

文章编号: 0254 - 5357(2010)01 - 0047 - 04

电感耦合等离子体质谱法分析汤岗子热矿泥白粉中的矿物元素

侯冬岩¹, 回瑞华^{1*}, 许利民², 刘俊会³

(1. 鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114007; 2. 鞍山市科技局, 辽宁 鞍山 114044;
3. 国家农业深加工产品质量监督检验中心, 吉林 长春 130002)

摘要: 对汤岗子热矿泥白粉中矿物元素进行分析研究。采用微波消解法处理样品, 运用电感耦合等离子体质谱法对汤岗子热矿泥白粉中钠、镁、钾、钙、铁、锌、锰、铜、硒、锗、钼、铬、铝、镍、砷、汞、铅等 17 个矿物元素进行分析。结果表明, 在优化实验条件下, 方法检出限为 0.0002799 ~ 14.66 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 0.18% ~ 6.20%, 回收率为 91.1% ~ 108.2%。汤岗子热矿泥白粉中含有丰富的矿物元素。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 矿物元素; 汤岗子热矿泥白粉

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

Determination of Mineral Elements in Thermal Mineral Mud from Tanggangzi Hot Spring by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

HOU Dong-yan¹, HUI Rui-hua^{1*}, XU Li-min², LIU Jun-hui³

(1. Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China;
2. Science and Technology Office of Anshan, Anshan 114044, China; 3. China Quality Supervision & Testing Center for Agricultural Deep Processing Products, Changchun 130002, China)

Abstract: The mineral elements in the thermal mineral mud samples from Tanggangzi hot spring were analyzed. The thermal mineral mud samples were decomposed by microwave digestion and the elements of Na, Mg, K, Ca, Fe, Zn, Mn, Cu, Se, Ge, Mo, Cr, Al, Ni, As, Hg and Pb in the samples were analyzed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The results showed that under optimum conditions, the detection limits of the method for these elements were in the range of 0.0002799 ~ 14.66 $\mu\text{g/L}$. The recovery of the method for these elements was 91.1% ~ 108.2% with precision of 0.18% ~ 6.20% RSD ($n=6$). The results also indicated that the thermal mineral mud from Tanggangzi hot spring contained abundant of mineral elements.

Key words: inductively coupled plasma-mass spectrometry; mineral element; thermal mineral mud of Tanggangzi

汤岗子温泉热矿泥是由热矿泥白粉和温泉水组成的, 其中热矿泥白粉含有多种矿物元素^[1-2]。近年来, 随着人们生活水平的提高, 保健意识加强, 热矿泥疗法逐渐被人们认可, 特别是泥埋疗法具有增强人体细胞免疫功能作用, 增强心脏收缩力和搏出量, 使肢体循环血容量增加, 血循环改善, 对治疗类风湿性关节炎、风湿性关节炎、外伤后遗症、周围

神经系统疾病等有着良好的消除慢性炎症、止痛和解除痉挛效果, 其中矿物元素起着十分重要的作用^[3-7]。有关汤岗子热矿泥白粉中矿物元素的研究少见报道。本文采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对汤岗子热矿泥白粉中 17 种矿物元素含量进行测定, 为探讨汤岗子热矿泥对人体的保健作用提供科学依据。

收稿日期: 2009-04-19; 修订日期: 2009-09-10

基金项目: 鞍山市重大科技项目资助 (200823)

作者简介: 侯冬岩 (1962 -), 男, 吉林省吉林市人, 教授, 从事有机分析及天然产物化学教学与研究。

通讯作者: 回瑞华 (1945 -), 女, 回族, 辽宁海城人, 教授, 从事有机分析及天然产物化学教学与研究。

E-mail: ruihuahui@163.com.

1 实验部分

1.1 仪器

Agilent 7500A 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);WR/BP-3TC 型变频控温微波样品处理系统(北京盈安美诚科学仪器有限公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

混合标准溶液:由 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 单一元素储备溶液(国家标准溶液,国家钢铁材料测试中心配制)用 $\varphi = 5\%$ (体积分数,下同)的 HNO_3 配制成混合元素标准溶液,Na、Mg、K、Ca、Fe:1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 mg/L ;Zn、Mn、Cu、Al:0.0、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L ;Ge、Hg:0.0004、0.0008、0.002、0.004 mg/L ;Se、Mo、Cr、Ni、As、Pb:0.0002、0.004、0.01、0.02 mg/L 。

混合内标溶液:1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ Sc、Y 的混合标准溶液。

质谱调谐液:10 $\mu\text{g}/\text{L}$ Li、Y、Ce、Tl、Co 的混合标准溶液。

浓 HNO_3 、 H_2O_2 、HF 为优级纯(北京化工厂);实验用水为超纯水。

1.3 实验样品

汤岗子热矿泥白粉:2008 年 10 月取自汤岗子温泉。

1.4 实验方法

1.4.1 仪器参数的优化

用质谱调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求,仪器参数列于表 1^[8-9]。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 发射功率	1300 W	采样模式	全定量
雾化器	高盐	扫描方式	跳峰
雾化室温度	2℃	每点停留时间	0.1~0.5 s
炬管(石英一体化)	2.5 mm 中心通道	测量点/峰	3 点
采样锥/截取锥	1.0/0.4 mm 镍锥	重复次数	3 次
蠕动泵转速	0.1 r/s	元素积分时间	0.3~1.5 s
分析室真空度	0.0267 Pa	质谱计数模式	脉冲/模拟(P/A)
冷却气(氩气)流量	12 L/min	质量分辨率	0.65~0.8 u
载气(氩气)流量	1.19 L/min	氧化物	<0.5%
采样深度	7.5 mm	双电荷	<2%

1.4.2 样品处理

精确称取样品置于消解罐中,加入 5.0 mL HNO_3 、1.0 mL HF,静置 1 h 后按表 2 设定程序进行微波消解,冷却之后以超纯水定容至 50 mL,待测,同时制备样品空白^[10-12]。

表 2 样品微波消解程序

Table 2 Microwave digestion procedure

步骤	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	保持时间 t/min	升温斜率 $\nu/(\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	保护压力 P/kPa
1	120	5	8	2000
2	150	5	8	2000
3	180	5	8	2000

1.4.3 测定

在优化的仪器条件下编辑测定方法,引入在线内标并观测内标校正元素灵敏度,依次引入试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液。编辑校准文件,选择合适的内标校正元素,并根据校准方程计算样品中各元素浓度。

2 结果与讨论

2.1 干扰及消除

通常 ICP-MS 的干扰主要分为质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要有同量异位素、多原子离子、双电荷、氧化物等,可以通过调谐仪器和编辑干扰校正方程来消除。非质谱干扰主要来自样品基体,通常使用基体匹配的标准物质、稀释样品、基体分离等手段消除。本实验通过选择合适的测定元素的同位素和内标校正元素^[13-14],并采用干扰校正方程和优化仪器条件等措施降低干扰,所选测定元素的同位素见表 3。

2.2 校准方程

校准方程及相关系数见表 3。17 种元素的校准方程线性良好。

表 3 元素校准方程及相关系数

Table 3 Calibration equations of elements and correlative coefficients

元素 同位素	校准方程	相关 系数	元素 同位素	校准方程	相关 系数
^{23}Na	$y = 1.675 \times 10^3 x + 1.181 \times 10^2$	0.9999	^{72}Ge	$y = 15.19x + 0.1197$	0.9979
^{24}Mg	$y = 5.726 \times 10^2 x + 25.16$	1.0000	^{95}Mo	$y = 19.75x + 1.282 \times 10^{-4}$	1.0000
^{39}K	$y = 72.72x + 92.66$	0.9988	^{52}Cr	$y = 13.68x + 2.608 \times 10^{-2}$	0.9995
^{44}Ca	$y = 0.1927x + 2.697 \times 10^{-2}$	1.0000	^{27}Al	$y = 6.251 \times 10^2 x + 31.08$	1.0000
^{57}Fe	$y = 2.888x + 0.2094$	1.0000	^{60}Ni	$y = 27.32x + 1.157 \times 10^{-2}$	0.9994
^{65}Zn	$y = 8.409x + 6.920 \times 10^{-2}$	1.0000	^{75}As	$y = 8.885x - 1.408 \times 10^{-3}$	0.9999
^{55}Mn	$y = 1.335 \times 10^3 x - 0.9812$	0.9999	^{208}Pb	$y = 1.611 \times 10^2 x + 0.1082$	0.9996
^{63}Cu	$y = 35.51x + 7.394 \times 10^{-2}$	1.0000	^{202}Hg	$y = 13.87x + 3.294 \times 10^{-3}$	0.9997
^{82}Se	$y = 0.6253x - 4.528 \times 10^{-5}$	0.9999			

2.3 方法精密度

测定一定浓度的标准溶液,考察方法精密度,表 4 结果表明,测定值的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 0.18% ~ 6.20%。

2.4 方法检出限

以样品空白(5%的 HNO_3)和样品测定数据,统计方法检出限($3\sigma, n=6$),表 5 显示方法检出限为 0.0002799 ~ 14.66 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision test of the method

测定元素	内标元素及浓度 $\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			平均值	标准值	RSD/%
		分次测定值	平均值	标准值			
^{23}Na	Sc(1000)	1733	1728	1721	1733	1793	0.45
		1742	1736	1740			
^{24}Mg	Sc(1000)	586.4	597.3	93.5	593.2	597.8	0.90
		599.4	587.2	595.6			
^{39}K	Sc(1000)	166.4	157.0	158.9	160.6	165.4	2.53
		161.5	155.9	163.8			
^{44}Ca	Sc(1000)	0.2169	0.2157	0.2163	0.2161	0.2197	0.54
		0.2172	0.2163	0.2139			
^{57}Fe	Sc(1000)	3.087	3.091	3.085	3.085	3.097	0.18
		3.075	3.088	3.086			
^{65}Zn	Y(100)	0.8927	0.9174	0.9267	0.9290	0.9101	5.58
		0.9431	1.022	0.8723			
^{55}Mn	Sc(100)	130.4	131.7	129.5	130.7	132.5	0.95
		132.1	131.3	129.0			
^{63}Cu	Y(100)	3.605	3.654	3.641	3.614	3.625	1.10
		3.559	3.648	3.578			
^{82}Se	Y(4)	0.002281	0.002201		0.002258	0.002296	2.13
		0.002298	0.002278				
^{72}Ge	Y(20)	0.4266	0.4182	0.4257	0.4219	0.4235	1.35
		0.4146	0.4283	0.4177			
^{95}Mo	Y(20)	0.3942	0.3953	0.3936	0.3948	0.3951	0.26
		0.3938	0.3961	0.3955			
^{52}Cr	Sc(20)	0.2936	0.2958	0.2993	0.2970	0.2997	1.56
		0.3053	0.2931	0.2947			
^{27}Al	Sc(100)	88.65	91.21	95.54	92.63	93.59	3.20
		96.37	93.17	90.82			
^{60}Ni	Sc(20)	0.5567	0.5128	0.5392	0.5517	0.5580	4.15
		0.5679	0.5770	0.5564			
^{75}As	Y(20)	0.1725	0.1656	0.1598	0.1687	0.1763	6.20
		0.1549	0.1768	0.1824			
^{208}Pb	Bi(20)	3.323	3.307	3.275	3.381	3.330	5.05
		3.231	3.458	3.693			
^{202}Hg	Bi(20)	0.2835	0.2746	0.2683	0.2788	0.2807	4.09
		0.2646	0.2882	0.2933			

表 5 方法检出限

Table 5 The detection limits of the method

测定元素	检出限 $L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定元素	检出限 $L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定元素	检出限 $L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
^{23}Na	0.5937	^{55}Mn	0.08665	^{27}Al	5.858
^{24}Mg	3.485	^{63}Cu	0.007822	^{60}Ni	0.006522
^{39}K	5.937	^{82}Se	4.326	^{75}As	0.1107
^{44}Ca	14.66	^{72}Ge	0.006522	^{208}Pb	0.0002799
^{57}Fe	6.808	^{95}Mo	0.00125	^{202}Hg	0.008866
^{65}Zn	0.04608	^{52}Cr	0.001537		

2.5 方法准确度

为检验方法的准确度,对汤岗子热矿泥白粉样品进行加标回收试验,表 6 结果表明,各元素加标回收率为 91.1% ~ 108.2%,符合痕量分析要求。

表 6 方法准确度

Table 6 Accuracy test of the method

测定元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$		回收率 R/%	测定元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$		回收率 R/%
	本底值	加标量			本底值	加标量	
^{23}Na	1500	450	108.0	^{72}Ge	20.0	8.0	98.5
		300	101.5			6.0	102.2
		200	101.5			4.0	95.7
^{24}Mg	16000	5000	103.0	^{95}Mo	20.0	8.0	104.2
		5000	106.5			6.0	102.1
^{39}K	70000	20000	108.2	^{52}Cr	20.0	8.0	97.5
		20000	105.5			6.0	102.3
		20000	106.2			4.0	99.5
^{44}Ca	20000	5000	97.2	^{27}Al	200.0	100	106.0
		5000	93.8			80	104.5
		5000	96.3			50	103.8
^{57}Fe	1500	450	107.6	^{60}Ni	20.0	5.0	98.4
		300	106.2			4.0	97.1
		200	104.7			3.0	96.7
^{65}Zn	2000	1000	103.3	^{75}As	10.0	2.0	104.9
		1000	95.5			1.5	102.5
		1000	96.8			1.0	100.9
^{55}Mn	450.0	150	93.6	^{208}Pb	20.0	5.0	94.5
		120	96.4			4.0	96.4
		100	94.6			3.0	93.5
^{63}Cu	200.0	100	102.0	^{202}Hg	20.0	5.0	101.5
		80	101.5			4.0	91.1
		50	98.6			3.0	92.2
^{82}Se	40.0	10	91.1				
		8.0	92.9				
		5.0	93.0				

3 实际样品分析

按照本法测定了汤岗子热矿泥白粉中的矿物元素,由表7分析结果可知,汤岗子热矿泥白粉中含有丰富的对人体有益的矿物元素,其中Na、K、Ca、Fe、Al含量较大,其次是Mg和Mn,Ge、Mo、Zn、Ni、As、Cr、Pb和Cu的含量较低,未检出Se和Hg。

表7 实际样品测定

Table 7 Analytical results of elements in samples

测定元素	测定值 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测定元素	测定值 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
²³ Na	5243.48	⁷² Ge	1.36
²⁴ Mg	942.61	⁹⁵ Mo	0.98
³⁹ K	108608.70	⁵² Cr	9.50
⁴⁴ Ca	2801.30	²⁷ Al	8239.13
⁵⁷ Fe	45434.78	⁶⁰ Ni	5.31
⁶⁵ Zn	31.67	⁷⁵ As	5.07
⁵⁵ Mn	115.39	²⁰⁸ Pb	23.16
⁶³ Cu	1.27	²⁰² Hg	未检出
⁸² Se	未检出		

4 结语

用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定汤岗子热矿泥白粉中17个元素,方法回收率和精密度较好。本方法样品处理和测定简便快速,适合于批量样品中多元素的同时测定。

5 参考文献

- [1] 肖长虹,林继红,徐明衬,周轶琳,陈育饶.热矿泥浴对实验性兔膝关节炎的作用机制[J].中国临床康复,2002,6(11):2542-2544.
- [2] 王艳平.辽东半岛温泉旅游现状与发展战略格局[J].辽宁税务高等专科学校学报,2008,16(1):1-3.
- [3] 燕瑞,易艳萍,熊知行,袁琳.微量元素抗衰老的作用

- [J].化学教育,2000(9):1-2,92.
- [4] 沈梅,马安德.热矿泥粉中微量元素的检测与分析[J].微量元素与健康研究,2003,20(5):44-45.
- [5] 张玉芝.微量元素与人体健康[J].微量元素与健康研究,2004,21(3):56-57.
- [6] 颜世铭,吴敬炳,徐德扬.微量元素导论[M].上海:同济大学出版社,1992:222-294.
- [7] Hou D Y, Hui R H, Li H. Determination of trace elements in thermo-fango powder by inductively coupled plasma mass spectrometry[C]//第六届国际地质和环境材料分析大会论文集,2006:18.
- [8] 谷峰,侯冬岩.汤岗子热矿泥中微量元素的ICP-MS分析[J].鞍山师范学院学报,2005,7(6):71-72.
- [9] 侯冬岩,回瑞华,李红,刘俊会.茶叶中锗硒的电感耦合等离子体-质谱法分析[J].质谱学报,2008,29(6):353-355.
- [10] 彭靖茹,甘志勇,农耀京.微波消解ICP-OES法快速测定雪莲果中的微量元素[J].广东微量元素科学,2007,14(8):43-47.
- [11] 王秀季,李爱荣,熊宏春,马舒翼,唐敏,胡圣虹.微波消解ICP-MS测定烟草中痕量稀土元素[J].理化检验:化学分册,2006,42(1):553-556.
- [12] Rodushkina I, Ruth T, Huhtasaari A. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques[J]. Anal Chim Acta, 1999,378(1-3):191-200.
- [13] Thompson J J, Houk R S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Applied Spectroscopy, 1987, 41(5):801-806.
- [14] 胡圣虹,林守麟,刘勇胜.等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J].高等学校化学学报,2000,21(3):368-372.

错误更正

《岩矿测试》2009年第6期《电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土铈钽矿中稀土元素和钍量》一文,第550页“2.1 溶样方法3”陈述内容有错误,更正如下。

错误陈述:将样品置于铂-金坩埚中,加入4 g NaOH及2 g Na₂O₂,盖上铂盖,送入已升温至700~800℃的高温炉中熔融约15 min。

更正陈述:将样品置于镍坩埚中,加入4 g NaOH及2 g Na₂O₂,送入已升温至700~800℃的高温炉中熔融约15 min。特此更正。在此向广大读者致歉。

(作者许涛)