

等离子体质谱法测定黑色页岩中的稀有分散元素

漆亮, 胡静, 邓海琳

(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: 本文建立了一种用 HNO_3 , HF 于自制封闭溶样装置中分解黑色页岩。等离子体质谱法测定黑色页岩中的 Ga, Ge, Se, Cd, In, Te, Re, Tl 等八个稀有分散元素的方法。该方法具有简单, 快速, 准确的特点, 一次溶样可同时测定所有分散元素。除低含量元素外, 方法精密度优于 7%, 对 U.S.G.S 标样 GXR-1, GXR-2, GXR-3 的分析结果与推荐值基本相符。

关键词: ICP-MS; 黑色页岩; 分散元素

分散元素中 Se, Te, Ge, Re 均属于易挥发元素。

在应用高沸点酸如 HClO_4 在加热分解过程中, 均有不同程度的损失。黑色页岩中由于含有大量的有机炭和无机炭(约 3%), 因此在样品分解过程中必须使用强氧化性酸 HNO_3 , HClO_4 才能使炭分解, 而使用 HClO_4 引入的 Cl^- 会严重干扰 Ge, Se 的测定。本文使用一种自制的封闭溶样装置, 用 HNO_3 , HF 于 190°C 分解样品 3 h, 游离的 HF 用 HBO_3 络合。分解后的样品, 不经蒸发, 直接稀释测定, 避免了易挥发元素的损失, 因此可以同时测定全部分散元素。实验证明对于 50 mg 样品, 1.5 mL HNO_3 , 4 滴 HF , 可以使样品完全分解。

等离子体质谱法已广泛应用于地质样品中 As, Se, Te, Bi 的测定^[1-3], 地质样品中 Se, Te 的含量极低, 其测定均采用氢化物发生法^[1, 4, 5], 或共沉淀法^[3] 富集。另外, 植物和生物样品中低含量的易挥发元素测定均采用氢化物发生法测定, 该法具有极低的检出限, 但其分析手续相对较为复杂, 并且只能测定易挥发元素。黑色页岩中大部分分散元素含量均较高, 因此可以不用分离富集直接测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验所用仪器为 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨等离子体质谱仪。所有仪器参数见表 1。实验所用试剂均为分析纯试剂经蒸馏提纯。

1.2 样品分析流程

准确称取 50 mg 样品于封闭溶样装置中, 加入 1.5 mL HNO_3 , 4 滴 HF , 加盖密封于 190°C 的烘箱

中加热 3 h, 取出冷却, 加入 250 ng Rh 作为内标元素, 加入 3% 的硼酸 1 mL, 将溶液转移到 25 mL 塑料瓶中, 稀释到刻度, ICP-MS 测定。

Table 1 Instrumental Operation Conditions

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
Aux gas	1.30 L/min	Run	4
Sample gas	0.65 L/min	Pass	5
additional	0.40 L/min	Samples per peak	10
Plasma power	1200w		

1.3 方法的测定限及同位素的选择

测定限是指对全流程空白溶液连续测定 6 次的标准偏差 3 倍所对应的浓度值。本方法的测定限及同位素选择见表 2。

表 2 测定限(10^{-9})及同位素选择

元素	测定限	元素	测定限
Ga ⁷¹	0.13	In ¹¹⁵	0.009
Ge ⁷⁴	0.08	Te ¹²⁶	0.17
Se ⁷⁷	1.2	Re ¹⁸⁷	0.002
Cd ¹¹⁴	0.07	Tl ²⁰⁵	0.003

2 结果和讨论

2.1 准确度

按上述分析流程, 对 U.S.G.S 标样 GXR-1 (Jasperoid); GXR-2 (Soil); GXR-3 (Deposit) 进行分析, 结果列于表 3。由表 3 可以看出, 本方法的测定值与推荐值基本一致。但低含量元素误差相对较大。黑色页岩中分散元素含量较高, 本方法的分析结果误差较小。

表 3 标样分析结果 $\mu\text{g/g}$

元素	GXR-1		GXR-2		GXR-3	
	测定值	推荐值	测定值	推荐值	测定值	推荐值
Ga	13.2	13.8	35.4	37	22.6	18
Ge	3.14		1.31		115	110
Se	15.5	16.6	0.85	0.61	< 1.0	0.15
Cd	3.67	3.3	3.86	4.1	1.35	1.8
In	0.83	0.77	0.18	0.252	0.041	0.058
Te	14.9	13	0.70	0.69	< 0.2	0.009
Re	0.006		0.007		0.27	
Tl	0.39	0.39	0.89	1.03	3.40	3.6

2.2 精密度

对黑色页岩样品 SH-57 平行测定 5 次, 其结果及精密度见表 4。

表 4 样品分析结果及精密度 $\mu\text{g/g}$

元素	SH-57	SH-57	SH-57	SH-57	SH-57	平均值	RSD%
Ga	3.55	3.89	3.95	3.98	3.85	3.84	4.47
Ge	1.25	1.17	1.39	1.30	1.28	1.28	6.25
Se	169	174	181	170	175	174	2.74
Cd	1.28	1.24	1.25	1.26	1.21	1.25	2.07
In	0.011	0.009	0.005	0.006	0.007	0.008	31.7
Te	0.067	0.054	0.082	0.091	0.075	0.074	19.2
Re	1.04	1.14	1.16	1.19	1.11	1.13	5.07
Tl	0.89	0.94	0.92	1.01	0.95	0.94	4.71

参考文献:

[1] Gwendy E. . M. Hall and Jean- Claude Pelchat. Analy-

sis of Geological Materials for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1997, 12: 103.

[2] Chuy-Fang Wang, Su-Ling Jeng and Fang-Jir Shieh. Determination of Arsenic in Airborne Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1997, 12: 61.

[3] Gwendy E. M. Hall, Jean- Claude Pelchat. Determination of As, Bi, Sb, Se and Te in Fifty five Reference Materials by Hydride Generation ICP- MS. Geostandards Newsletter. 1997, 21: 85.

[4] Riansaes Munozolivas, C. R. Quétel and O. F. X. Donard. Sensitive Determination of Selenium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Flow Injection and Hydride Generation in the Presence of Organic Solvents. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1995, 10: 865.

[5] M. Angeles Quijano, Ana Maria Gutierrez M. Concepcion Pérezconde, et al. Optimization of Flow Injection Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Selenium in Water and Serum Samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1995, 10: 871.

Determination of Disperse Elements In Black Shale by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

QI Liang, HU Jing, DENG Hai-ling

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