 中的 Tm, GSD—1 中的 Lu, GSD—8 中的 Ho, 以及 GSD—2 中的 Eu。其他微量元素除, GSD—2 中 Pb, GSD—8 中 Ga 外, 均与推荐值吻合较好。

Table 3 Analytical Results for Reference Materials

Data are in μg/g S= Standard Deviation

element	GSD—1 (sediment)		GSD—2 (sediment)		GSR—1 (granite)		GSD—8 (sediment)	
	Mean ± S n= 4	Consensus	Mean ± S n= 4	Consensus	Mean ± S N= 4	Consensus	Mean ± S n= 4	Consensus
Li	30.1 ± 4.8	29.6	105 ± 5	101	145 ± 8	131	11.6 ± 1.8	13.2
Sc	15.4 ± 0.3	15.6	4.37 ± 0.11	4.4	6.21 ± 0.10	6.1	5.35 ± 0.79	5.7
V	123 ± 3	121	14.2 ± 0.7	16.5	20.3 ± 1.4	24	23.3 ± 1.3	26
Cr	201 ± 7	194	10.4 ± 0.9	12.2	2.19 ± 0.31	5	7.38 ± 0.38	7.6
Co	22.3 ± 0.7	20.4	2.09 ± 0.05	2.6	3.06 ± 0.18	3.4	3.31 ± 0.06	3.6
Ni	82.1 ± 0.8	76	4.82 ± 0.36	5.5	1.35 ± 0.14	2.3	2.53 ± 0.24	2.7
Cu	25.6 ± 2.3	21.8	5.74 ± 0.24	4.9	3.53 ± 0.22	3.2	4.94 ± 0.78	4.1
Zn	83 ± 3.2	79	37.8 ± 3.3	44	27.0 ± 1.0	28	42.5 ± 2.1	43
Ga	21.9 ± 0.7	23	27.3 ± 0.4	27.4	20.6 ± 0.1	19	9.97 ± 0.43	18

(续表3)

Rb	116±1	116	449±7	470	453±15	466	131±2	132
Sr	519±19	525	27.9±0.7	28	112±2	106	55.7±2.3	52
Y	24.7±1.1	22.5	70.6±2.5	67	67.8±1.7	62	17.3±1.2	18
Zr	298±3	310	436±8	460	152±8	167	462±8	490
Nb	36.6±0.9	35	96.4±5	95	44.2±0.9	40	36.4±1.4	35
Mo	0.75±0.08	0.74	2.22±0.09	2	4.13±0.30	3.5	0.57±0.03	0.54
Cs	4.00±0.10	5.1	15.7±0.5	16.6	38.8±0.7	38.4	3.22±0.10	3.6
Ba	911±3	950	173±5	185	315±9	343	433±13	480
La	39.0±1.0	43	84.2±1.6	90	53.9±1.2	54	27.2±2.5	30
Ce	84.8±1.3	81	185±4	192	112±3	108	52.5±0.5	54
Pr	9.69±0.17	10	18.5±0.4	18.6	12.8±0.3	12.7	5.62±0.29	5.7
Nd	37.3±1	39	57.9±1.5	62	44.3±1.0	47	19.6±1.5	21
Sm	7.28±0.16	7.2	10.6±0.7	10.8	9.69±0.08	9.7	3.58±0.11	3.8
Eu	1.76±0.06	1.8	0.31±0.02	0.49	0.82±0.03	0.85	0.52±0.01	0.56
Gd	5.94±0.20	6.1	8.79±0.24	9.5	8.64±0.19	9.3	3.04±0.14	3.5
Tb	0.83±0.02	0.86	1.64±0.03	1.8	1.62±0.06	1.65	0.48±0.01	0.54
Dy	4.34±0.13	4.4	11.1±0.4	11	10.1±0.4	10.2	2.67±0.07	2.6
Ho	0.85±0.05	0.91	2.42±0.11	2.9	2.14±0.06	2.05	0.62±0.03	0.96
Er	2.29±0.07	2.3	8.16±0.39	8	6.49±0.15	6.5	1.77±0.08	1.8
Tm	0.36±0.01	0.42	1.45±0.09	1.55	1.11±0.04	1.06	0.31±0.03	0.36
Yb	2.44±0.15	2.36	10.8±0.5	11	7.68±0.23	7.4	1.94±0.10	2.1
Lu	0.38±0.02	0.45	1.63±0.11	1.6	1.18±0.04	1.15	0.34±0.01	0.36
Hf	9.39±0.17		20.5±1.3	20	5.84±0.30	6.3	13.4±0.3	15
Ta	3.47±0.04	3.7	14.7±0.7	15.3	7.07±0.30	7.2	3.59±0.51	3.7
W	1.08±0.08	1.04	22.5±1.1	24.4	7.87±0.61	8.4	2.02±0.25	1.95
Pb	28.5±0.9	24.4	43.4±2.8	32	34.7±0.6	31	22.6±1.1	21
Th	29.6±1.9	28	71.8±3	70	56.4±2.7	54	13.4±0.9	13.4
U	4.93±0.23	4.4	17.8±0.9	17	20.4±1.1	18.8	3.31±0.12	3

参考文献:

- [1] Bernas, B. (1968), A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic spectrometry, *Analytical Chemistry*, 52, 2242-2249.
- [2] Balaram, V., Anjaiah, K. V. and Reddy, M. R. P. (1995). Comparative study on the trace and Rare Earth Elements analysis of an Indian polymetallic nodule reference sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, 120, 1401-1406.
- [3] Hall G. E. M and Pechat, J. C. (1990). Analysis of standard reference materials for Zr, Nb, Hf and Ta by ICP-MS after lithium metaborate fusion and cupferon separation. *Geostandards New letter*, 14, 197-206.
- [4] Jarvis K. E. (1990). A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Chemical Geology*, 83, 89-103.
- [5] Lamothe, P. J., Fries T. L. and Consul, J. J. (1986). Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geologic samples. *Analytical Chemistry*, 58, 1881-1886.
- [6] Sch(berg, G. (1993). Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards New letter*, 17, 81-97.
- [7] Sen Gupta, J. G. and Bertrand N. B. (1995). Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven, *Talanta*, 42, 1595-1607.
- [8] Totland M., Jarvis I. and Jarvis K. E. (1992). An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, *Chemical Geology*, 95, 35-62.

(下转第 170 页)

1 d 后,用慢火煮至清亮,加 10 滴 H_2O_2 ,待大量气泡产生后,再加热赶尽 H_2O_2 ,加 2 mL 浓 HCl 煮沸,冷却,定容至 50 mL 容量瓶,取 5 mL 按实验方法测定铝,结果见表 1。

表 1 发样分析及结果

试样	测定值 $\mu\text{g/g}$	RSD %, $n=5$	标准回收率 %, 加 Al(III) $4\mu\text{g}$
发样 1	49.8	2.0	102
发样 2	39.2	2.0	102

参考文献:

[1] 铬天青 S 分光光度法测定微量铝—铝的二元与三元铬

合物比较.北京:高等教育出版社,1992.366-370.

- [2] 黄应平,黎心懿,张小华.对氮苯基荧光酮光度法测定微量铝.冶金分析,1997,17(1):5.
- [3] 余定学,周俊杰,邬春华,杨光宇,尹家元.二磺基苯基荧光酮光度法测定铝的研究和应用.光谱实验室,1999,12(1):71-73.
- [4] 邬春华,古 昆,尹家元,杨光宇,周世平.4-(H 酸偶氮)-1-苯基-3-甲基吡唑酮光度法测定铝.分析实验室,1999,18(4):83-85.

Study on Spectrophotometric Determination of Aluminium in hair

MA Sha, YIN Guo-jian, WANG Liang, YIN Jia-yuan

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Colour reaction of 2-(H-acidazo)-4,5-dinitrophenol (HADNP) with aluminium was studied in $\text{pH}=5.3$ $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\text{-HCl}$ buffer solution, HADNP can react with Al(III) to form an 3:1 stable complex. The molar absorptivity is $3.292 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ at 570 nm. Beer's law is obeyed in the range of $0 \sim 12 \mu\text{g}/25\text{mL}$. This method can be applied to the determination of Aluminium in hair with satisfactory results.

Keywords: 2-(H-acidazo)-4,5-dinitrophenol; spectrophotometry; hair; Aluminium

(上接第 142 页)

- [9] Wang C. - F., Yang J. Y., Ke and C. H. (1996). Multi-elements analysis of airborne particulate matter by various spectrometric method after microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 320, 207-216.
- [10] Wu S., Zhao, Y. - H. And Fang, X. (1996). Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon-containing solid samples using the microwave-assisted nitric acid-hydrofluoric acid-hydrogen peroxide-boric acid digestion system. *Journal of Analytical Atomic spectrometry*, 11,

287-296.

- [11] Yoshida, S., Muramatsu, Y., Mi, K. T. and Mi and Uchida, Y. (1996). Determination of major and trace elements in Japanese rock reference samples by ICP-MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 63, 195-206.
- [12] Zhou, C. Y., Wong, M. K. and Koh, L. L. (1995). Orthogonal array design for the optimization of closed-vessel microwave digestion parameters for the determination of trace metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 314, 121-130.

Determination of Trace Elements in Sediment and Granite by Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry

QI Liang, HU Jing, DENG Hai-ling

(Institute of Geochemistry ore deposit open laboratory, Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002, China)