

国产电感耦合等离子体质谱仪 测定地球化学样品中稀土和铀钍元素的含量

谢胜凯 郭冬发 谭靖 张彦辉 王勇 李伯平

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要:用国产电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)建立了测量地球化学样品中稀土和铀钍元素含量(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、U、Th)的方法。样品在高温密闭环境下用氢氟酸-硝酸-高氯酸三酸混合消解。溶液通过在线三通进入雾化器,选择元素 Re 作为内标测量样品中各元素的含量,选择质谱干扰较少的元素谱线进行测量。采用多点标准获得的标准曲线的线性相关系数大于 0.999,通过测量空白溶液得出大部分元素的仪器的检出限在 $0.001 \sim 0.01 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。实验测量得到仪器的氧化物产率为 2.8%,双电荷产率为 2.1%,短期稳定性(20min)优于 3%,长期稳定性(2h)优于 5%。实验测试了多种国家标准物质,测量值与参考值吻合。

关键词:国产 ICP-MS; 稀土铀钍; 性能

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2013.05.007

Determination of rare earth elements, U and Th in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. Xie Shengkai, Guo Dongfa, Tan Jing, Zhang Yanhui, Wang Yong, Li Boping (Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 10009, China)

Abstract: A method for the determination of 16 elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U) by inductively coupled plasma mass spectrometry with instrument made in China has been developed. Samples were digested with mixed acid of HF-HNO₃-HClO₄ in closed vessel. Rhenium was used as an on-line internal standard by a three-way tube. The effect of spectra interferences were minimized by selecting proper mass value. The linear correlation coefficient of calibration equation was better than 0.999, the detection limits of the instrument for those elements were vary from 0.001 to 0.01 ng · mL⁻¹. Molecular oxides ratio of the instrument was 2.8%, doubly charged ions ratio was 2.1%, short term stability of 20 minute was better than 3%, and long term stability of 2 hours was about 5%. Six kinds of national standard reference materials were used to test the method, the analytical results were in agreements with the certified values.

Key words: ICP-MS made in China; REEs U Th; performance

1 前言

准确测定地球化学样品中稀土和铀钍元素的含量在成矿机理研究、矿产资源评估和地球化学信息普查等方面具有重要意义。目前测量稀土和铀钍元素含量的方法主要有分光光度法^[1]、电位滴定法^[2]、电感耦合等离子体发射光谱法^[3]、原子吸收

法^[4]和电感耦合等离子体质谱法^[5]等。电感耦合等离子体质谱法具有线性范围宽、检出限低、分析速度快等优点,在稀土元素的测量中应用广泛^[6]。目前,绝大部分 ICP-MS 测定结果是使用进口电感耦合等离子体质谱仪获得的,但由于仪器采购成本较高且受到一定的出口管制,使我国一些用户不能分享 ICP-MS 的优越性。近几年来,随着我国对科学仪器的重视,已经有不少国内厂家推出了包括

作者简介:谢胜凯,硕士,质谱分析研究方向。

ICP-MS在内的国产质谱仪器^[7]。国产 ICP-MS 能否获得好的测定结果呢?这是很多人关心的问题。本实验室对一型号中国国产 ICP-MS 仪器的性能进行了测试,验证了其测量地球化学样品中稀土及铀钍元素的有效性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

国产电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS2000 (江苏天瑞仪器股份有限公司),其主要性能指标与

进口产品的对比如表 1 所示。其它仪器设备有 Eh20 型电热板(莱博泰克有限公司);15mL 聚四氟乙烯坩埚等。

主要试剂有 MOS 级硝酸、盐酸、氢氟酸(北京化学试剂研究所)和高氯酸(天津风船化学试剂科技有限公司),二次去离子水,混合标准溶液(美国 IV 公司)等。样品为水系沉积物 GBW07306 与 GBW07312、玄武岩 GBW07105、花岗岩 GBW07108 和海底沉积物 GBW07315 与 GBW07316。

表 1 国产 ICP-MS 与进口产品的性能对比(数据来自厂商官网)

仪器	ICP-MS2000	PE nexION 300	Thermoicap Q	Agilent 7500
主要技术指标	灵敏度 (Mcps/ mg/L): Be >5, In > 35, U > 30; 检出限 (ng/L): Be ≤ 10, In ≤ 2, Bi ≤ 2; 氧化物产率: CeO ⁺ /Ce ⁺ ≤ 2%; 双电荷产率: Ba ²⁺ /Ba ⁺ ≤ 3% 背景噪声: ≤ 2cps 短期稳定性: ≤ 3% 长期稳定性: ≤ 4% 同位素比率: ¹⁰⁷ Ag/ ¹⁰⁹ Ag ≤ 0.2% 质量轴稳定性: ≤ 0.05 amu/day; 丰度灵敏度: 低质量端 ≤ 1 × 10 ⁻⁶ , 高质量端 ≤ 5 × 10 ⁻⁶ ; 质量范围: 2 ~ 255 amu; 动态范围: 10 ⁸ ; 分辨率: 0.6 ~ 0.8 amu (10%)	检出限 (ng/L): ⁹ Be < 1; ⁵⁹ Co < 1; ¹¹⁵ In < 0.2; ²³⁸ U < 0.2 灵敏度 (Mcps/mg/L): ⁹ Be > 3; ²⁴ Mg > 20; ¹¹⁵ In > 50; ²³⁸ U > 40 氧化物产率: CeO ⁺ /Ce ⁺ < 2.5% 双电荷产率: Ce ²⁺ /Ce ⁺ < 3%; 背景强度: < 2cps (220amu) 短期稳定性: < 3% 长期稳定性: < 4% 同位素比率: ¹⁰⁷ Ag/ ¹⁰⁹ Ag < 0.2% 质量轴稳定性: < 0.05 amu/8h 丰度灵敏度: 低质量端 > 1.0 × 10 ⁻⁶ , 高质量端 > 1.0 × 10 ⁻⁷	未开气模式: 灵敏度 (Mcps/ mg/L): Li, Co, In, U 分别为: Qa - 40 - 60 - 150 - 200; Qc - 50 - 100 - 220 - 300; Qs - 80 - 200 - 400 - 500; 检出限 (ng/L): Be < 0.5, In < 0.1, Bi < 0.1; 氧化物产率/%: CeO ⁺ /Ce ⁺ < 2; 双电荷产率/%: Ba ²⁺ /Ba ⁺ < 3; 背景 (cps): < 1 (m/z = 4.5); 短期稳定性 (%RSD): < 2(10min); 长期稳定性 (%RSD): < 3(2h); 质量轴稳定性: ± 0.025u/8h; 同位素比值 (%RSD): ¹⁰⁷ Ag/ ¹⁰⁹ Ag < 0.1; 质量数范围: 4 - 290amu; He 模式灵敏度 Co (Mcps/ mg/L): Qa - 0, Qc - 30, Qs - 50;	灵敏度 (Mcps/mg/L): Be > 5, In > 16, U > 80; 检出限 (ng/L): Be ≤ 0.5, In ≤ 0.1, Bi ≤ 0.1; 氧化物产率: CeO ⁺ /Ce ⁺ < 1.5%; 双电荷产率: Ce ²⁺ /Ce ⁺ < 3% 背景噪声: < 2cps 短期稳定性: < 3% 长期稳定性: < 4% 同位素比率: ¹⁰⁷ Ag/ ¹⁰⁹ Ag < 0.1% 质量轴稳定性: < 0.05 amu/day; 丰度灵敏度: 低质量端 ≤ 5 × 10 ⁻⁷ , 高质量端 ≤ 1 × 10 ⁻⁷ 质量范围: 2 ~ 260 amu 动态范围: 10 ⁹ 分辨率: 0.65 ~ 0.80 amu (10%)

2.2 样品前处理

准确称取 0.05g(精确至 0.0001g)烘干后的样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 2mL 氢氟酸、2mL 硝酸和几滴高氯酸,在 180℃ 的电热板上密闭消解 24h 以上,具体详细的溶样方法文献[8]中有详细的讨论。待样品完全消解后开盖蒸至近干,将剩余的氢氟酸赶走,加入 1mL 盐酸,蒸至近干,将高沸点的高

氯酸除尽,最后加入硝酸提取,用 2% 的硝酸稀释到 50mL。

2.3 工作参数

仪器的灵敏度、分辨率、稳定性等与各参数有较大关系,本文中实验测试中仪器各项工作参数如表 2 所示,有单独说明的除外。

表2 国产 ICP-MS 的工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF 功率	1300W	提取锥	-180V
冷却气	13.06 L·min ⁻¹	透镜 1	-1150V
辅助气	1.07 L·min ⁻¹	透镜 2	-93V
样品气	1.28 L·min ⁻¹	透镜 3	-180V
蠕动泵转速	25r·min ⁻¹	偏转透镜	-155V
六级杆中心电压	-10V	聚焦透镜 1	14V
四级杆中心电压	140V	聚焦透镜 2	-65V
计数探测器	1150V	聚焦透镜 3	-68V
模拟探测器	-1950V		

3 结果与讨论

3.1 仪器性能

ICP-MS2000 采用 27.12MHz 射频发生器, 2MHz 的四极杆作为质量分析器, 用不连续打拿极电子倍增器检测信号。离子经过提取锥后经过偏转透镜, 以消除中性粒子、电子等的干扰, 六极杆的使用能够提高离子传输效率。实验中仪器性能主要测试了几个关键指标, 如氧化物产率、双电荷产率、短期稳定性、长期稳定性、分辨率和灵敏度等。仪器控制和测量软件为天瑞仪器公司编写。

测量氧化物产率和双电荷产率时采用 10ng·mL⁻¹ 的 Ce 和 Ba 的混标, 测量 11 次的结果如图 1 所示, 仪器的氧化物产率为 2.8%, 双电荷产率为 2.1%。短期稳定性和长期稳定性通过测量实际样品(GBW07306, 水系沉积物)溶液来评价, 短期稳定性为 20min 内测量得到 10 个数据, 长期稳定性为 2h 内测量 10 次得到的结果, 结果见表 3, 表中平均计数为长期稳定性测试中 10 个数据的平均值。分辨率和灵敏度通过测量 10 ng·mL⁻¹ 的混合标准溶液得到图 2 所示信号谱图。

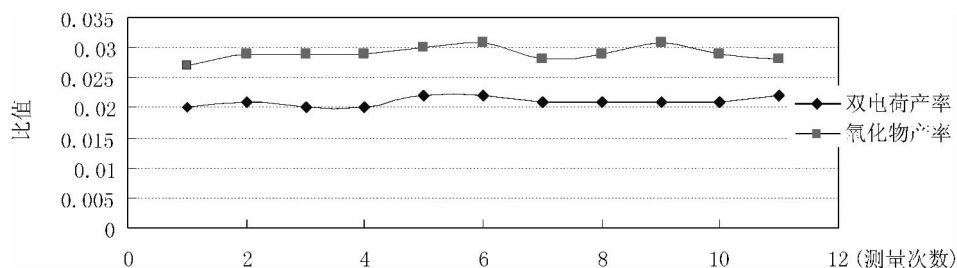


图1 氧化物产率和双电荷产率

表3 GSD-6 测量的短期稳定性和长期稳定性

元素	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁹ Tb
短期 RSD(%)	2.0	1.3	1.4	1.2	1.3	1.7	1.4	1.2
长期 RSD(%)	4.7	4.7	5.2	4.9	3.9	4.6	4.9	4.7
平均计数(cps)	429506	796676	130935	91520	15459	16044	29196	15433
元素	¹⁶¹ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁵ Lu	²³² Th	²³⁸ U
短期 RSD(%)	1.0	1.5	1.7	2.8	1.1	2.5	1.5	2.4
长期 RSD(%)	4.5	4.0	4.6	4.6	3.7	3.7	4.6	4.8
平均计数(cps)	15901	16174	16075	6903	15115	7044	170111	52273

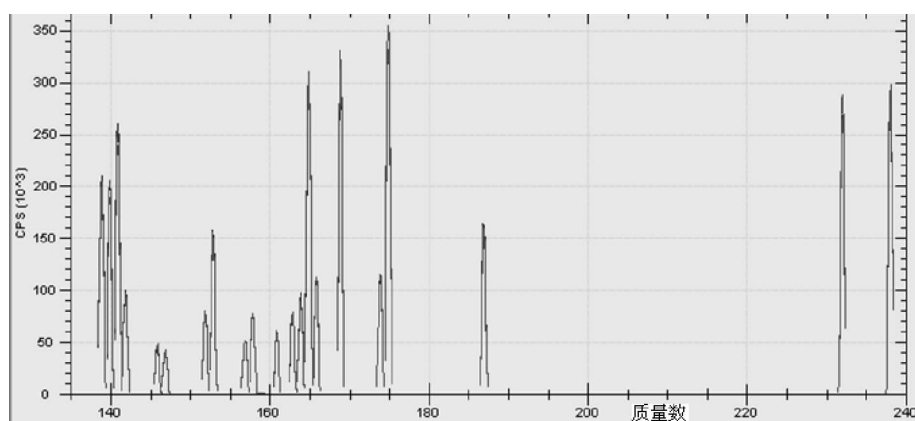


图2 信号谱图

3.2 分析方法

实验测试中采用在线三通的方法加入内标 Re, 以消除信号漂移对测量结果的影响。测量前通过调整仪器的各项参数获得最佳的灵敏度, 仪器测量的参数如表 2 所示。

ICP-MS2000 仪器的分析器为四级杆, 其标准分辨率为 0.8 左右, 而稀土元素的质量数较为接近, 所以在选择测量质量数时必须考虑质谱干扰^[9]的影响。如 Nd 有 4 个丰度超过 10% 的核素¹⁴²Nd、¹⁴³Nd、¹⁴⁴Nd 和 ¹⁴⁶Nd, 其中¹⁴²Nd 受¹⁴²Ce 的干扰、¹⁴⁴Nd 受¹⁴⁴Sm 的干扰不能选择, 相对而言¹⁴³Nd 和 ¹⁴⁶Nd 所受的质谱干扰较小, 而¹⁴⁶Nd 的丰度更高, 因此测量时可以选择¹⁴⁶Nd 来测量。综合考虑最终选择如表 3 中所列的核素进行测量。测量时选择表 4 中所示的测量方法。

表4 测量方法

方法参数	设定值
半峰宽	0.5
驻留时间	20ms
每峰采样点数	10
扫描类型	元素扫描
检测器模式	智能模式
扫描次数	10×3

检出限是仪器分辨信号的能力大小的体现, 实验中采用测量 2% 硝酸空白溶液所得计数的 3 倍与灵敏度之比当成仪器的检出限。测量结果如表 5 所示, 受前面测量样品的影响, 仪器中 Ce 和 U 的本底比其它元素高。测量过程中配制了 10.0、20.0 和 50.0 ng·mL⁻¹ 的混标溶液得到标准曲线, 标准曲线通过原点, 得到的相关系数都大于 0.999。

表5 空白溶液计数和检出限

元素	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁹ Tb
空白计数(cps)	35.3	131.8	24.3	17.7	2.6	7.8	12.6	3.2
检出限(ng·mL ⁻¹)	0.008	0.028	0.005	0.016	0.003	0.002	0.007	0.001
元素	¹⁶¹ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁵ Lu	²³² Th	²³⁸ U
空白计数(cps)	4.7	9.5	7	7.4	7.2	11.8	63.4	398.8
检出限(ng·mL ⁻¹)	0.004	0.002	0.003	0.001	0.003	0.002	0.009	0.049

3.3 样品测定结果

实验中用 ICP-MS2000 测量了 6 种标准物质 GBW07306、GBW07312、GBW07105、GBW07108、GBW07315 和 GBW07316 中稀土和铀钍元素的含

量。每个样品准备了 3 个平行样, 其平均值作为测定结果, 分析结果与参考值见表 6, 测试结果与标准样品参考值一致。

表6 样品的测量结果

 $w_b/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$

样品	GBW07306		GBW07312		GBW07105		GBW07108		GBW07315		GBW07316	
	测量值	参考值	测量值	参考值	测量值	参考值	测量值	参考值	测量值	参考值	测量值	参考值
¹³⁹ La	35.4	39	30.0	32.7	53.3	56	12.7	14.6	55.8	62	43.1	44
¹⁴⁰ Ce	67.5	68	58.3	61.0	98.0	105	24.9	25.4	72.9	82	54.2	55
¹⁴¹ Pr	8.7	8.2	7.1	6.9	13.5	13.2	3.2	3.4	17.5	17	12.8	12
¹⁴⁶ Nd	30.7	33	23.7	25.6	50.6	54	11.0	12.0	71.2	75	49.6	51
¹⁴⁷ Sm	5.9	5.6	4.9	5.0	10.4	10.2	2.2	2.4	17.7	18	12.4	12
¹⁵³ Eu	1.6	1.5	0.6	0.6	3.5	3.2	0.5	0.5	5.2	4.5	3.7	3
¹⁵⁷ Gd	6.0	5.5	5.1	4.4	10.2	8.5	2.2	1.9	19.4	18	13.4	12
¹⁵⁹ Tb	0.74	0.7	0.73	0.8	1.2	1.2	0.31	0.35	3.0	3.1	2.0	2
¹⁶³ Dy	3.9	3.8	4.4	4.8	5.7	5.6	1.7	1.6	17.8	17	12.9	11
¹⁶⁵ Ho	0.75	0.78	0.9	0.9	0.9	0.9	0.3	0.3	3.6	3.6	2.5	2.4
¹⁶⁶ Er	2.1	2.1	2.9	3.1	2.2	2	0.9	1.1	10.1	9.8	7.2	6.3
¹⁶⁹ Tm	0.31	0.38	0.5	0.5	0.2	0.3	0.14	0.17	1.5	1.4	1.0	0.96
¹⁷⁴ Yb	2.0	2.1	3.3	3.7	1.4	1.5	0.9	0.9	9.4	8.9	6.4	5.8
¹⁷⁵ Lu	0.3	0.36	0.52	0.58	0.18	0.19	0.13	0.14	1.5	1.3	1.0	0.9
²³² Th	8.7	9	21.0	21.4	6.0	6	3.8	4.1	11.5	11	7.4	7
²³⁸ U	2.6	2.4	7.8	7.8	1.5	1.4	1.9	1.9	1.7	1.9	1.1	1.1

4 结论

国产 ICP-MS 仪器的主要性能已经达到同类进口仪器的水平。通过对仪器主要性能参数的测定表明仪器具有氧化物和双电荷产率低、灵敏度高和稳定性好等特点。通过测量国家地球化学标准样品中稀土和铀钍元素的含量表明,国产 ICP-MS 仪器也能够得到准确的测量结果,能够用于科研生产中微量元素含量的测定,但还需要仪器厂商和使用者一起努力,促进国产质谱仪器制造和应用水平的进一步完善和提高。

参考文献

- [1] 杨乡珍. 国内铀的光度分析新进展[J]. 湿法冶金, 2010,02: 134-137.
- [2] 刘权卫, 罗中艳, 朱海巧, 吴继宗. 自动电位滴定法精密测定小量铀[J]. 原子能科学技术, 2007,05: 546-549.
- [3] 王铁, 亢德华, 于媛君, 顾继红, 杨丽荣. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土镁铸铁中常量及痕量元

素[J]. 冶金分析, 2012,32(5):66-69.

- [4] 刘文华. 稀土元素分析[J]. 分析实验室, 2011,(6): 106-122.
- [5] 白金峰, 张勤, 孙晓玲等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钕钇和稀土元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1):17-22.
- [6] Diane Beauchemin. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J] Anal. Chem., 2010,82: 4786-4810.
- [7] 国产质谱仪器突破重围. <http://www.instrument.com.cn/custom/news/20120929/>.
- [8] 孙德忠, 何红蓼. 封闭酸溶-等离子体质谱法分析超细粒度地质样品中 42 个元素[J]. 岩矿测试, 2007,01: 21-25.
- [9] 郭冬发, 张彦辉, 武朝晖, 朱明燕, 王玉学, 崔建勇, 谭靖. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石样品中 ²³⁴U/²³⁸U、²³⁰Th/²³²Th 和 ²²⁸Ra/²²⁶Ra 同位素比值[J] 岩矿测试, 2009,28(2): 101-107.

收稿日期:2013-05-03