

电感耦合等离子体质谱法测定烟道灰中铟

倪文山^{1,2,3},张宏丽^{1,2,3},高小飞^{1,2,3},姚明星^{1,2,3},肖芳^{*1,2,3},毛香菊^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,河南郑州 450006;2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心,河南郑州 450006;3. 国土资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室,河南郑州 450006)

摘要:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了烟道灰中 In 时,多原子分子离子和同量异位素¹¹⁵Sn 的干扰不可忽略。采用 HCl、HNO₃、HF 和 HClO₄ 溶解烟道灰样品,选择¹¹⁵In 为被测同位素,100 ng/mL¹⁸⁵Re 作为内标,以动能歧视碰撞池(KED)消除多原子分子离子干扰,以数学校正方程消除同量异位素¹¹⁵Sn 的干扰,实现了电感耦合等离子体质谱法对烟道灰中 In 的测定。详细考察了¹¹⁵Sn 对¹¹⁵In 测定的干扰,结果表明,¹¹⁵Sn 对¹¹⁵In 的干扰量与 Sn 的含量呈线性相关,因此得到了对¹¹⁵Sn 干扰进行校正的数学校正方程。在测定中,考虑到样品溶液中 Sn 的含量较高,一般超出了 ICP-MS 的测定范围,故选择以 ICP-AES 对 Sn 进行测定,再采用数学校正方程对其干扰进行校正。分别在标准模式和 KED 模式下对烟道灰样品中 In 进行了测定,结果表明,KED 模式下 In 的测定结果与对照值(乙酸丁酯萃取-原子吸收光谱法测定值)基本一致,而标准模式下的测定结果相对偏高;同时试验表明,KED 模式下 In 的背景等效浓度和方法检出限约比标准模式低一个数量级。因此实验选用 KED 模式进行测定并对其条件进行了优化,最终确定碰撞气流量为 4.90 mL/min。在选定的实验条件下,In 质谱强度与其质量浓度在 5~100 ng/mL 范围内呈良好的线性关系,校准曲线相关系数为 0.9994,方法检出限为 0.0046 ng/mL。将实验方法应用于实际烟道灰样品中 In 的测定,所得结果的相对标准偏差(RSD,n=6)为 0.20%~1.3%,加标回收率为 98%~102%。

关键词:烟道灰;铟;数学校正;动能歧视碰撞池(KED);电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)03-0008-06

铟(In)在地壳中的平均质量分数为 0.00001%,属于稀有稀散元素;是制造低熔合金、轴承合金、半导体、电光源和无线电工业的重要材料。烟道灰是冶炼多金属元素的副产品,是提取 In 的主要原料之一,故准确分析烟道灰中的 In 具有很高的实际意义。分析 In 的方法一般有伏安法^[1]、分光光度法^[2]、原子吸收光谱法(AAS)^[3]、X 射线荧光光谱法(XRF)^[4]和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[5]等。伏安法和分光光度法样品处理手续十分繁琐;AAS 测定 In 的灵敏度不高,且多有干扰,一般利用有机物萃取 In 的溴化物后在有机相中直接测定,手续非常复杂;XRF 对标准物质要求高且背景干扰大,而烟道灰没有标准物质;ICP-AES 受共存元素光谱背景干扰严重。由于电感耦合等离

子体质谱法(ICP-MS)在分析痕量元素方面具有多元素同时检测、线性动态范围宽和检出限低等优点^[6-9],其常应用在 In 的分析方法中^[10]。实验采用 HCl、HNO₃、HF 和 HClO₄ 等混合酸溶解烟道灰样品,选择¹¹⁵In 为被测同位素,选择¹⁸⁵Re 为内标进行校正以提高测定精密度,以动能歧视碰撞池(KED)消除多原子分子离子干扰,并以数学校正方程消除同量异位素¹¹⁵Sn 的干扰,最终实现了对烟道灰中 In 的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

ICAP Q_c 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Scientific 公司),选定的仪器分析参数见表 1。ICAP

收稿日期:2017-11-03

基金项目:重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究(2016YFF0201604)

作者简介:倪文山(1980—),男,高级工程师,主要从事无机元素测试和分析方法的研究;E-mail:44622725@sina.com

*通讯联系人:肖芳(1986—),女,硕士,主要从事无机元素测试和分析方法及标准物质的研究;E-mail:xiaofang889667@126.com

表 1 ICP-MS 工作参数

Table 1 The operation parameters for ICP-MS

| 仪器参数 Instrument parameters | 数值 Value | 仪器参数 Instrument parameters | 数值 Value |
|----------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| 功率/W | 1550 | 数据采集方式 | 跳峰 |
| 采样深度/mm | 5 | 扫描次数 | 30 |
| 冷却气流量/(L/min) | 14 | 读数通道 | 1 |
| 辅助气流量/(L/min) | 0.80 | 测量时间/ms | 10 |
| 雾化气流量/(L/min) | 1.00 | He 气/(mL/min) | 4.90 |

7400 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司); contrAA700 型原子吸收光谱仪(德国耶拿)。

1.2 主要试剂

质谱仪分析参数校正溶液(美国 Thermo Scientific 公司): Li、Co、In、U、Ba、Bi、Ce 各元素质量浓度均为 $1.0 \mu\text{g}/\text{L}$, 介质为 2% HNO_3 (体积分数)-0.5% HCl (体积分数); Sn 标准溶液: 1.0 mg/mL, 准确称量 0.1000 g 光谱纯 Sn 粉于 100 mL 玻璃烧杯中, 加入 20 mL HCl, 加热搅拌至完全溶解, 冷却至室温后移入 100 mL 容量瓶中, 并用水洗烧杯, 清洗液也移入容量瓶中, 定容, 摆匀; In 标准溶液: 1.0 mg/mL, 准确称量 0.1209 g 在 110 ℃ 干燥至恒重的光谱纯 In_2O_3 于 100 mL 玻璃烧杯中, 加入 20 mL 水和 5 mL HCl, 加热搅拌至完全溶解, 冷却至室温后移入 100 mL 容量瓶中, 并用水洗烧杯, 清洗液也移入容量瓶中, 定容, 摆匀。

实验用水均为去离子水。

1.3 实验方法

将样品于 60 ℃ 干燥至恒重, 称取 0.05000 g 于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 用水润湿样品, 加入 15 mL HCl, 盖上表面皿, 置于电热板上加热沸腾约 5 min, 取下稍冷, 再加入 5 mL HNO_3 , 置电热板上加热沸腾约 5 min, 取下稍冷, 用水清洗表面皿和杯壁, 并加入 5 mL HF 和 2 mL HClO_4 , 置电热板上加热至发大烟约 3 min, 取下冷却至室温, 用水清洗表面皿及烧杯四壁, 加入 2 mL 20 mg/mL 酒石酸溶液, 轻轻摇匀并等待约 5 min, 再加入 20 mL HCl(1+1)继续置电热板上加热至微沸约 2 min, 取下冷却至室温, 将溶液移入 100 mL 容量瓶中, 定容, 摆匀, 并随样品带空白溶液。待溶液澄清或干过滤, 移取 10 mL 至 100 mL 容量瓶中, 加入 2 mL HCl, 用水定容, 摆匀。以三通在线加入方式加入 100 ng/mL Re 进行内标校正, 用 ICP-MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

烟道灰是冶炼多金属元素的副产品,一般含有 Si、Al、Fe、Na、K、S、Pb、Zn、Cu、Cd、Sn、Sb、Bi、As、Mn 和 In 等元素。采用 3 种溶解方法对烟道灰样品进行样品前处理试验。方法 1: 加入 20 mL 王水加热至沸 10 min 左右; 方法 2: 先加入 15 mL HCl 加热溶解, 再加入 5 mL HNO_3 加热溶解至沸腾约 5 min 左右, 再加入 5 mL HF 和 2 mL HClO_4 加热至发大烟约 2 min, 最后加入 20 mL 水和 2 mL HNO_3 继续置电热板上加热至微沸; 方法 3: 先加入 15 mL HCl 加热至沸腾溶解, 再加入 5 mL HNO_3 加热至沸腾约 5 min 左右, 再加入 5 mL HF 和 2 mL HClO_4 加热至发大烟约 3 min, 加入 2 mL 20 mg/mL 酒石酸溶液, 轻轻摇匀并等待约 5 min, 再加入 20 mL HCl(1+1)继续置电热板上加热沸腾约 2 min。试验表明: 方法 1 和 2 制成的样品溶液浑浊, 方法 3 制成的样品溶液清亮透明。方法 1 加入王水会使 PbS 被氧化成 PbSO_4 产生沉淀; 方法 2 加入 HNO_3 溶解盐类会使 Sn 和 Sb 形成锡酸和锑酸沉淀; 方法 3 先加入 HCl 加热溶解使样品中的 S 形成 H_2S 而被挥发出去, 避免王水溶解样品使 PbS 被氧化成 PbSO_4 ; HF 可分解样品中的硅酸盐; HClO_4 发烟可使 SiF_4 和多余的 HF 挥发; 加入酒石酸溶液和 20 mL HCl(1+1)溶解盐类是为了使酒石酸与样品溶液中 Sb 形成络合物, 避免 Sb 的水解, 并使 HCl 与 Pb^{2+} 形成 $[\text{PbCl}_3]^-$ 络合物进入溶液, 避免生成 PbCl_2 沉淀。故实验采用方 3 进行溶样。

2.2 同位素

In 有 ^{115}In 和 ^{113}In 两个同位素, 丰度分别为 95.7% 和 4.30%, 这两种同位素均受到样品溶液共存元素的同量异位素和多原子分子离子的干扰, 具体为: ^{115}In 受 ^{115}Sn 、 $^{40}\text{Ar}^{+75}\text{As}$ 、 $^1\text{H}^{+114}\text{Cd}$ 和 $^1\text{H}^{+114}\text{Sn}$ 干扰; ^{113}In 受 ^{113}Cd 、 $^1\text{H}^{+112}\text{Cd}$ 和 $^1\text{H}^{+112}\text{Sn}$ 干扰。表 2

表 2 烟道灰中 ^{115}In 和 ^{113}In 的测定结果

Table 2 Determination results of ^{115}In and ^{113}In in flue dust

| 样品 Sample | ^{115}In 测定值 Found of ^{115}In / ($\mu\text{g}/\text{g}$) | ^{113}In 测定值 Found of ^{113}In / ($\mu\text{g}/\text{g}$) | 对照值 Compared/ ($\mu\text{g}/\text{g}$) |
|--------------|---|---|--|
| 1 | 298 | 34 806 | 284 |
| 2 | 401 | 38 390 | 387 |
| 3 | 1 982 | 125 050 | 1 945 |
| 4 | 898 | 92 041 | 912 |
| 5 | 1 123 | 94 217 | 1 108 |

表明,即使采用数学校正和 KED 模式消除了同量异位素和多原子分子离子的干扰,以¹¹³In 为测定同位素对烟道灰样品中 In 进行测定所得结果依然严重偏高(对照值是乙酸丁酯萃取-AAS^[11]测定所得值);而采用¹¹⁵In 为测定同位素时所得结果与对照值较为一致。故实验选择丰度高的¹¹⁵In 作为被测同位素。

2.3 ¹¹⁵Sn 的干扰及其消除方法

由于烟道灰样品溶液中常含有较高含量的 Sn,而同量异位素¹¹⁵Sn 对¹¹⁵In 产生质谱干扰,故必须对同量异位素¹¹⁵Sn 产生的干扰进行校正。以 HCl(2+98) 和 40 μg/mL 酒石酸溶液作为介质,配制成 Sn 质量浓度分别为 4、8、12 和 16 μg/mL 的溶液系列,在与测定 In 的同样仪器条件下进行测定。结果发现,¹¹⁵Sn 对¹¹⁵In 的干扰量与 Sn 的含量呈线性相关,如图 1 所示。在测定中,考虑到烟道灰样品溶液中 Sn 的含量较高,一般超出了 ICP-MS 的测定范围,若采用 ICP-MS 测定,即使稀释 10 倍,Sn 质量浓度也超出了其测定范围。故实验选择以 ICP-AES 对样品母液中 Sn 进行测定,再将 Sn 的量经换算后代入数学校正方程 $\rho_{In(t)} = \rho_{In(m)} - 5.2904\rho_{Sn} - 0.012$ (式中: $\rho_{In(t)}$ 为经过校正后 In 的质量浓度; $\rho_{In(m)}$ 为 In 的表观质量浓度; ρ_{Sn} 为 Sn 的质量浓度)来计算 In 的质量浓度。

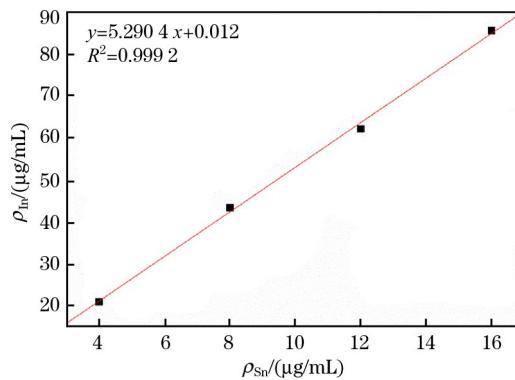


图 1 Sn 对 In 产生的线性干扰

Fig. 1 The linear interference of Sn with In

2.4 多原子分子离子的干扰及消除方法

2.4.1 KED 模式

由于烟道灰样品溶液含有较高含量的 As、Cd 和 Sn,故多原子分子离子⁴⁰Ar⁺⁷⁵As、¹H⁺¹¹⁴Cd 和¹H⁺¹¹⁴Sn 会严重干扰¹¹⁵In 的测定。选取烟道灰样品,以标准模式(STD)-ICP-MS 和 KED-ICP-MS 两种模式分别测定样品中铟,并在各自模式下用

数学校正方程校正了同量异位素的干扰,结果见表 3(对照值是乙酸丁酯萃取-AAS^[11]的测定值)。由表 3 可以看出,STD 模式下,In 的测定结果较对照值偏高,而 KED 模式下的测定值与对照值保持基本一致。进一步试验表明,STD 和 KED 两种模式下的背景等效浓度分别为 0.11 ng/mL 和 0.042 ng/mL,检出限分别为 0.016 ng/mL 和 0.0046 ng/mL,即 KED 模式下 In 的背景等效浓度和检出限更低。实验采用 KED 模式测定。

表 3 标准模式和碰撞池模式对 In 的测定结果对比

Table 3 Comparison for determination results of In with the mode of STD and KED μg/g

| 样品编号 Sample No. | 测定值 Found | | 对照值 Compared |
|--------------------|-----------|------|-----------------|
| | KED | STD | |
| 1 | 298 | 387 | 284 |
| 2 | 401 | 533 | 387 |
| 3 | 1982 | 2540 | 1945 |
| 4 | 898 | 1312 | 912 |
| 5 | 1123 | 1582 | 1108 |

2.4.2 He 气流量

固定其他实验条件,改变 He 气流量,在 KED 模式下分析质谱仪分析参数校正溶液,结果见表 4。表 4 表明,当 He 气流量为 4.70~5.00 mL/min 时, $I_{59}\text{Co}$ (代表被测元素强度)大于 30 000 cps,同时 $I_{59}\text{Co}/I_{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 代表多原子分子离子, $I_{59}\text{Co}/I_{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 代表去除多原子分子离子干扰但保持被测元素的灵敏度)大于 18。实验选择 He 气流量为 4.90 mL/min。

表 4 He 气流量试验

Table 4 Experiment of He gas flow

| He 气流量 Flow of He gas/(mL/min) | $I_{59}\text{Co}/$ cps | $I_{59}\text{Co}/$ $I_{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ | He 气流量 Flow of He gas/(mL/min) | $I_{59}\text{Co}/$ cps | $I_{59}\text{Co}/$ $I_{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ |
|--------------------------------------|---------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|--|
| 1.00 | 124 360 | 0.0498 | 4.30 | 74 888 | 9.432 |
| 2.00 | 103 250 | 0.1066 | 4.40 | 68 314 | 12.24 |
| 3.00 | 98 523 | 0.6628 | 4.50 | 65 404 | 14.67 |
| 4.00 | 89 352 | 5.602 | 4.60 | 59 910 | 16.21 |
| 5.00 | 43 281 | 30.28 | 4.70 | 55 383 | 20.82 |
| 6.00 | 18 521 | 109.3 | 4.80 | 52 302 | 22.78 |
| 4.10 | 81 666 | 6.123 | 4.90 | 48 996 | 27.83 |
| 4.20 | 79 245 | 7.789 | | | |

2.5 内标法

ICP-MS 一般选择 Rh 或 Re 作为内标元素,但样品溶液中共存的²⁰⁶Pb²⁺ 对¹⁰³Rh 产生质谱干扰,

而 Rh 无其它同位素;且多原子分子离子 $^{12}\text{C}^{+103}\text{Rh}$ 对被测同位素 ^{115}In 产生质谱干扰,故实验不选择 Rh 作为内标元素。一般情况下烟道灰没有 Re, ^{185}Re 无同量异位素且不对 ^{115}In 产生干扰,Re 第一电离能(7.877 eV)与 In(5.786 eV)接近,故选择 100 ng/mL ^{185}Re 作为内标进行试验。选取 1 号烟道灰样品,按照实验方法制备待测溶液,并分别以无内标和在线加入 100 ng/mL ^{185}Re 为内标进行测定,考察两

种方法对测定结果精密度的影响。实验表明:在选定的实验条件下,连续测定 8 次,分别每隔 5 min 读取一次无内标时 In 的强度计数和有内标时 In 和 Re 的强度计数,结果见表 5。由表 5 可见,无内标时 In 强度计数的相对标准偏差(RSD)为 5.3%,其对应质量浓度的 RSD 为 5.0%;有内标法时,In 和 Re 的强度计数比值的 RSD 为 1.4%,其对应质量浓度的 RSD 为 1.3%。由此可见,内标法精密度优于

表 5 内标校正试验

Table 5 Internal standard correction experiment

| 次数 Time | 无内标 Without internal standard | | | 内标法 With internal standard | | |
|------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| | I_{In}/cps | $\rho_{\text{In}}/(\text{ng/mL})$ | I_{In}/cps | I_{Re}/cps | $I_{\text{In}}/I_{\text{Re}}$ | $\rho_{\text{In}}/(\text{ng/mL})$ |
| 1 | 1498979 | 48.98 | 1294413 | 2865434 | 0.4517 | 48.54 |
| 2 | 1365314 | 44.61 | 1279677 | 2822128 | 0.4534 | 48.72 |
| 3 | 1554942 | 50.80 | 1259483 | 2809927 | 0.4482 | 48.16 |
| 4 | 1610652 | 52.62 | 1261814 | 2805678 | 0.4497 | 48.33 |
| 5 | 1513638 | 49.45 | 1302532 | 2876259 | 0.4529 | 48.66 |
| 6 | 1584399 | 51.77 | 1284600 | 2937830 | 0.4373 | 47.02 |
| 7 | 1597053 | 50.26 | 1281744 | 2867437 | 0.4470 | 48.04 |
| 8 | 1479483 | 48.34 | 1326586 | 2897025 | 0.4579 | 49.23 |
| RSD/% | 5.3 | 5.0 | | | 1.4 | 1.3 |

无内标法。故实验选择 100 ng/mL ^{185}Re 为内标。

2.6 校准曲线和检出限

以 HCl(2+98)作为溶液介质,配制成质量浓度分别为 0、5、25、50、75 和 100 ng/mL 的 In 标准溶液,在实验条件下以 KED-ICP-MS 测定各标准溶液中 In 的质谱强度,以 In 的质量浓度和其对应的质谱强度绘制校准曲线。由校准曲线可知:In 质量浓度在 5~100 ng/mL 范围内与其对应的质谱强度 I (cps)呈线性关系,方程为 $I(\text{cps}) = 56762\rho(\text{ng/mL}) + 2372$,相关系数 $r = 0.9994$ 。由空白溶液测得背景等效浓度(BEC)为 0.042 ng/mL,并以连续测定 11 次空白溶

液所得到的空白标准偏差的 3 倍计算出方法检出限为 0.0046 ng/mL。

3 样品分析

按实验方法对烟道灰样品进行测定,并进行加标回收试验,结果见表 6。由表 6 可知:In 的加标回收率为 98%~102%;测得结果的相对标准偏差(RSD, $n = 6$)为 0.20%~1.3%。根据 DZ/T 0130—2006 标准(质量分数大于 10^{-4} 时,加标回收率为 95%~105%),本实验分析烟道灰样品中 In 的结果符合国家地质矿产行业标准。

表 6 烟道灰样品中铜的测定结果

Table 6 Determination results of indium in flue dust samples

| 样品编号 Sample No. | 测定值 Found/($\mu\text{g/g}$) | 相对标准偏差 RSD($n=6$)/% | 加标量 Added/($\mu\text{g/g}$) | 测得总量 Total found/($\mu\text{g/g}$) | 回收率 Recovery/% |
|--------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|---|-------------------|
| 1 | 298 | 1.0 | 500 | 793 | 99 |
| 2 | 401 | 1.1 | 500 | 906 | 101 |
| 3 | 1982 | 1.3 | 1000 | 3002 | 102 |
| 4 | 898 | 0.30 | 1000 | 1878 | 98 |
| 5 | 1123 | 0.20 | 1000 | 2113 | 99 |

参考文献:

[1] 陈荣礼,张晓丽,邵华,等.络合吸附伏安法测定痕量铜

[J].冶金分析,1986,8(3):35-39.

CHEN Rong-li,ZHANG Xiao-li,SHAO Hua,et al.Voltammetric determination of trace amounts adsorptive com-

- plex of indium cupferron [J]. Metallurgical Analysis, 1986, 8(3): 35-39.
- [2] 钟勇.乙酸丁酯萃取-苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲基胺光度法测定化探样及冶金物料中微量铟[J].冶金分析, 2001, 21(6): 55-57.
- ZHONG Yong. Spectrophotometric determination of micro amounts of indium in geological samples and metallurgical materials with phenylfluorone and cetyltrimethyl ammonium bromide after extraction of $[\text{InBr}_4]^-$ with *n*-butyl acetate[J]. Metallurgical Analysis, 2001, 21(6): 55-57.
- [3] 周耀明.火焰原子吸收法测定铅锌冶炼物料中低含量铟[J].冶金分析, 2002, 22(1): 48-49.
- ZHOU Yao-ming. Determination of trace amounts of indium in the smelting charge of lead and zinc by flame AAS[J]. Metallurgical Analysis, 2002, 22(1): 48-49.
- [4] 郭龙滨, 赖万昌, 张永涛, 等.便携式能量色散X射线荧光仪测定矿渣中铟[J].冶金分析, 2011, 31(1): 19-22.
- GUO Long-bin, LAI Wan-chang, ZHANG Yong-tao, et al. Determination of indium in slag using portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(1): 19-22.
- [5] 李清彩, 赵庆令, 荀红梅.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中砷镉铜硫锑[J].冶金分析, 2015, 35(2): 61-64.
- LI Qing-cai, ZHAO Qing-ling, XUN Hong-mei. Determination of arsenic, cadmium, indium, sulfur and antimony in polymetallic ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(2): 61-64.
- [6] 斯兰兰, 王秀季, 李会来, 等.电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用[J].冶金分析, 2016, 36(7): 1-14.
- JIN Lan-lan, WANG Xiu-ji, LI Hui-lai, et al. Progress in inductively coupled plasma mass spectrometry technology and its application in metallurgical analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 1-14.
- [7] HU Sheng-hong, HU Zhao-chu, LIU Yong-sheng, et al. Determination of sub-trace Sc, Y and Ln in carbonate by ICP-MS with inter-element matrix-matched technique [J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(2): 124-128.
- [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: 120-121.
- [9] 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: 271.
- [10] 黎卫亮, 程秀花, 张明祖, 等.乙醇增强-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中镓铟铊锗碲[J].冶金分析, 2014, 34(3): 13-18.
- LI Wei-liang, CHENG Xiu-hua, ZHANG Ming-zu, et al. Determination of gallium, indium, thallium, germanium and tellurium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with ethanol as a signal enhancer[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 13-18.
- [11] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析: 第1分册 [M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1991: 749-750.

Determination of indium in flue dust by inductively coupled plasma mass spectrometry

NI Wen-shan^{1,2,3}, ZHANG Hong-li^{1,2,3}, GAO Xiao-fei^{1,2,3}, YAO Ming-xing^{1,2,3}
XIAO Fang^{*1,2,3}, MAO Xiang-ju^{1,2,3}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;
3. Key Laboratory of Evaluation and Multipurpose Utilization of Polymetallic Ores Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: During the determination of indium in flue dust by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the interference of polyatomic molecular ion and isobar of ^{115}Sn could not be ignored. The flue dust sample was dissolved with HCl, HNO_3 , HF and HClO_4 . ^{115}In was selected as testing isotope and 100 ng/mL ^{185}Re was used as internal standard. The interference of polyatomic molecular ion was eliminated by kinetic energy discrimination collision cell (KED). The interference of isobar of ^{115}Sn was eliminated by mathematical correction equation. The determination of indium in flue dust by ICP-MS was realized. The interference of ^{115}Sn with the determination of ^{115}In was systematically investigated. The results showed that the interference amount of ^{115}Sn with ^{115}In was linearly related to the content of Sn. Therefore, the mathe-

matical correction equation for the correction of ^{115}Sn interference was obtained. The content of Sn in sample solution was relatively high, which usually exceeded the determination range of ICP-MS. Thus ICP-AES was selected for determination of Sn followed by correction of Sn with mathematical correction equation. The content of indium in flue dust sample was determined in standard mode and KED mode, respectively. The results indicated that the determination results of indium in KED mode were basically consistent with the comparison values (the determination results obtained by butyl acetate extraction-atomic absorption spectrometry), while the determination results in standard mode were relatively high. Meanwhile, it was found that the background equivalent concentration of indium and detection limit of method in KED mode were about one order of magnitude lower than those in standard mode. Therefore, the KED mode was employed and its experimental conditions were optimized. The flow rate of collision gas at 4.90 mL/min was selected. Under the selected experimental conditions, the mass spectral intensity showed good linear relationship with the corresponding mass concentration in range of 5-100 ng/mL. The correlation coefficient of calibration curve was 0.9994. The detection limit of method was 0.0046 ng/mL. The proposed method was applied for determination of indium in actual samples of flue dust. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were between 0.20% and 1.3%. The recoveries were between 98% and 102%.

Keywords: flue dust; indium; mathematical correction; kinetic energy discrimination collision cell (KED); inductively coupled plasma mass spectrometry

《冶金分析》入选“第4届中国精品科技期刊”通知

为了进一步推动我国科技期刊的发展,更好地宣传和利用我国的优秀学术成果,中国科学技术信息研究所在中国精品科技期刊中遴选优秀学术论文,建设了“领跑者5000—中国精品科技期刊顶尖学术论文平台(F5000)”,集中对外展示和交流我国的优秀科技论文。根据中国精品科技期刊遴选指标体系综合评价结果,《冶金分析》入选“第4届中国精品科技期刊”,即“中国精品科技期刊顶尖学术论文(F5000)”项目来源期刊。后期我刊会陆续推荐优秀论文参与F5000的评选,入选的F5000论文将与SCI被引用的数据实时链接,供国外同行检索和利用,使更多的科研成果走向世界。

欢迎积极投稿!