

ICP-MS 法测定隐伏矿床植物中的多种微量元素*

Determination of Trace Elements Plant of Concealed Mineral Deposit by ICP-MS

邱 丽,施意华,杨仲平,唐碧玉

QIU Li, SHI Yi-hua, YANG Zhong-ping, TANG Bi-yu

(桂林矿产地质研究院, 广西桂林 541004)

(Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 处理样品, Rh 作为内标进行基体效应补偿, 通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法, 测定隐伏矿床植物样品中的 Ti、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、W、Pb 共 9 种微量元素的含量。结果建立的方法的各元素检出限为 $0.01\sim 0.50\text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, 样品分析结果的相对标准偏差为 $1.32\%\sim 6.32\%$, 加标回收率为 $91.7\%\sim 103.5\%$ 。建立的方法简便、快速、准确, 适用于隐伏矿床植物中微量元素的测定。

关键词:电感耦合等离子体质谱 微量元素 植物 隐伏矿床

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0303-03

Abstract: ICP-MS was applied to simultaneously determine trace elements (Ti, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, W, Pb) plant concealed mineral deposit. The sample was dissolved with $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ and the matrix effect was corrected by the in-line addition of internal standard. Detection limits of these element were in the range of $0.01\sim 0.50\text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. The relative standards (RSD) were in the range of $1.32\%\sim 6.32\%$, and the recoveries were in the range of $91.7\%\sim 103.5\%$. The method is quick, accurate, efficient and can be applied to determine trace elements in plant of concealed deposit.

Key words: ICP-MS, trace elements, plant, concealed mineral deposit

近年来,由于找矿开矿的技术成熟,大量的矿产资源已被开发利用,地表易发现、易识别的矿床日益减少,各国已开始重视利用植物特有的吸收土壤中某些成矿元素的能力,来寻找各种隐伏矿床或盲矿的方法。我国在这一领域也进行了一些研究工作^[1,2]。随着找矿分析检测技术的成熟,检测精度的不断提高,为植物找矿法提供了有力的技术支撑。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是近十几年来发展最快的无机痕量分析技术之一。由于其具有可进行多元素同时分析,检出限低,干扰少,精度高等优点,已经广泛应用于微量元素的测定^[3~5]。本文用 ICP-MS 法测定隐伏矿床植物中的多种微量元

素,优化了工作条件,方法简便、快速、准确,为隐伏矿床植物中的微量元素的研究提供了有效的测定方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

X Series 电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞世尔科技有限公司出品),艾柯超纯水机(成都康宁实验专用纯水设备厂生产)。ICP-MS 仪器经 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Be、Co、In、U 混合标准调谐液优化后工作条件设置如下:功率 1300 W ,冷却气流量 $13.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气流量 $0.89\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,载气流量 $0.78\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,样品提升速率 $1.2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,采样深度 60 step ,采样锥孔径 1.0 mm ,截取锥孔径 0.7 mm ,数据采集方式为跳峰,单峰采样点数为 3。

1.2 主要试剂及标准溶液

硝酸,氢氟酸,过氧化氢均为优级纯,18.25

收稿日期:2010-06-08

作者简介:邱 丽(1982-),女,助理工程师,主要从事等离子体质谱分析工作。

* 国家自然科学基金项目(40873030)资助。

MΩ·cm超纯水(由艾柯超纯水机制备)。标准储备液的各元素均为 1000 μg·ml⁻¹,由国家标准物质研究中心提供。

标准溶液的配制用 0.3 mol·l⁻¹硝酸将各标准储备液逐级稀释配制成一列浓度不同的混合标准溶液,其中 Cd,Co,Ni,W,Mo 的浓度范围为 0.00 μg·L⁻¹,1.00 μg·L⁻¹,5.00 μg·L⁻¹,10.00 μg·L⁻¹,20.00 μg·L⁻¹,Cu,Pb,Zn,Ti 的浓度范围为 0.00 μg·L⁻¹,1.00 μg·L⁻¹,10.00 μg·L⁻¹,100.00 μg·L⁻¹,200.00 μg·L⁻¹。内标溶液由 1000 μg·L⁻¹ Rh 单标用 0.3 mol·L⁻¹硝酸稀释为 10 μg·L⁻¹备用。

1.3 实验方法

称取 0.5000 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,加少量水润湿,加入 10 ml HNO₃,盖上聚四氟乙烯坩埚盖,置于温控电热板上控温 80℃加热 2h,静置过夜。然后控温 100℃加热 2h,取下坩埚盖,加入 2 ml H₂O₂,加热 2h 后,温度调至 120℃控温加热至消解液体积剩余约 2 ml,关电,待样品稍微冷却,用少量水冲洗坩埚,取下,冷却至室温后转入 25 ml 比色管,静置过夜后,分取 5 ml 至 25 ml 比色管,用 0.3 mol·L⁻¹硝酸稀释至刻度,上机测定。

2 结果和分析

2.1 样品前处理方法及溶样体系的选择

样品前处理是进行样品分析的关键,决定了分析结果的准确性。植物性样品的前处理一般分为干法消化、湿法消化及微波消解等。由于干法消化易使某些易挥发元素损失,且微波消解步骤繁琐,不适合处理大批量的植物性样品,因此本实验拟定采用湿法消化法对样品进行处理。

消解试剂通常有 HNO₃、HF、HClO₄、H₂SO₄、H₂O₂ 等。若消解体系中含有 HClO₄ 和 H₂SO₄ 就会产生许多如 ³⁵Cl¹⁶O、³⁷Cl¹⁶O、⁴⁰Ar³⁵Cl、⁴⁰Ar³⁷Cl、³²S¹⁶O、³²S¹⁶O₂、³²S₂、³³S¹⁶O、³⁴S¹⁶O 等多原子离子背景峰。因此,含有 HClO₄ 和 H₂SO₄ 溶液的质谱背景能够严重影响 V、Cr、As、Se、Zn 等元素的测定^[6]。而即使是很少剂量残余的 HF 也会腐蚀仪器系统中的玻璃元件,因此在消解时应当尽量避免使用 HF。HNO₃-H₂O₂ 是 ICP-MS 分析样品前处理中最常用的消解体系,因为浓 HNO₃ 具有很强的氧化性,并且含有的 O、N 和 H 这 3 种元素在等离子体所夹带的气体中,不会再引入新的多原子离子干扰;H₂O₂ 也不会向体系再引入新的多原子离子干扰,而且可以减少氮氧

化物的生成^[7]。经试验,用 HNO₃-H₂O₂ 体系能够完全将样品分解完全。因此,本实验采用 HNO₃-H₂O₂ 体系消解样品。

2.2 同位素的选择

测定元素的同位素选择,以选择测定同位素的最大丰度值为原则,避免选用多原子干扰和同量异位素重叠。根据文献^[8]中核素的质量及其相对丰度和 ICP-MS 常见的多原子分子干扰,本实验共选择 ⁴⁸Ti、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁴Zn、⁹⁸Mo、¹¹⁴Cd、¹⁸²W、²⁰⁸Pb 作为测定同位素。

在本实验选定的测定同位素下,样品完全消解后,主要存在 ⁴³Ca¹⁶O 对 ⁵⁹Co、⁴⁴Ca¹⁶O 对 ⁶⁰Ni 以及 ¹¹⁴Sn 对 ¹¹⁴Cd 的质谱干扰,参照文献^[9]分别用数学校正公式 $C^{59Co校正} = C^{59Co测} - 6 \times 10^{-6} \times C^{43Ca}$; $C^{60Ni校正} = C^{60Ni测} - 8 \times 10^{-5} \times C^{44Ca}$; $C^{114Cd校正} = C^{114Cd测} - 0.015 \times C^{114Sn}$ 进行校正。

2.3 内标的选用

仪器元器件长时间(4h 以上)连续工作,随仪器长时间工作而使真空度下降,其灵敏度出现波动。通常的状况是随样品测试时间增长,仪器灵敏度逐渐衰减^[10]。而且在 ICP-MS 分析测试时会产生基体效应,基体元素在测定过程中对待测元素信号强度呈增强或抑制作用,形成非质谱干扰^[11]。内标元素的加入,用于监测和校正测定过程信号短期或长期的漂移,并可对测试元素及一般的基体效应进行校准。本实验采用 ρ(Rh)=10 μg·L⁻¹ 为测定的内标元素,通过三通管将内标元素溶液与所测样品溶液在线混合后,进入雾化系统。

2.4 方法的检出限和精密度

在已优化的实验条件下,各元素的检出限由测定 11 次平行空白溶液所得到的标准偏差(δ)的 3 倍确定结果如表 1 所示。

表 1 各元素的检出限

元素	检出限(ng·ml ⁻¹)	元素	检出限(ng·ml ⁻¹)
Ti	0.5	Mo	0.02
Co	0.01	Cd	0.05
Ni	0.01	W	0.03
Cu	0.02	Pb	0.01
Zn	0.02		

对灌木枝叶标准样品 GBW07602 连续测定 11 次,计算方法的相对标准偏差(RSD)结果(表 2)显示,各元素的相对标准偏差为 1.32%~6.32%。

表 2 各元素的相对标准偏差(RSD)

元素	RSD (%)	元素	RSD (%)
Ti	2.72	Mo	4.21
Co	2.38	Cd	6.32
Ni	3.11	W	3.08
Cu	1.56	Pb	1.32
Zn	2.15		

2.5 回收率实验

称取灌木枝叶标准样品 GBW07602 0.5000 g, 加入各测定元素适量的标准溶液, 按实验方法进行全流程回收的结果(表 3)显示, 各元素的回收率为 91.7%~103.5%。

表 3 回收率测定结果

元素	样品值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测得值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 (%)
Ti	95	100	189	96.9
Co	0.39	0.40	0.73	92.4
Ni	1.7	2.0	3.83	103.5
Cu	5.2	5.0	9.86	96.7
Zn	20.6	20.0	41.9	103.2
Mo	0.26	0.25	0.48	94.1
Cd	0.14	0.10	0.22	91.7
W	0.06	0.10	0.15	93.8
Pb	7.1	5.0	11.93	98.6

2.6 样品分析

按实验方法, 对隐伏矿床植物样品中 9 种微量元素含量进行测定的部分结果(表 4)显示, 某些样品中异常元素含量与对应的隐伏矿床土壤中元素的含量有一定相关性。

表 4 样品中 9 种微量元素的含量

样品 编号	微量元素($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)								
	Ti	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	W	Pb
25	32.35	31.74	3.53	30.15	34.74	0.044	0.072	0.037	6.28
34	11.43	20.14	21.85	20.80	30.49	0.041	0.054	0.042	4.71
54	92.99	3.32	13.30	47.08	33.86	0.113	0.104	0.043	4.69
82	10.56	0.079	4.04	50.55	15.01	0.615	0.039	0.030	0.797
91	13.09	0.111	4.85	15.12	50.42	0.297	0.061	0.035	2.481
139	16.20	0.593	3.07	10.77	58.51	0.203	0.348	0.221	151.1

3 结论

本次实验采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)

法检测隐伏矿床植物中多 9 种微量元素, 各元素检出限为 0.01~0.50 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$, 样品分析结果的相对标准偏差为 1.32%~6.32%, 加标回收率为 91.7%~103.5%。

方法能够满足隐伏矿床植物中多种微量元素定量检测的各项技术要求, 是一种简便、快速、有效、准确的分析方法。

参考文献:

- [1] 宋慈安, 雷良奇, 杨启军, 等. 甘肃北山金、铜矿床红沙的植物地球化学特征及其找矿意义[J]. 地质与勘探, 2001, 37(5): 45-49.
- [2] 陈代演, 邹振西, 任大银. 植物找矿法在寻找铀矿床中的初步应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(10): 397-400.
- [3] 方军, 陈建平, 舒永红, 等. ICP-MS 法测定菊花茶中砷、铜、铅、锌[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(12): 902-904.
- [4] 王松军, 曹林, 常平, 等. ICP-MS 测定中草药狼毒中稀土和微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1330-1333.
- [5] 于颖. ICP-MS 法测定野生美味牛肝菌中多种微量元素[J]. 西北农业学报, 2009, 18(2): 269-272.
- [6] 陈抗亭, 曹淑琴, 曾宪津. 电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J]. 分析化学, 2001, 29(5): 592-600.
- [7] 索卫国, 胡清源, 陈再根, 等. ICP-MS 法同时测定卷烟纸中元素铬、镍、铜、砷、硒、镉、铅[J]. 应用化学, 2008, 25(2): 208-211.
- [8] 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: 295-301.
- [9] 李刚, 高远明, 诸望. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 17-22.
- [10] 曹军骥, 张小曳, 王丹. ICP-MS 测试中内标强度波动对元素测试值的影响[J]. 西安工程学院学报, 2001, 23(1): 25-29.
- [11] 刘江晖, 焦红, 谢守新. ICP-MS 同时测定植物性食品中稀土元素的方法研究[J]. 分析试验室, 2007, 12(12): 52-55.

(责任编辑: 邓大玉)