

使用 ICP-MS 分析矿石参比物质中的超痕量金属

测量酸消解地质样品中的痕量元素和高浓度元素



作者

Tetsushi Sakai
安捷伦科技（日本）有限公司

Steve Wilbur
安捷伦科技（美国）有限公司

前言

地质调查和采矿业在样品数量、元素数量、时间/成本限制和复杂基质方面提出了高分析要求。根据元素和浓度的范围不同，一些样品需要分析两次：浓度较高的元素采用 ICP-OES（电感耦合等离子体发射光谱）分析，而痕量元素采用 ICP-MS 测量。对于这些样品，单次分析可提高效率，并降低每个样品的成本。尽管 ICP-MS 是一种能够测量所有必需痕量元素的技术，但是岩石消解液中宽范围的分析物浓度、高酸浓度和高总溶解固体 (TDS) 对这项技术提出了挑战。

Agilent 7900 ICP-MS 包含三种关键技术，专门设计用于提高复杂、高基质样品分析的性能和速度。包括：

1. 采用安捷伦集成样品引入系统的不连续进样 (ISIS-DS) 技术。不连续进样仅在实际测量过程中引入样品，尽可能减少仪器对样品的暴露；同时对清洗耗费的分析循环时间进行平衡。不连续进样也很快速，因为数据采集与样品提升和清洗的时间相重叠，而其流速则不受限于雾化器或 ICP-MS 接口组件
2. 采用安捷伦超高基质进样 (UHMI) 系统的气溶胶稀释技术。在分析高基质样品时，UHMI 使用优化的等离子体条件、样品深度和气溶胶稀释，以显著减少基质效应，并提高长期稳定性。UHMI 系统将气溶胶稀释的范围扩展了 100 倍，可耐受的 TDS 水平最高可达 25% (比上一代 HMI 高 10 倍)，这一基质水平是传统 ICP-MS 系统可接受限度的 100 倍^[1]
3. 第四代八极杆反应池系统 (ORS⁴) 在氦气碰撞模式 (He 模式) 下运行，能够减少干扰，并扩展动态范围。传统上，矿物实验室并未采用碰撞/反应池 (CRC) 技术去除干扰，而倾向于依靠数学上的干扰校正方法。这一决策背后的驱动因素是分析效率。CRC 模式依赖反应气体，在一组池条件下，不适用于同时测量复杂基质中的大量元素；而多种池模式显著增加了分析的测量时间。另外，与反应模式相比，He 模式的优势在于能够普遍有效地避免所有多原子干扰。因此，相比于无气体方法，He 模式作为气体模式仅增加了少量额外的分析时间，却增加了不少优势，如在干扰元素存在下获得更出色的检测限和更高的分析可信度。He 模式还具有其他优势，如将低质量数高浓度元素 (Na、K、Ca、Mg 等) 的响应降低一个或多个数量级，从而将这些元素的线性范围上限有效提升至数千 ppm。

在这种情况下，通常需要使用 ICP-OES 分析的元素可在 ICP-MS 中运行，显著降低每个样品的分析成本。尽管 He 模式可以应用于几乎整个元素表，但这样做将增加运行时间，因为在 He 模式下需要的积分时间稍长一些。因此，在典型的采矿样品中，只有那些容易受到多原子干扰的元素才会在 He 模式 (包括高能量 He 模式) 下进行分析

实验部分

标准品与样品

标准品由储备液在 3% HCl/2% HNO₃ 中进行配制，并用超纯水稀释得到。标准元素列于表 3 中。所有校准元素在各自校准水平下的浓度如下：Hg 和 Au (0、0.1、1、5 和 10 ppb)，Ca、Ti 和 Fe (0、10、100、500、1000 和 5000 ppb)，其余元素 (0、1、10、50、100 和 500 ppb)。

如表 1 所示，样品由 6 种磨碎的地质有证标准物质 (CRMs) 组成。首先，将 20 mL 75% 王水 (HCl:HNO₃:H₂O = 9:3:4) 加入装有 2 g 各种 CRM 的 PFA 消解瓶中。静置 15–30 分钟后，将样品瓶置于电炉上，并在 160–210 °C 下加热 60–90 分钟。冷却约 15 分钟后，将样品混合，然后转移至 50 mL 聚丙烯自动进样器管中，并用去离子水将总重量调至 50 g，静置。上清液不经过滤可直接分析。每个样品重复配制 4 份。每批次配制两份空白。通过含 100 µg/L Rh 和 Ir 的在线内标溶液，将丁醇 (1%) 加入所有标准品、样品和空白中。研究表明，添加有机碳可改善 As、Se 和 Te 等几种关键元素的检测限。此外，丁醇提供了低质量数内标 (碳)，而这个内标在本分析中并不存在，因为最常见的低质量数内标 ⁶Li 可能存在于矿物样品中。

表 1. 所用的六种地质标准物质 (RM)。OREAS 物质购自 Ore Research and Exploration, Bayswater North, Victoria, Australia。矿石级和中等多元素 CRMs 由 ALS Minerals, Vancouver, BC, Canada 提供

材料	描述
OREAS 24b	花岗闪长岩/空白
OREAS 501	Au-Cu-Mo-S 矿石 RM
OREAS 502	Au-Cu-Mo-S 矿石 RM
OREAS 902	Cu 矿石 RM
OGGeo08	矿石级多元素 CRM
MRGeo08	中等多元素 CRM

仪器

配备标准镍锥、MicroMist 玻璃同心雾化器和 UHMI 系统的 Agilent 7900 ICP-MS 用于所有测量。Agilent 7900 配备了安捷伦集成样品引入系统 (ISIS)，此系统用于不连续进样 (DS)。UHMI 系统在稳定模式下运行。ORS⁴ 在 He 模式下运行，以此减少多原子干扰，提高几种元素的检测限，并且完全无需数学干扰校正。它还可通过池中的离子散射降低 Ca 和 Fe 等低质量数元素的响应，从而扩展它们的动态范围上限。仪器条件如表 2a 和 2b 所示。

表 2a. 用于所有分析的仪器条件

参数	设置
ICP-MS	
RF 功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	10
载气流速 (L/min)	0.80
稀释气体流速 (L/min)	0.25
雾化器泵速 (rps)	0.5
雾化室温度 (°C)	2
提取电压 1 (V)	-2
ISIS	
加载时间 (s)	5
加载速度 (%)	40
稳定时间 (s)	8
冲洗时间 (s)	10
冲洗速度 (%)	60
采集	
每个峰的点数	1
重复次数	3
扫描/重复次数	10
总采集时间 (s)	49

表 2b. 不同碰撞池模式下的仪器条件

参数	无气体模式	He 模式
ICP-MS		
氦气流速 (mL/min)	0	4.3/10
动能歧视电压 (V)	5	5/7

结果与讨论

表 3 展示了性能系数，包括仪器在线检测溶液以及原始岩石样品在指定范围内的校准线性和方法检测限 (3σ ，对 DL 估算值附近的标准品重复测定 10 次)。一些元素在无气体模式（即反应池不加压）下采集。He 模式适用于常量元素 Ca 和 Fe 以及那些通常需要数学校正来控制多原子干扰的元素 (Ti、V、Cr、Ni、Cu、As 和 Se)。

表 3. 分析元素和同位素、内标、池模式、积分时间和方法检测限 (MDL)

元素	同位素	内标	池模式	积分时间 (s)	仪器 MDL ($\mu\text{g/L}$) ¹	样品 MDL ($\mu\text{g/kg}$) ²
Li	7	¹³ C	无气体	0.1	0.072	1.8
Be	9	¹³ C	无气体	0.3	0.039	1.0
B	11	¹³ C	无气体	0.1	0.796	20
Ca	44	¹³ C	He	0.1	83.6	2089
Sc	45	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.221	6
Ti	47	¹⁰³ Rh	He	0.1	2.0	51
V	51	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.421	11
Cr	52	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.481	12
Mn	55	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.171	4
Fe	56	¹⁰³ Rh	He	0.1	1.0	26
Co	59	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.054	1.3
Ni	60	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.7	18
Cu	65	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.484	12
Zn	66	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.569	14
Ga	71	¹⁰³ Rh	无气体	0.1	0.159	4
Ge	74	¹⁰³ Rh	无气体	0.3	0.211	5
As	75	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.073	2
Se	80	¹⁰³ Rh	He	1.0	0.264	7
Rb	85	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.218	5
Sr	88	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.076	1.9
Y	89	¹⁰³ Rh	He	0.2	0.018	0.5
Zr	90	¹⁰³ Rh	He	0.2	0.122	3.0
Nb	93	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.006	0.1
Mo	95	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.059	1
Ag	107	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.033	0.8
Cd	111	¹⁰³ Rh	He	0.5	0.017	0.4
In	115	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.012	0.3
Sn	118	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.110	3
Sb	121	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.106	3
Te	126	¹⁰³ Rh	He	0.5	0.093	2.3
Cs	133	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.013	0.3
Ba	137	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.085	2.1
La	139	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.027	0.7
Ce	140	¹⁰³ Rh	He	0.1	0.018	0.4
Hf	178	¹⁰³ Rh	He	0.3	0.011	0.3
Ta	181	¹⁹³ Ir	He	1.0	0.001	0.04
W	182	¹⁹³ Ir	He	0.3	0.021	0.5
Re	185	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.003	0.1
Au	197	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.024	0.6
Hg	201	¹⁹³ Ir	He	0.5	0.050	1.3
Tl	205	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.010	0
Pb	208	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.063	1.6
Bi	209	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.038	0.9
Th	232	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.007	0.2
U	238	¹⁹³ Ir	无气体	0.1	0.010	0.3

1. “仪器上”检测限是指所测量溶液的检测限

2. “样品中”检测限是指初始样品重量和最终体积的校正，并反映未消解岩石样品中的实际浓度

内标回收率

对于地质样品酸性消解液中不常见的元素，三种内标元素被选中用于尽可能匹配分析物质量数。这三种元素分别为 ^{13}C 、 ^{103}Rh 和 ^{193}Ir ，如表 3 所示。在岩石消解液的整个 6 小时序列中，相对于初始校准空白的内标回收率如图 1 所示。内标在整个质量范围内表现非常一致，并很好地满足了业内通常指标要求。

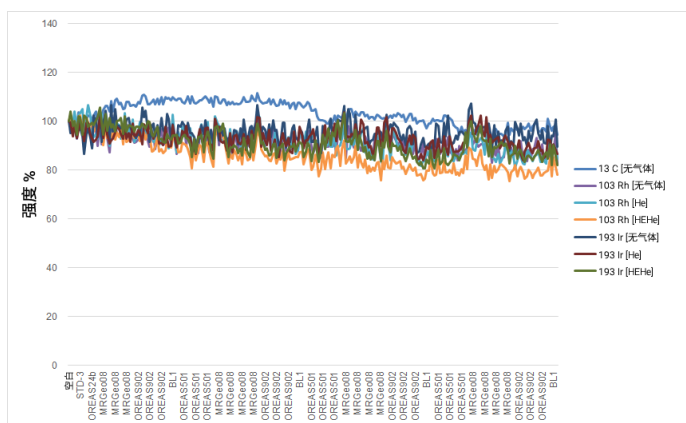


图 1. 在 6 小时序列中，岩石消解液 240 次分析的内标回收率

连续校准验证回收率与精密度

通过分析连续校准验证 (CCV) 标样和空白检验 (CCB)，每隔 20 个样品定期检验校准稳定性。CCV 包含 100 ppb 痕量元素以及 10 ppb Hg 和 Au。在整个序列中，一系列分析物在整个质量范围内定期测量的 CCV 回收率绘制于图 2 中。所有 CCV 回收率均处于配制浓度的 $\pm 20\%$ 范围以内。

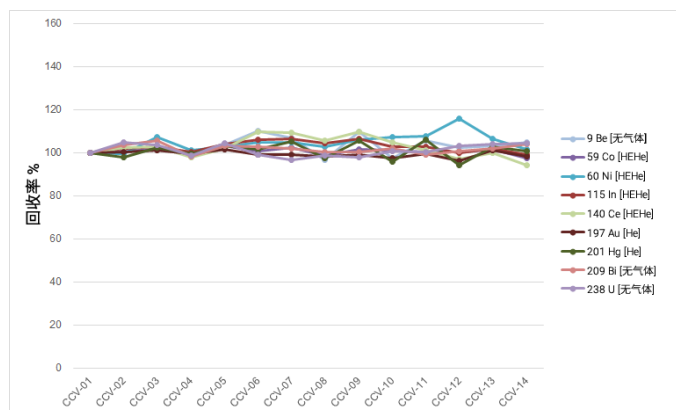


图 2. 在 6 小时序列中，痕量元素（除 Hg 和 Au 为 10 ppb 以外，其余元素均为 100 ppb）的 CCV 回收率和精密度 (%RSD, n = 13)

CRM 分析物元素的回收率

作为长期定量稳定性的另一指标，OGGeo08 和 MRGeo08 CRM 分析物元素的回收率在整个序列中进行检测。大多数元素的回收率非常接近标准值，这表明准确度良好，并且干扰得以去除（表 4）。在 6 小时序列中，对于多数元素而言，样品重复分析 37 次的精密度也表现良好（表 4）。从低至 ppb 到高达数百或数千 ppm 的浓度范围，元素显然获得了优异的准确度和精密度。

表 4. OGGeo08 和 MRGeo08 CRMs 中所有标准元素的平均浓度测定值、% 回收率和测量精密度 (%RSD, n = 37)

同位素	OGGeo 08				MRGeo 08			
	均值 (µg/L)	RSD%	标准值 (µg/L)	回收率 %	均值 (µg/L)	RSD%	标准值 (µg/L)	回收率 %
⁷ Li	989.1	3.8	1328	74.5	1110.2	7.4	1348	82.4
⁹ Be	28.7	3.7	30	95.8	32.2	4.0	32	100.6
⁴⁴ Ca	384213.8	4.1	367700	104.5	467241.9	3.5	448000	104.3
⁴⁵ Sc	212.9	2.5	272	78.3	261.2	2.2	320	81.6
⁴⁷ Ti	110314.9	2.2	129440	85.2	143301.0	2.0	157960	90.7
⁵¹ V	2872.9	2.4	3308	86.8	3803.9	1.9	4160	91.4
⁵² Cr	2615.5	2.5	3360	77.8	3038.0	2.8	3760	80.8
⁵⁵ Mn	12869.7	2.7	16640	77.3	14500.1	2.5	17920	80.9
⁵⁶ Fe	1705500.1	2.3	2143960	79.5	1265282.6	2.3	1504680	84.1
⁵⁹ Co	3323.4	3.0	4000	83.1	681.2	1.8	780	87.3
⁶⁰ Ni	303528.9	2.1	338560	89.7	25968.6	2.1	27480	94.5
⁶⁵ Cu	295759.1	2.1	342200	86.4	23770.8	1.9	25920	91.7
⁶⁶ Zn	227420.3	2.3	284120	80.0	26826.8	2.1	31240	85.9
⁷¹ Ga	294.8	2.8	360	81.9	345.8	2.1	404	85.6
⁷⁴ Ge	9.9	3.2	13.2	75.2	8.5	3.6	8.4	101.5
⁷⁵ As	4087.7	2.3	4840	84.5	1191.0	1.9	1288	92.5
⁸⁰ Se	372.8	2.5	440	84.7	35.8	2.8	48	74.5
⁸⁵ Rb	4278.5	2.3	5240	81.7	5325.0	1.8	5880	90.6
⁸⁸ Sr	2643.8	3.4	2752	96.1	3350.1	2.6	3360	99.7
⁸⁹ Y	608.2	2.9	708	85.9	753.7	2.1	844	89.3
⁹⁰ Zr	881.0	2.5	940	93.7	900.4	1.7	904	99.6
⁹⁵ Mo	34602.2	2.2	37400	92.5	572.6	1.6	584	98.0
¹⁰⁷ Ag	705.9	2.1	808.0	87.4	165.0	1.8	174.0	94.8
¹¹¹ Cd	703.8	2.2	776.0	90.7	82.0	1.8	90.0	91.1
¹¹⁵ In	54.4	2.2	59.6	91.3	6.5	2.1	6.5	99.4
¹¹⁸ Sn	477.5	2.4	552	86.5	128.6	2.0	140	91.9
¹²¹ Sb	996.5	3.4	720.0	138.4	163.9	2.7	120.0	136.6
¹²⁶ Te	6.3	9.0	5.8	107.9	1.0	15.9	0.8	130.0
¹³³ Cs	361.0	5.3	388	93.0	434.3	4.9	440	98.7
¹³⁷ Ba	2273.3	4.7	3240	70.2	17644.9	4.0	17320	101.9
¹³⁹ La	1155.1	4.2	1192	96.9	1452.8	4.0	1428	101.7
¹⁴⁰ Ce	1707.1	3.5	2520	67.7	2107.0	3.2	3000	70.2
¹⁷⁶ Hf	36.1	4.4	32.8	110.1	34.8	4.3	30.8	113.1
¹⁸² W	117.7	2.7	123.6	95.3	114.2	2.0	108.0	105.7
¹⁸⁵ Re	53.6	3.3	57.600	93.1	0.4	6.2	0.360	98.6
¹⁹⁷ Au	2.4	2.0	-	-	0.1	8.1	-	-
²⁰¹ Hg	17.3	2.3	19.29	89.6	2.4	5.1	-	-
²⁰⁵ Tl	49.1	2.0	-	-	29.3	2.4	-	-
²⁰⁸ Pb	261431.9	1.9	278920	93.7	39637.1	2.3	41600	95.3
²⁰⁹ Bi	366.0	2.2	440	83.2	25.6	2.4	29	88.3
²³² Th	609.3	2.6	704	86.6	830.6	2.6	868	95.7
²³⁸ U	175.7	2.6	200	87.8	207.3	2.8	220	94.2

优化冲洗方案

几种典型分析物元素（如金）在超痕量水平下会产生严重影响，并且难以冲洗掉。由 3% HCl/2% HNO₃ + 20 mmol/L 硫脲组成的冲洗溶液用于自动进样器流通池清洗口，也用作不连续进样载体溶液。图 3 总结了所有分析物元素在高浓度校准标样后十次空白的交叉污染百分比。空白 2 用来将“粘性”元素 Sb、W、Au、Hg、Pb 和 Bi 清洗至 0.1% 或更低。

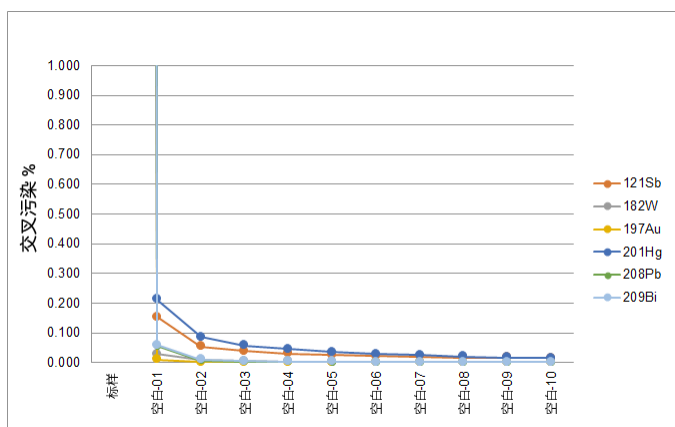


图 3. 高浓度校准标样后第一个空白中“粘性”元素的交叉污染性能

结论

在本研究中，48 种元素（3 种内标和 45 种分析物）采用 ICP-MS 分析，每个样品分析时间为 90 秒，在超过 6 小时内获得了优异的稳定性。

对于高 TDS 岩石消解液的长序列，UHMI 和 ISIS-DS 提供了无与伦比的基质耐受性和极小的漂移。

使用氦模式提高了分析可信度且降低了检测限，而仅增加了极少测量时间。此外，He 模式的使用将低质量数、高浓度元素的动态范围扩展至数千 ppm，因而能够在一次测量中分析这些样品。

对于原始矿石样品，分析简单可靠，检测限处于低 ppb 范围。通过分析一系列矿物有证标准物质，证明该方法具有优异的准确度。

本研究证明配备 UHMI 和 ISIS-DS 的 Agilent 7900 ICP-MS 能够分析酸消解的地质样品，此前这些样品对这项技术具有挑战性。所述仪器用于确定每个地质样品中的某些痕量元素和其他较高浓度元素，而无需通过另一技术进行单独分析。这将提高分析效率并降低每个样品分析的成本。

参考文献

1. 配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 的高盐基质分析性能，安捷伦出版物 2014，[5991-4257CHCN](#)

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE44304.9740625

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2021
2021年5月13日，中国出版
5991-6406ZHCN

