

# 高分辨电感耦合等离子体质谱( ICP-MS) 法 测定铁锰氧化态中 57 种元素

靳立国<sup>1</sup> 曹长茂<sup>2</sup> 胡梦颖<sup>3</sup> 徐进力<sup>3</sup> 徐红纳<sup>4\*</sup>

(1. 黑龙江省第一地质勘查院, 黑龙江 牡丹江 157011;

2. 河北省地矿局第八地质大队, 河北 秦皇岛 066000;

3. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

4. 牡丹江医学院, 黑龙江 牡丹江 157011)

**摘要** 元素活动态分析作为深穿透地球化学的新方法, 得到了广泛的应用。将 ELEMENT XR 型高分辨率等离子体质谱(HR-ICP-MS)法引入元素活动态的分析中, 具有动态线性范围宽( $10^{-12} \sim 10^{12}$ )和灵敏度高的特点, 使可同时测定的元素拓展至 57 种, 大大提高了工作效率。根据实验结果结合响应面分析法, 对 HR-ICP-MS 的主要仪器条件辅助气流量、雾化气流量和采样深度等进行了优化, 确定了仪器的最佳测定条件; 对铁锰氧化态的提取条件进行了系统研究: 分别考察了提取时间、液固比、离心转速、提取液放置时间对提取效果的影响, 确定了最佳提取条件, 提取时间为 24 h, 液固比为 15 : 1, 离心转速 4 000 r/min; 在最优的测定条件和提取条件下, 建立了 HR-ICP-MS 对铁锰氧化物结合相中 57 种元素的分析方法, 得到了各元素的方法检出限和方法精密度, 微量和痕量元素的方法检出限达到了  $10^{-9}$  (ng/g), 主量元素的检出限为  $10^{-6}$  (mg/kg) 水平, 精密度为 2.3%~32.5%, 完全满足当前元素活动态的分析测试需要。

**关键词** 元素活动态; 铁锰氧化物相; 高分辨率电感耦合等离子体质谱

中图分类号: O657.63; TH843

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)03-0055-07

## Determination of 57 Elements in Occluded Metals in Iron-manganese Oxides by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

JIN Liguo<sup>1</sup>, CAO Changmao<sup>2</sup>, HU Mengying<sup>3</sup>, XU Jinli<sup>3</sup>, XU Hongna<sup>4\*</sup>

(1. The First Geological Prospecting Institute of Heilongjiang Province, Mudanjiang, Heilongjiang 157011, China;

2. Eighth Geological Brigade, Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources, Qinhuangdao, Hebei 066000, China;

3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China;

4. Mudanjiang Medical University, Mudanjiang, Heilongjiang 157011, China)

收稿日期: 2019-11-09 修回日期: 2020-01-11

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(AS2015J12)

作者简介: 靳立国, 男, 高级工程师, 主要从事矿产地质分析测试研究。E-mail: 80368070@qq.com

\* 通信作者: 徐红纳, 女, 讲师, 主要从事分析化学研究。E-mail: 13838782@163.com

**本文引用格式:** 靳立国, 曹长茂, 胡梦颖, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱( ICP-MS) 法测定铁锰氧化态中 57 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 55-61.

JIN Liguo, CAO Changmao, HU Mengying, et al. Determination of 57 Elements in Occluded Metals in Iron-manganese Oxides by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 55-61.

**Abstract** As a new method of deep-penetrating geochemistry, the analytical technique for determination of active state element can provide data support for searching for concealed ore bodies. In this method, ELEMENT XR high resolution plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS) is introduced into the analysis of the active state elements which has powerful advantages in dynamic linear range ( $10^{-12}$ — $10^{12}$ ) and high sensitivity. It extends the simultaneous determination of more than 57 elements and greatly improves the working efficiency. In this study, based on the experimental results and Response Surface Methodology, we optimized the main instrumental conditions of HR-ICP-MS such as auxiliary gas flow, sample gas flow and sampling depth. Then we systematically studied the extraction conditions, and we investigated the effects of extraction time, liquid-solid ratio, centrifugal rotating speed and extracting solution storage time on the extraction efficiency. The extraction conditions were improved and the optimum extraction conditions were determined: the extraction time was 24 h, the liquid-solid ratio was 15 : 1, and the centrifugal rotating speed was 4 000 r/min. Finally, we established the HR-ICP-MS method for the analysis of 57 elements and obtained the detection limits and precision of each element in Occluded Metals in Iron-manganese Oxides. The detection limit of trace elements reached  $10^{-9}$ , and the major elements is  $10^{-6}$ . The precision is 2.3%—32.5%, which can meet the current requirements of analysis and determination of active state elements.

**Keywords** active state elements; occluded metals in iron-manganese oxides; high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry(HR-ICP-MS)

## 前言

元素活动态一般包括七项<sup>[1]</sup>:水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态、残渣态,其中具有强吸附能力的是铁锰氧化态、因此,铁锰氧化态在深穿透地球化学中备受关注,也为寻找隐伏矿床提供了大量的数据支撑。王学求等<sup>[2]</sup>在东天山荒漠戈壁区地球化学调查研究中发现,可以利用元素活动态的提取技术将其中的水提取金属和铁锰氧化物膜吸附金属提取出来,利用这两种形式可有效地圈定异常。文雪琴<sup>[3]</sup>在大兴安岭原始森林覆盖区对已知矿体上应用金属活动态提取法进行研究,研究发现:在高寒原始森林覆盖区,水提取态中金的异常强度相对较低,没有明显的异常,而在矿体上方,金的铁锰氧化物结合态和黏土结合态异常较为清晰,异常强度居于中等。同时,他们发现在有机质结合态中金的异常值虽然高,但是受到有机质在地质样品中颗粒大小不均匀等因素的影响,会使异常值出现很多个峰值。

深穿透地球化学取得的丰硕成果与分析测试方法有着密切的关系,深穿透地球化学的进步得益于分析测试技术的提高,两者相辅相成。传统的分析方法基本以单元素分析方法为主的原子荧光光谱法(AFS)<sup>[4]</sup>和原子吸收光谱法(AAS)<sup>[5-6]</sup>,其已无法满足当前勘查地球化学工作中元素活动态分析的需要。刘亚轩等<sup>[7]</sup>研究了 ICP-MS 法在元素活动态分

析中的应用,将具有多元素同时测定能力的 ICP-MS 法应用到元素活动态分析中,大大提高了工作效率并取得了满意的实验结果。

新型号的高分辨率等离子体质谱仪(HR-ICP-MS),在传统仪器的基础上新装备了法拉第杯检测系统,具有低、中、高三个分辨率,大大提高了该仪器的抗干扰能力,同时该仪器的灵敏度很高、信噪比很高、动态线性范围很宽( $10^{-12}$ — $10^{12}$ ),使该仪器同时测定多元素的能力得到大幅度提升,元素的检出限得到进一步降低。综合文献报道,目前国内外对 HR-ICP-MS 的应用研究主要集中在痕量元素的检测:水体样品<sup>[8]</sup>、高纯金属中的杂质元素<sup>[9-10]</sup>、生物样品<sup>[11-12]</sup>中的痕量元素。利用 HR-ICP-MS 测定铁锰氧化态提取的元素,有效提高了铁锰氧化态提取元素测定结果的准确度,为深穿透地球化学提供高质量的数据,促进元素活动态分析技术的发展。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

$\text{HNO}_3$ 、HF、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_2\text{HO} \cdot \text{HCl}$ (优级纯,北京化工厂),  $\text{HClO}_4$ (优级纯,天津市鑫源化工有限公司),去离子水(电阻率 18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,自制),氩气(纯度大于 99.99%),元素标准储备溶液(1 mg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心),土壤样品为国家一级标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。

## 1.2 仪器及工作参数

ELEMENT XR型高分辨率电感耦合等离子体质

谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)。

仪器工作参数范围见表1。

表1 仪器工作参数

Table 1 Instrument operating parameters

参数	设定值	参数	低分辨 LR	中分辨 MR	高分辨 HR
等离子体功率/W	1 300	质量数窗口/%	20	125	125
雾化气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.95	积分窗口/%	20	60	60
辅助气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.56	每点积分时间/s	0.01	0.015	0.02
冷却气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	14	每峰采样点数/点	25	20	20
炬管水平位置/mm	4.2	扫描次数/次	2×2	2×2	2×2
炬管垂直位置/mm	2.8	扫描类型	Escan	Escan	Escan
采样深度/mm	-2.3	检测方式	Triple	Triple	Triple

## 1.3 测定元素的质量数和分辨率

低分辨(LR)元素:<sup>7</sup>Li、<sup>9</sup>Be、<sup>74</sup>Ge、<sup>82</sup>Se、<sup>85</sup>Rb、<sup>88</sup>Sr、<sup>89</sup>Y、<sup>90</sup>Zr、<sup>93</sup>Nb、<sup>95</sup>Mo、<sup>107</sup>Ag、<sup>111</sup>Cd、<sup>115</sup>In、<sup>118</sup>Sn、<sup>121</sup>Sb、<sup>126</sup>Te、<sup>133</sup>Cs、<sup>137</sup>Ba、<sup>139</sup>La、<sup>140</sup>Ce、<sup>141</sup>Pr、<sup>146</sup>Nd、<sup>147</sup>Sm、<sup>153</sup>Eu、<sup>157</sup>Gd、<sup>159</sup>Tb、<sup>163</sup>Dy、<sup>165</sup>Ho、<sup>166</sup>Er、<sup>169</sup>Tm、<sup>172</sup>Yb、<sup>175</sup>Lu、<sup>181</sup>Ta、<sup>182</sup>W、<sup>197</sup>Au、<sup>202</sup>Hg、<sup>205</sup>Tl、<sup>208</sup>Pb、<sup>209</sup>Bi、<sup>232</sup>Th、<sup>238</sup>U;

中分辨(MR):<sup>24</sup>Mg、<sup>27</sup>Al、<sup>44</sup>Ca、<sup>45</sup>Sc、<sup>47</sup>Ti、<sup>51</sup>V、<sup>52</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn、<sup>57</sup>Fe、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>63</sup>Cu、<sup>68</sup>Zn、<sup>69</sup>Ga;

高分辨(HR):<sup>39</sup>K、<sup>75</sup>As。

## 1.4 提取方法

称取样品5.00 g(精确至0.01 g)置于250 mL聚四氟乙烯离心瓶中,按照实验方法加入新配制的0.25 mol/L的盐酸羟胺(NH<sub>2</sub>HO·HCl)溶液与0.25 mol/L的稀盐酸(HCl)混合溶液,手动摇匀,盖上盖子,将装好样品的离心瓶置于(25±2)℃恒温箱中提取24 h,期间每隔5~6 h摇动1次。离心机以4 000 r/min进行固液分离,将提取好的样品瓶置于离心机中进行固液分离,将上清液提取液倾倒于25 mL聚乙烯试管中,放置24 h后分取上清液1.0 mL,并加入新配制的3% HNO<sub>3</sub>溶液定容至10.0 mL,摇匀后用于HR-ICP-MS测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器条件的选择

高分辨质谱仪可测质量数范围很宽,为了满足仪器的测定要求,需要对仪器的测定条件进行优化处理,优化仪器测定条件过程中所选待测元素应满足两点要求:1)测定元素的质量数范围从低到高应该均匀分布;2)低中高三分辨模式应该全覆盖:<sup>11</sup>B(LR)、<sup>59</sup>Co(MR)、<sup>103</sup>Rh(LR/MR/HR)、<sup>115</sup>In(LR/MR/HR)、<sup>137</sup>Ba(LR)、<sup>140</sup>Ce(LR)、<sup>238</sup>U(LR),实验结果表明:测定元素的质谱行为一致,分析方法

需要的最优仪器条件均在所选参数范围内,且通过响应面方程分析法<sup>[13]</sup>,将仪器的每一个测定条件进行了最优化处理。根据响应面分析得出三个重要的仪器最佳工作参数为:雾化气流量0.94~0.96 L/min,辅助气流量0.49~0.69 L/min,采样深度-2.0~-2.4 mm。将所得实验结果进行数学处理,将每组仪器条件下各质量数的强度归一标准化,并对标准化数值取算术平均值,默认该平均值对应该仪器条件下所包括的全质量数范围内的信号平均值,视所取的信号平均值为仪器条件优化的目标函数,利用多项式回归和响应面法分析该目标函数,根据分析结果即可得到高分辨质谱仪的最佳工作条件(表1)。

### 2.2 提取条件选择

按照实验研究方案,以国家一级标准物质GBW07447为研究对象,利用HR-ICP-MS测定铁锰氧化态中57种元素,选取测定结果值不小于3倍空白水平的元素进行讨论分析。该样品平行分析3份,取测定平均值作为测定结果。

#### 2.2.1 提取时间

提取时间对铁锰氧化态中提取结果影响较大,样品称取完成加入提取液后,每一种元素达到提取平衡所需要的时间均不同,因此,按照预先实验研究方案,以设定的提取时间1、4、8、12、24和36 h为研究对象,研究各段提取时间对提取结果的影响。实验结果研究表明:随着提取时间增加提取量也逐渐增加的元素包括:Li、Be、Mg、Al、Si、P、V、Cr、Cu、Ga、Cd、U,当提取时间达到24 h后,各元素的提取结果基本达到平衡;而提取结果的行为变化最一致的元素是稀土元素,在提取时间前12 h内提取量缓慢增加,当提取时间达到24 h后,提取量达到平衡;其中提取元素Sb、Ba随提取时间的变化趋势较为异常,Sb、Ba的提取量在提取1 h后即可达到最大值,随着提取时间延长其提取量逐渐下降,当提取时

间达到 12 h 后, 提取量下降幅度显著减小。

铁锰氧化态加入的提取试剂为盐酸羟胺 ( $\text{NH}_2\text{HO} \cdot \text{HCl}$ ) 溶液与稀盐酸 ( $\text{HCl}$ ) 溶液, 该提取剂的提取能力很强, 在不同基体的土壤样品中, 提取元素的量与提取时间呈现正相关, 即提取时间越长, 各元素提取的量也越多, 当提取时间在 12~24 h, 大部分元素基本达到提取平衡, 而  $\text{Sb}$  和  $\text{Ba}$  的提取量与提取时间呈现负相关, 可能的原因是样品中存在的颗粒或胶体对该元素的反吸附作用较强, 随提取时间的延长被反吸附的量逐渐增大; 也可能是该元素在提取剂的混合溶液体系中发生复杂的化学反应反应, 生成难溶物沉淀下来, 综合实验结果, 为了平衡大部分元素的提取结果, 实验选择最佳提取时间为 24 h。

## 2.2.2 液固比

液固比定义为提取液的体积 (mL) 与样品量 (g) 的比值, 对各元素的提取结果有较大影响, 按照实验方案, 采用 2.5:1、5:1、10:1、15:1 和 20:1 五种液固比为研究对象, 研究结果表明: 提取元素的量随着液固比的加大呈上升趋势的元素有  $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Sb}$ , 当液固比达到 10:1 时,  $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Cd}$  的提取量基本达到提取平衡; 当液固比达到 15:1 时,  $\text{Li}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Sb}$  的提取量基本达到提取平衡; 而提取行为表现异常的元素有  $\text{Ga}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Th}$ , 其提取量随液固比的加大在不断上升, 在实验的液固比范围内未达到提取平衡; 稀土元素的提取量随着液固比的加大, 提取量不断增加, 当液固比达到 15:1 后, 稀土元素的提取量基本达到平衡。

液固比对提取元素提取结果的变化规律说明: 液固比对样品中铁锰氧化态的提取元素能否提取完全至关重要, 若所加提取剂用量低于达到提取平衡所需的最少用量, 所提取的元素在溶液中就会达到饱和状态, 而不能将全部元素提取到待测溶液中。综合实验结果, 实验选择液固比为 15:1。

## 2.2.3 离心转速

传统的固液分离方法一般采用滤纸过滤的方式, 但是过滤过程有其一定的弊端<sup>[14]</sup>: 1) 在溶液转移过程中可能引入污染; 2) 部分非水提取元素在滤纸过滤过程中容易形成穿滤; 3) 大颗粒的可溶性胶体容易透过滤纸进入溶液, 而大颗粒的胶体在离心过程中会发生沉降现象, 基本不会进入最后的提取液中; 4) 滤纸过滤操作复杂, 工作效率较低, 且容易

引起提取液的二次污染和穿滤, 导致测定结果不准确。而采用高速离心机进行固液分离不需要样品溶液的转移, 也不会引入二次污染, 且操作将更加简便, 工作效率高。

依据提取时间和液固比的实验结果: 以 15:1 的液固比加入提取剂, 设定提取时间为 24 h, 离心转速设定 4 步: 4 000、8 000、10 000 和 12 000 r/min, 分别以 4 种不同的离心转速分离上清液, 研究离心转速对各元素提取效果的影响。

实验结果表明: 离心转速对各元素的分离效果极为一致, 当离心转速从 4 000 r/min 增加到 12 000 r/min 的过程中, 分析各提取元素的测定结果, 发现各提取元素的含量几乎没有改变, 依据实验结果认定当离心转速达到 4 000 r/min 时, 固液两相基本分离完全, 且采用较低的离心转速, 可以节约操作时间、延长离心机使用寿命。根据实验结果选用 4 000 r/min 的离心转速分离固液两相。

## 2.2.4 提取液放置时间

提取液分离完成后, 需要对提取液静置澄清, 按照实验拟定的提取条件, 离心分离得到的提取液分别放置 2、6、24、120、360 h 后, 分取上层溶液稀释测定, 对比放置时间对各元素测定结果的影响。

结果表明: 提取液中提取元素的浓度随放置时间的增加, 大部分元素基本保持稳定水平, 只有少量元素:  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Pb}$  的浓度呈现出随着放置时间的增加而缓慢降低。

根据统计的实验结果, 在提取液中可能存在共沉降现象或共沉淀现象。胶体颗粒的共沉降和易水解元素的共沉淀现象均会使提取液中的元素浓度随着放置时间的增加出现持续降低的现象。因此, 在实际工作中, 分离后的溶液, 有时会带入极少量的大颗粒非活动态成分, 建议将提取液放置一段时间使大颗粒成份沉降后再分液测定, 但放置时间不宜过长, 24 h 内为宜。

## 3 方法质量参数

### 3.1 分析方法准确度的控制

铁锰氧化态提取到的元素在实际操作过程中缺乏有效的标准物质监控, 仪器测定过程中准确度也无法有效监控, 因此, 在分析之前仪器的状态调至正常, 保证测定结果的准确性, 测定数据要满足质量管理规范的要求。实验选择国家一级标准物质 6 个, 按照酸溶法 ( $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ ) 消解样品并制备成样品溶液, 然后测定能够被酸完全分解的部分

元素,计算该元素的测定相对误差,统计结果见表2,结果显示:测定的元素相对误差基本在±10%以

内,只有GSR1中Cd的相对误差达到了11.8%,所测元素的结果均能满足质量管理规范的要求。

表2 国家一级标准物质测定结果的准确度

Table 2 The accuracy of measurement results of certified reference materials(CRM)

元素	RE/%					
	GBW07401	GBW07402	GBW07103	GBW07104	GBW07301a	GBW07302a
Li	1.5	0.8	0.2	4.8	3.4	0.3
Be	1.1	-6.0	1.5	-1.0	1.4	-0.6
Na	-0.7	-0.9	-1.2	-2.1	0.3	-1.1
Mg	5.8	0.0	-4.3	6.5	1.1	-0.4
Al	-0.4	0.5	-1.9	-0.1	-1.8	-0.4
P	0.0	-1.4	1.3	5.3	-0.6	-5.8
K	1.8	-1.6	1.5	-0.7	1.2	1.6
Ca	1.6	2.6	1.5	2.1	0.8	-2.3
Sc	1.5	3.9	4.0	3.0	6.2	-1.4
Ti	3.1	7.9	5.5	3.9	3.2	7.9
V	1.7	0.2	-2.5	1.0	0.9	-4.1
Cr	0.7	2.1	1.4	8.6	-2.4	-1.7
Mn	0.5	0.3	-1.4	-0.1	-2.2	1.2
Fe	-1.2	-1.6	-2.6	-2.0	-1.2	-2.6
Co	4.6	-1.8	-2.5	2.9	0.8	0.2
Ni	1.2	0.2	-8.7	-2.3	1.9	-2.6
Cu	2.2	0.5	-2.2	1.0	-2.4	-0.1
Zn	3.3	1.1	3.6	2.8	1.1	1.4
Ga	-1.3	1.6	3.8	4.0	1.4	1.8
Rb	0.5	1.7	3.0	5.4	3.1	3.7
Sr	0.8	-2.8	0.8	0.7	-0.7	-2.2
Mo	-1.2	-5.2	1.6	4.0	-0.8	-5.0
Ag	-5.6	1.1	-2.4	1.3	4.1	-9.0
Cd	-2.9	0.2	11.8	8.3	9.4	1.8
Cs	2.6	-0.2	4.7	-7.3	3.3	5.0
Ba	-0.1	-4.5	-3.0	-0.4	3.6	0.0
Ta	-0.2	-3.9	4.0	2.9	-3.3	-5.1
W	-1.9	1.9	-0.1	1.9	-3.3	-1.5
Tl	8.5	-8.8	2.3	7.7	5.0	9.0
Pb	-0.4	0.1	8.6	-10.4	0.9	8.2
Bi	1.5	-0.6	5.7	-7.0	1.3	2.5
Th	-1.4	-2.2	4.6	2.4	2.2	6.8
U	0.5	4.0	5.4	7.7	2.6	1.1

### 3.2 检出限实验

按照铁锰氧化态提取元素的提取步骤,随同样品制备样品空白溶液12份,按照选定的最佳仪器条件下,测定57种元素的含量,根据测定结果分别计算各元素的标准偏差s,以3s计算方法的检出限(稀释因子DF=100),结果见表3。

### 3.3 方法精密度实验

实验选择国家一级土壤形态成分分析标准物质GBW07442(GSF2)和GBW07444(GSF4),每个样品分别称取12份,按照最佳的提取条件,分别制备样品溶液12份,测定提取液中57种元素含量,分别计算各元素测定结果的相对标准偏差(RSD),即精密度。方法精密度数据共114组,结果见表4,数据表明:各元素的方法精密度在2.3%~32.5%,其中,57组分析数据的RSD低于10%,占全部分析数据的50.0%;49组分析数据的RSD在10%~20%,

表3 方法检出限

Table 3 The method detection limit /( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )

序号	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
1	Li	10	Nb	3.13	Ho	0.13
2	Be	1.8	Mo	0.75	Er	0.17
3	Sc	0.61	Ag	0.98	Tm	0.01
4	Ti	40	Cd	0.53	Yb	0.20
5	V	2.2	In	0.12	Lu	0.10
6	Cr	56	Sn	2.31	Ta	0.19
7	Mn	17	Sb	0.86	W	0.49
8	Co	0.54	Te	1.14	Au	0.24
9	Ni	17	Cs	0.15	Hg	0.26
10	Cu	20	Ba	84.6	Tl	0.98
11	Zn	52	La	0.68	Pb	13
12	Ga	0.79	Ce	1.88	Bi	0.48
13	Ge	11	Pr	0.24	Th	0.27
14	As	197	Nd	1.24	U	0.48
15	Se	28	Sm	0.36	K*	18
16	Rb	1.9	Eu	0.13	Ca*	1.33
17	Sr	13	Gd	0.27	Fe*	1.39
18	Y	0.68	Tb	0.15	Mg*	0.67
19	Zr	2.4	Dy	0.39	Al*	1.39

注:标\*的含量单位为mg/kg。

表 4 方法精密度  
Table 4 The method precision( $n=12$ )

元素	RSD/%		元素	RSD/%		元素	RSD/%	
	GBW07442	GBW07444		GBW07442	GBW07444		GBW07442	GBW07444
Li	14	14	Nb	15	12.9	Ho	8.9	10
Be	4.3	11	Mo	13	14.1	Er	9.1	7.7
Sc	31	13	Ag	12	27.9	Tm	12	11
Ti	15	15	Cd	8.4	5.6	Yb	18	12
V	9.7	4.2	In	11	14	Lu	7.8	10
Cr	9.6	11	Sn	21	18.2	Ta	16	13
Mn	7.9	10	Sb	7.7	7.7	W	12	17
Co	5.8	2.3	Te	18	16.9	Au	33	19
Ni	8.4	3.1	Cs	10	10.9	Hg	9.9	9.1
Cu	6.1	8.2	Ba	4.1	9.1	Tl	13	11
Zn	4.9	2.5	La	9.4	10.1	Pb	6.8	9.6
Ga	9	25	Ce	11	10.8	Bi	8.9	25
Ge	7.6	8	Pr	5.9	6.8	Th	28	23
As	11	9.2	Nd	8	8.7	U	13	13
Se	7.3	8.2	Sm	11	13.4	K	8.7	8.8
Rb	9.1	7.8	Eu	5.4	5.6	Ca	12	12
Sr	9.8	10	Gd	7.3	7.9	Fe	12	9.0
Y	6.1	9.2	Tb	7.9	7.3	Mg	6.2	10
Zr	8.0	12	Dy	14	12.8	Al	7.0	2.7

占全部分析数据的 43.0%;6 组分析数据的 RSD 在 20%~30%, 占全部分析数据的 5.26%;2 组分析数据的 RSD 大于 30%, 占全部分析数据的 1.75%。

## 4 结论

实验过程引入响应面分析法对仪器条件最主要的辅助气流量、雾化气流量和采样深度三个参数进行优化。优化了铁锰氧化物的提取条件, 包括提取时间、液固比、固液分离方式以及提取液的放置时间, 在最佳的测定条件和提取条件下, 建立了 HR-ICP-MS 测定铁锰氧化物相中 57 种元素, 该测定方法首次将铁锰氧化物提取元素拓展至 57 种元素。通过实验分析得到了各元素的方法检出限, 微量元素和痕量元素的检出限达到了  $10^{-9}$  (ng/g) 水平及以下, 主量元素的检出限为  $10^{-6}$  (mg/kg) 水平, 检出限结果优于勘查地球化学所需求的。在实际工作中, 由于元素活动态的提取结果极易被沾污, 在操作过程中需要控制器皿的洗涤及试剂空白的影响, 器皿需要专用, 分析结束后对所用器皿进行清洗, 必要时需要用 10% 左右的王水清洗。试剂使用之前需要做空白检验, 确保试剂空白较低且不对测定结果产生影响。

## 参考文献

[1] 谢学锦, 王学求. 深穿透地球化学新进展[J]. 地学前缘, 2003, 10(1): 225-238.

XIE Xuejing, WANG Xueqiu. Recent developments on deep-penetrating geochemistry[J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(1): 225-238.

[2] 王学求, 迟清华, 孙宏伟. 荒漠戈壁区超低密度地球化学调查与评价——以东天山为例[J]. 新疆地质, 2001, 19(3): 200-206.

WANG Xueqiu, CHI Qinghua, SUN Hongwei. Wide-spaced geochemical survey in arid desert terrain, a case history from the eastern Tianshan regions, Northwestern China[J]. XinJiang Geology, 2001, 19(3): 200-206.

[3] 文雪琴. 金属活动态提取法及其在黑龙江大兴安岭森林覆盖区的应用[J]. 地球科学与环境学报, 2006, 28(4): 45-48.

WEN Xueqin. Application of selective leaching of mobile metal forms in forestry terrain, Daxing'anling, Heilongjiang[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2006, 28(4): 45-48.

[4] 魏洪敏, 甄长伟, 炼晓璐, 等. 微波消解-液相色谱-原子荧光光谱联用(LC-AFS)法测定稻米样品中砷形态[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 4-9.

WEI Hongmin, ZENG Changwei, LIAN Xiaolu, et al. Speciation analysis of arsenic in rice samples by microwave extraction coupled with highperformance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 4-9.

[5] 卢荫麻, 白金峰. 元素活动态测量的分析方法[J]. 物探与化探, 2000, 24(1): 28-33.

- LU Yinxiu, BAI Jinfeng. The analytical technique for determination of active state elements[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2000, 24(1): 28-33.
- [6] 白金峰, 卢荫麻, 文雪琴. 金的活动态分析方法及其应用[J]. 物探与化探, 2006, 30(5): 410-413.  
BAI Jinfeng, LU Yinxiu, WEN Xueqin. The analytical method for mobile forms of gold and its application[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2006, 30(5): 410-413.
- [7] 刘亚轩, 李庆霞, 董永胜, 等. ICP-MS法在元素活动态分析中的应用[J]. 物探与化探, 2010, 34(4): 503-507.  
LIU Yaxuan, LI Qingxia, DONG Yongsheng, et al. The application of ICP-MS to the analysis of active state elements[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2010, 34(4): 503-507.
- [8] ANGELA M, WILLIAM L, MICHAEL B, et al. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS)[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 665(2): 200-207.
- [9] XIE Hualin, HUNG Kelong, NIE Xidu, et al. Quantification of trace amounts of impurities in high purity cobalt by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rare Metals, 2007, 26(3): 286-291.
- [10] MARKUS A A, KRYSTEKD P, TROMPE P C, et al. Determination of metal-based nanoparticles in the river Dommel in the Netherlands via ultrafiltration, HR-ICP-MS and SEM[J]. Science of the Total Environment, 2018(631-632): 485-495.
- [11] MITCHELL C PAUL, ROBERT F TOIA, ELLAK I VON NAGY-FELSOBUKI. A novel method for the determination of mercury and selenium in shark tissue using high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58(9): 1687-1697.
- [12] 韦慧强. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定沙虫中10种重金属[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 8-11.  
WEI Huiqiang. Determination of 10 kinds of heavy metal elements in sipunculus nudus by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 8-11.
- [13] 顾雪, 徐进力, 王琦, 等. 响应面分析法在HR-ICP-MS仪器参数优化中的应用[J]. 物探化探计算技术, 2017, 39(6): 841-847.  
GU Xue, XU Jinli, WANG Qi, et al. Application of response surface methodology on the optimization of HR-ICP-MS parameters[J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2017, 39(6): 841-847.
- [14] 白金峰, 卢荫麻. 活动态测量中滤材的选择及其应用[J]. 物探与化探, 2001, 25(4): 272-278.  
BAI Jinfeng, LU Yinxiu. Filter optimization and application in momeo survey[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2001, 25(4): 272-278.