

文章编号: 0254 - 5357(2010)04 - 0355 - 04

碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中硼和锡

赵玲, 冯永明, 李胜生, 时晓露, 王金云
(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 样品采用氢氧化钠熔融, 电感耦合等离子体质谱法同时测定化探样品中硼和锡。方法检出限分别为硼 $0.65 \mu\text{g/g}$ 和锡 $0.12 \mu\text{g/g}$ 。方法用于土壤、水系沉积物国家一级标准物质的测定, 结果均在标准值的允许误差范围之内, 12 次测定的相对标准偏差(RSD)均小于 10%。样品处理程序简单快速, 污染小, 线性范围宽, 分析重现性好, 适用于地质部门大批量化探样品的分析。

关键词: 硼; 锡; 化探样品; 碱熔; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63; O652.4; O613.81; O614.432 文献标识码: B

Determination of Boron and Tin in Geochemical Exploration Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Alkali Fusion Sample Preparation

ZHAO Ling, FENG Yong-ming, LI Sheng-sheng, SHI Xiao-lu, WANG Jin-yun
(Anhui Institute of Geological Experiment, Hefei 230001, China)

Abstract: A method for the determination of boron and tin in geochemical exploration samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali fusion sample preparation was developed. The detection limits for boron and tin were $0.65 \mu\text{g/g}$ and $0.12 \mu\text{g/g}$, respectively. The reliability of the method has been tested by the determination of boron and tin in soil and stream sediment National Standard Reference samples. The results are in agreement with the certified values with precision of less than 10% RSD ($n = 12$). The method exhibits simplicity, rapidity, good reproducibility, wide linearity, less pollution and is suitable for the mass geochemical exploration sample analysis.

Key words: boron; tin; geochemical exploration sample; alkali fusion; inductively coupled plasma-mass spectrometry

长期以来, 1 : 5 万、1 : 20 万土壤、岩石及水系沉积物样品中 B、Sn 的测定均采用发射光谱^[1-8]。由于发射光谱法本身线性范围以及检出限的局限性, 该方法对于 B 含量超过 200×10^{-6} 的样品和 Sn 含量超过 50×10^{-6} 的样品很难准确测定, 需要更换方法重新测定; 同时 B 含量低于 3.0×10^{-6} 、Sn 含量低于 1.0×10^{-6} 时又难以检出, 这些局限性给化探样品中 B、Sn 的测定带来很大不便^[9]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是目前国内外公认的多元素同时分析技术^[10-11], 具

有灵敏度高、线性范围宽的优势, 已广泛应用于环境科学、地球科学、生命科学、材料科学、食品科学、石油工业、海洋科学等研究领域^[12-13]。

B、Sn 作为多目标区域地球化学调查必测元素, 由于其含量低、变化幅度小、区域分布均匀, 如果方法精密度、准确度达不到要求, 容易导致跨省编图时产生实验室间或实验室内分析批次间误差^[14]。为此, 作者试图用化学法处理样品, 再用 ICP-MS 法进行测定; 但在湿法处理样品中, 采用 HF-HClO₄-HCl-HNO₃ 混合酸处理样品则存在

收稿日期: 2009-10-15; 修订日期: 2010-01-18

作者简介: 赵玲(1965-), 女, 安徽巢湖人, 高级工程师, 从事化学分析测试工作。E-mail: zhling1224@126.com。

待测元素损失或溶矿及溶矿提取不完全等缺点。因此,本文采用 NaOH 熔矿、加酸中和方法处理样品,ICP-MS 法测定,以期改进化探样品中 B、Sn 的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Thermo-Elemental X^{II}series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司),其工作条件列于表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1250 W	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	13.0 L/min	扫描次数	40
辅助气(Ar)流量	0.70 L/min	质量数通道数	3
雾化气(Ar)流量	0.80 L/min	总采集时间	25 s
蠕动泵数	30 r/min	停留时间	18 s
采样深度	145	样品间隔冲洗时间	10 s

1.2 分析元素和内标

B: 同位素 10。

Sn: 同位素 118。

内标元素为 Rh, 浓度为 10 ng/mL, 内标溶液于测定时经过三通在线加入。

1.3 标准溶液和主要试剂

B 标准储备溶液: $\rho(B) = 100$ mg/L, 逐级稀释至所需浓度

Sn 标准储备溶液: $\rho(Sn) = 100$ mg/L, 逐级稀释至所需浓度。

HCl、HNO₃ 均为超纯级, NaOH 为优级纯。

纯化去离子高纯水(电阻率 > 18 M Ω ·cm)。

标准溶液配制: 在 50 mL 塑料容量瓶中, 依次加入 0、0.05、0.5、10、20 μ g 的 B、Sn, 再加入 10 mL $\varphi = 50\%$ (体积分数, 下同) 王水, 并加入 3 mL 30 g/L NaOH 溶液, 超纯水稀释至刻度, 摇匀, 按仪器工作条件测定。

1.4 样品处理

准确称取 0.5000 g 样品, 3 g NaOH 于镍坩埚或石墨坩埚中, 置于 650℃ 马弗炉熔融 20 min 后取出, 稍冷却后转入 250 mL 塑料烧杯中依次进行热水提取、冷却, 30 mL 50% 王水中和, 冷却后定容至 250 mL。分取 1 mL 待测溶液于 20 mL 带有刻度的塑料比色管中, 超纯水定容, 摇匀后按仪器工作条件测定。

2 结果和讨论

2.1 含盐量估算

相关研究表明, 在 ICP-MS 技术中, 含盐量对测定信号稳定性有影响。当含盐量低于 1 g/L 时可以通过内标校正基体效应^[15]; 但高浓度盐量对测定信号稳定性有较大影响。

化探样品经 NaOH 熔融后, 溶液中存在大量的 Na、Si, 其中 Na⁺ 大约为 12 g/L, 样品中的 SiO₂ 含量若按质量分数 $w = 100\%$ 计, 则溶液中 $\rho(\text{SiO}_2) = 0.5 \times 100\% \div 0.25 = 2$ g/L, 两者含量加和再稀释 20 倍, 可以满足质谱分析对含盐量的要求 (< 1 g/L)。

2.2 溶液的酸度

将 10 ng/mL 的 B、Sn 标准溶液置于 50 mL 塑料容量瓶中, 加入 3 mL 30 g/L NaOH 溶液, 配制不同浓度的 HCl、HNO₃、王水三种介质的标准溶液和相应的空白溶液, 用 ICP-MS 进行测定, 扣除空白, 结果见表 2。

表 2 酸度和介质对 B 和 Sn 测定的影响

Table 2 Effect of acidity and media on B and Sn determination

酸度	计数/cps					
	HCl 介质		HNO ₃ 介质		王水介质	
	B	Sn	B	Sn	B	Sn
1%	206601	232822	219429	235325	219495	235268
5%	264268	244700	201385	229756	272091	238756
10%	315952	244000	199885	231551	305529	241152

表 2 结果显示, 不同酸度及介质对 Sn 的测定影响不大, 其测定信号基本不随酸度和介质的变化而变化。对于 B 元素, 在 HCl 介质中随着酸度增大, 计数亦增大; 在 HNO₃ 介质中 B 随着酸度增大, 计数趋于平稳; 而王水介质中 B 随着酸度增大, 计数相应增大, 且波动较小。考虑样品溶液的酸度过大对仪器有损害以及 HNO₃ 对 Fe 的二价、三价氧化物溶解能力不及 HCl 等因素, 比较 3 种酸的酸度影响, 本实验选定 5% 王水作为上机测定的酸度和介质。

2.3 分析质量数

B 的质量数只有两个 10 和 11, Sn 的质量数有很多, Sn 质量数 112、114、116 等处有来自 Cd 的干扰, 在质量数 115 处又有 In 的干扰。本方法通过试验和理论分析选定 B 的质量数 11, Sn 的质量数 118 作为分析质量数。

2.4 方法检出限

按样品处理制备 12 个空白样品, 分别进行测定, 以 3 倍标准偏差计算 B、Sn 的检出限(表 3), 分别为 0.65 μ g/g、0.12 μ g/g, 满足区域化探^[7]与多目标区域

地球化学调查分析指标^[8]中B、Sn的检出限要求。

表3 B和Sn的检出限

Table 3 The detection limits of B and Sn

元素	检出限 $L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	区域化探 ^[7]	多目标 ^[8]	本方法
B	5	1	0.65
Sn	1	1	0.12

表4 标准物质分析^①

Table 4 Analytical results of B and Sn in National Standard Reference samples

标准物质 编号	标准值	$w(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				RSD/%		$w(\text{Sn})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				RSD/%		
		标准值	分次测定值	平均值				标准值	分次测定值	平均值				
GBW 07401	50 ± 3	50	49	51	51	3.61	6.1 ± 0.7	6.5	6.7	6.2	5.9	6.2	4.33	
		49	52	52	53			51	5.9	6.3	6.2			6.2
		52	51	53	49				6.3	6.0	5.9			6.2
GBW 07402	36 ± 3	37	35	38	38	3.92	3.0 ± 0.3	3.1	2.9	2.8	3.1	3.0	5.59	
		35	37	38	36			36	3.3	2.9	3.0			2.8
		36	37	35	34				2.8	3.2	3.0			2.9
GBW 07403	23 ± 3	22	25	24	24	5.24	2.5 ± 0.3	2.6	2.7	2.4	2.5	2.5	4.51	
		25	24	23	22			24	2.5	2.6	2.4			2.6
		23	22	24	24				2.7	2.5	2.4			2.5
GBW 07404	97 ± 9	98	99	95	96	2.15	5.7 ± 0.9	6.3	6.4	6.2	5.9	5.9	7.17	
		100	95	97	95			98	6.1	5.8	5.9			6.1
		101	98	97	99				5.5	5.4	5.5			6.1
GBW 07405	53 ± 6	55	54	57	55	4.72	18 ± 3	16	17	18	17	17	7.67	
		57	56	55	56			55	17	18	16			19
		55	53	52	54				18	17	16			16
GBW 07406	57 ± 5	59	60	54	55	3.74	72 ± 7	77	76	75	69	73	3.84	
		55	56	54	58			57	76	70	73			72
		58	55	57	59				72	74	71			69
GBW 07407	(10)	9	7	11	12	9.04	3.6 ± 0.7	3.7	3.6	3.8	3.5	3.7	4.10	
		9	10	11	10			10	3.5	3.9	3.7			3.5
		10	9	8	11				3.8	3.7	3.6			3.7
GBW 07408	54 ± 4	55	54	57	56	3.79	2.8 ± 0.5	2.8	2.9	2.7	2.6	2.8	6.09	
		55	58	53	54			55	3.0	2.6	3.0			2.7
		57	56	53	54				2.7	2.8	2.8			2.6
GBW 07301a	9.8 ± 1.8	10	11	10	11	9.17	3.3 ± 0.6	3.5	3.5	3.6	3.3	3.4	6.90	
		11	10	10	11			10	3.4	3.3	3.6			3.3
		10	10	11	11				3.2	3.6	3.5			3.7
GBW 07302	10.8 ± 3.7	11	12	10	12	8.86	29 ± 3	28	29	27	30	28	3.89	
		12	11	12	11			11	30	29	28			29
		12	11	12	10				28	27	29			30
GBW 07307	143 ± 25	152	157	145	152	2.02	5.4 ± 0.9	5.6	5.5	5.7	5.6	5.5	3.26	
		147	145	150	150			149	5.3	5.2	5.6			5.5
		150	146	146	148				5.5	5.4	5.6			5.3
GBW 07308	3.6 ± 0.8	4.0	3.8	3.5	4.1	7.90	9.4 ± 1.0	9.6	9.8	9.0	8.9	9.5	3.03	
		3.4	3.7	3.8	3.9			3.8	9.7	9.5	9.7			9.6
		3.8	3.7	3.8	4.0				9.3	9.4	9.4			9.6

① RSD为基于标准值的相对标准偏差, $RSD = (SD/w_s) \times 100\%$, $SD = \sqrt{\sum(w_i - w_s)^2 / (n - 1)}$, SD为标准偏差, w_i 为分次测定值, w_s 为标准值。

3 标准物质分析

将土壤国家一级标准物质 GBW 07401 ~ 07408, 水系沉积物标准物质 GBW 07301a、GBW 07302、GBW 07307、GBW 07308 分别单独熔矿测定 12 次, 计算 B 和 Sn 的相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.02% ~ 9.17%、3.03% ~ 7.67%, 数据统计结果详见表 4。

4 结语

碱熔-电感耦合等离子质谱法同时测定化探样品中硼、锡,具有样品处理程序简单快速、污染小、线性范围宽、分析重现性好等特点,适合地质部门大批量化探样品分析。该方法采用国家一级标准物质验证,测定结果均在标准值的允许误差范围之内,样品12次测定的RSD均小于10%。在实际应用中该方法需注意避免来自试剂、器皿的空白及沾污,尤其玻璃器皿中硼的空白。

5 参考文献

- [1] 柳本乐. 联合接收发射光谱法同时测定化探样品中的W、Mo、Sn、Ag、Pb[J]. 地质实验室, 1993, 9(2): 105-107.
- [2] 张文华, 石静, 张雪梅. 发射光谱法测定岩石样品中15个痕量元素[J]. 地质实验室, 1995, 11(4): 203-207.
- [3] 许晓洁, 付军刚, 贾喜英. 发射光谱法测定化探样品中银锡铅硼[J]. 西部探矿工程, 2002, 14(5): 74-76.
- [4] 叶晨亮. 发射光谱法快速测定银锡铜铅锌铅铍[J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 238-240.
- [5] 张雪梅, 张勤. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡铅[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 323-326.
- [6] 张庆华, 万飞, 杨婷. 发射光谱深孔大电极法测定硼、锡、银[J]. 吉林地质, 2009, 28(2): 110-112.
- [7] 叶家瑜, 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 110-119.
- [8] 叶家瑜, 张蕾. 多目标区域地球化学调查样品分析配套方案[J]. 地质通报, 2006, 25(6): 741-744.
- [9] 安徽地质实验研究所. 区域地球化学样品分析方法[Z]. 2009: 7-9.
- [10] 贾维斯 K E, 格雷 A L, 霍克 R S. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹明, 李冰, 译. 北京: 原子能出版社, 1997: 157-234.
- [11] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 1-40.
- [12] 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: 8.
- [13] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 9.
- [14] 周国华. 多目标区域地球化学调查: 分析测试面临的机遇和挑战[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 296-300.
- [15] 张培新, 黄光明, 董丽, 王冠, 高孝礼, 周康民. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锆碘[J]. 岩矿测试, 2005, 24(1): 36-39.

“第九届全国X射线荧光光谱学术报告会”征文通知

为促进我国X射线荧光光谱(XRF)分析学术交流,展示国内在该领域研究和应用的最新进展,推动现代分析测试技术的发展,定于2011年第4季度召开“第九届全国X射线荧光光谱学术报告会”(地点待定)。会议由中国地质学会岩矿测试技术专业委员会、中国硅酸盐学会和中国光谱学会主办,国家地质实验测试中心承办。

会议已邀请国际知名专家奥地利维也纳大学 Christina Strelj 教授,葡萄牙里斯本大学 M. L. Carvaiho 教授,美国 Los Alamos 国家实验室 G. J. Havrilla 博士、日本东京大学中井泉教授等国内外著名XRF分析专家等作专题报告。热忱欢迎广大从事XRF分析及相关领域工作的人员踊跃投稿和积极参加会议,并欢迎国内外厂商到会作报告、展示产品等。

会议除出版会议论文集外,《岩矿测试》将择优发表论文。具体征文内容及要求如下。

1. 征文内容:

- XRF分析新理论、新技术、新方法
- X射线定性定量分析方法

- 同步辐射XRF分析技术
- 全反射、毛细管透镜微束XRF分析技术
- 数据处理方法、软件与应用
- 仪器研发与应用
- XRF分析技术应用

2. 征文要求: 1000字左右详细摘要

3. 征文截止日期: 2011年6月30日

4. 征文请用E-mail发给联系人

联系人: 吴晓军

电话: 010-68999770 传真: 010-68998605

电子邮件: xrs_chn2007@sina.com

地址: 北京西城区百万庄大街26号

国家地质实验测试中心(邮编: 100037)

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会

中国硅酸盐学会

中国光谱学会