

基体匹配-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定萤石精矿中痕量有害元素

谢卫宁¹ 冯培忠² 张碧兰³ 刘亚南¹ 蒯丽君⁴ 王帅¹ 伏彩萍³

(1. 中国矿业大学 现代分析与计算中心, 江苏 徐州 221116;

2. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116;

3. 湖南柿竹园有色金属有限责任公司, 湖南 郴州 423037;

4. 北矿检测技术股份有限公司 北京 102628)

摘 要 为向萤石精矿质量检测和监管提供可靠的数据支撑,采用基体匹配-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测试萤石精矿中痕量有害元素铜、锌、砷、镉和铅的含量。利用硝酸溶解分析纯碳酸钙后,经 ICP-MS 测试溶液中钙元素含量与理论值偏差约 6%。钙溶液经不同倍率稀释后配制基体浓度为 1 000、2 000 和 5 000 mg/L 多元素标准溶液,在 ICP-MS 测试不同基体浓度混合标准溶液的内标回收率稳定性和一级真空(机械泵抽的采样与截取锥的真空,IF/BK)压降情况后,确定了 1 000 mg/L 的最佳基体浓度。在传统四酸消解法基础上,通过改变加酸顺序、用量和温控水平,实现对萤石精矿的完全消解。消解实验中,同步设置消解加标、过程空白和空白加标实验。萤石精矿在消解定容及适度稀释后,溶液中离子浓度与复杂基体标准溶液的最佳基体浓度接近。在复杂基体标准溶液及样品消解液测试中,采用 He 模式的碰撞反应池技术,选用⁷²Ge、¹¹⁵In 和¹⁷⁵Lu 作为内标元素。结果显示,各元素标准曲线线性大于 0.999 5,各样品内标回收率在 80.0%~110%波动,表明基体匹配联合内标校正,有效消除了复杂样品测试中的非质谱和质谱干扰。消解实验中未产生过量的元素沉淀或挥发损失,加标样品各有害元素回收率在 90.0%~120%。质控样品各元素含量测试误差在 15%以内。此测试方法中铜、锌、砷、镉和铅的检出限分别为 4.81、8.65、17.91、0.49 和 2.84 μg/L,可满足复杂基体样品中痕量元素含量的准确测试需求。

关键词 萤石精矿;电感耦合等离子体质谱;基体匹配;干扰校正

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)08-0775-08

Determination of Trace Harmful Elements in Fluorite Concentrate by ICP-MS with Matrix-matching Method

XIE Weining¹, FENG Peizhong², ZHANG Bilan³, LIU Ya'nan¹,
KUAI Lijun⁴, WANG Shuai¹, FU Caiping³

(1. Advanced Analyses & Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China;

2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China;

3. Hunan Shizhuyuan Non-ferrous Metal Limited Ltd., Chenzhou, Hunan 423037, China;

4. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China)

收稿日期: 2023-04-14 **修回日期:** 2023-05-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903105)

作者简介: 谢卫宁,男,高级实验师,主要从事痕量元素检测方法研究。E-mail:5718@cumt.edu.cn

引用格式: 谢卫宁,冯培忠,张碧兰,等. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定萤石精矿中痕量有害元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 775-782.

XIE Weining, FENG Peizhong, ZHANG Bilan, et al. Determination of Trace Harmful Elements in Fluorite Concentrate by ICP-MS with Matrix-matching Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 775-782.

Abstract To provide reliable data support for quality inspection of fluorite concentrate and environmental supervision, ICP-MS with the matrix-matching method was applied for the determination of trace harmful elements, such as copper, zinc, arsenic, cadmium, and lead. Analytical pure calcium carbonate was firstly dissolved by nitric acid, and the deviation of calcium content measured by ICP-MS to theoretical value was about 6%. The calcium solution was diluted for various ratios to prepare multi-element standard solutions with matrix concentrations of 1 000, 2 000 and 5 000 mg/L. Based on the traditional four acid digestion method, fluorite concentrate was digested completely by changing the addition sequence and dosage of acids, and control level of temperature. Digestion with the addition of standard solution, process blank, and blank with the additional standard solution were also set. After the moderate dilution, ion concentration in the digestion solution of fluorite concentrate was closet to the optimal one of complex matrix standard solution. In the testing of complex matrix standard solutions and sample digestion solution, collision reaction cell technology within the He mode was used, and ^{72}Ge , ^{115}In , and ^{175}Lu were selected as the internal elements. The results showed that the linearity of standard curves for each element was greater than 0.999 5, and internal standard recoveries of each sample fluctuates was 80.0%—110%, indicating that the mass and non mass spectrometry interferences were eliminated well by the matrix matching and correction of internal standard during the measurement of complex solution. Excessive elemental precipitation or volatilization loss did not happen in digestion experiments, and the recoveries of harmful elements in samples with the addition of standard solution were 90.0%—120%. Testing error of the content of each element in quality control sample was within 15%. The detection limits for copper, zinc, arsenic, cadmium, and lead were 4.81, 8.65, 17.91, 0.49 and 2.84 $\mu\text{g/L}$, respectively, which can meet the accurate measurement demand for contents of trace elements in samples with complex matrix.

Keywords fluorite concentrate; ICP-MS; matrix-matching; interference correction

萤石是一种具有战略意义的非金属材料,广泛应用于氟化学工业、炼钢、电解铝以及水泥和玻璃产业^[1]。我国的萤石资源储量丰富,位居世界第三。但基于其资源的稀缺性和对下游氟工业的重要意义,我国早在 1999 年便实施对萤石行业的监管,确保萤石资源可持续的有序开发。萤石多与其他矿物伴生,在经浮选系统分离处理并抛出大部分尾矿后,仍有少量有害元素(铜、锌、砷、镉和铅)的矿物赋存于精矿中^[2]。虽然精矿产品中的萤石含量以满足各类工业应用行业需求,但其中的有害元素在经累积后可能会产生影响产物质量或危害环境的问题^[3-4]。因此,亟需明确萤石精矿中的有害元素含量,为评估其在工业生产和环境监管中可能存在的风险提供准确的数据支撑。

通常矿物中的有害与主体元素含量间存在上万倍差异,未经化学或稀释处理的样品在定量测试中主量元素会产生较为难以避免的基体干扰;而样品稀释在将基体简单化后也会产生有害元素同步稀释而接近或低于检出限的问题^[5]。目前常用的定量方法或技术中,电感耦合等离子体质谱、光谱、辉光放电质谱、原子吸收光谱、X 射线荧光光谱等在测试过

程中,复杂基体对待测元素产生的抑制/增强等干扰作用致使其在标准和待测样品中的检测信号差异显著^[6-8]。基于此,将定量测试中标准样品或溶液的基体复杂化,不仅可减小样品稀释倍数,降低有害元素定量误差;还可缩小复杂基体标液与样品差异,而使待测元素在两个基体氛围下呈现较为接近的干扰效应。以电感耦合等离子质谱的基体匹配法为例,张馨元等^[9]在测定镍基单晶高温合金中痕量稀土元素时利用标准物质高纯镍制备 2 mg/mL 的基体匹配液稀释稀土标准溶液,实现复杂基体背景下各稀土元素检测限约 20 ng/g。沈健等^[10]在测定煤中钽铈镱含量时,为消除煤炭消解液中含碳基质在气溶胶产生、传输、待测元素电离、提取和聚焦等过程的影响,选用标准煤样消解液为基体配制标准溶液。内标结合基体匹配的测试方法对煤炭标准样品中钽铈镱的测定值与认定值基本一致。朱志刚等^[11]在测定土壤中 8 种有效态元素时,选用浸提剂稀释标准溶液进行基体匹配,对有证标准物质的测定值与认定值基本一致。除上述领域外,采用基体匹配消除非质谱效应的方法在环境化工领域的电感耦合等离子质谱或光谱中也有较多的应用^[12-16]。在固体样

品痕量元素测定中,辉光放电质谱、X 射线荧光光谱和激光剥蚀-电感耦合等离子质谱等也普遍选用与样品基体类似的标准样品消除非质谱干扰^[17-20]。

针对萤石精矿中的痕量有害元素检测,本文在选用由碳酸钙标准物质制备的钙溶液配制复杂基体标准溶液用于校正样品和标准溶液间的基体差异,开展不同基体浓度标准溶液对比测试实验确定最佳基体浓度和样品消解液稀释倍数,最终建立基于基体匹配和 ICP-MS 内标法的萤石精矿中痕量有害元素检测方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

7900 电感耦合等离子质谱仪(美国安捷伦科技有限公司),EHD36 消解仪及聚四氟乙烯消解罐(北京莱伯泰科仪器公司),5 mL 和 0.2 mL 量程移液枪(德国艾本德股份公司)。

1.2 主要试剂

含铜、锌、砷、镉和铅的混合标准溶液母液(10 mg/L, 5% HNO₃ 硝酸介质,安捷伦科技有限公司),含锆和钼的混合内标溶液母液(100 mg/L, 10% HNO₃ 硝酸介质,安捷伦科技有限公司),含铈、钴、锂、铈和钇调谐液标准溶液母液(10 mg/L, 2% HNO₃ 硝酸介质,安捷伦科技有限公司)。钙单标标准溶液(1 000 mg/L, 硝酸介质,钢研纳克检测技术有限公司)。分析纯碳酸钙(纯度>99.0%,国药集团化学试剂有限公司),分析纯硝酸、盐酸、高氯酸(西陇科学股份有限公司)、氢氟酸(苏懿化学试剂有限公司)以及超级分析纯硝酸(晶瑞电子材料股份有限公司)。使用娃哈哈纯净水将超级分析纯硝酸稀释至 2% 质量数后,将混合标准溶液浓度逐级稀释至 10、20、50、100、200 和 500 μg/L(每次稀释倍数不超过 100 倍);将内标溶液稀释至 1 mg/L;调谐液逐级稀释至 1 μg/L,将钙单标溶液逐级稀释至 0.2、1、5 和 10 mg/L。实验所用气体为氩气(纯度大于 99.99%),氮气(纯度大于 99.99%)。

1.3 样品消解

1.3.1 高浓度钙溶液制备与浓度验证

精确称取 2.500 0 g 碳酸钙样品置于 100 mL 烧杯中,依次加入 50 mL 娃哈哈纯净水和 10 mL 分析纯硝酸,溶解后转移至 100 mL 容量瓶定容,制得浓度为 1%(10 g/L)的高浓度钙溶液。采用逐级稀释方法,使用 2% 超纯稀硝酸将高浓度钙溶液稀释 4 000 倍至理论浓度为 2.5 mg/L。利用 ICP-MS 测

试浓度为 0、0.2、1、5 和 10 mg/L 的系列钙标准溶液浓度,在线加入⁴⁵Sc 进行内标校正。测试数据如表 1 所示。

表 1 自制钙标准溶液浓度测试数据
Table 1 Measured concentration of self-made calcium standard solution

样品	浓度/ (mg · L ⁻¹)	Ca 浓度/ (mg · L ⁻¹)	内标回收率/ %
CalBlk	0	0.00	100.0
CalStd1	0.2	0.28	99.40
CalStd2	1	1.02	93.12
CalStd3	5	5.15	97.62
CalStd4	10	9.97	107.9
样品		2.65	95.18
质控样品		1.01	99.37

测试结果显示,稀释 4 000 倍后的自制钙溶液浓度为 2.65 mg/L,同理论值之间的偏差为 6%,1 mg/L 质控样品回收率为 101%,测试过程中用于基体校正的⁴⁵Sc 回收率稳定在 100% 附近,表明自制钙溶液测试过程准确。后续基体匹配测试中,将使用钙溶液稀释液为基体配制多元素混合标准溶液。为避免稀释剂所含有害元素对复杂基体标准溶液配制准确度的影响,首先使用简单基体标液测试稀释 10 倍,钙浓度为 1 000 mg/L 溶液中有害元素的含量。结果显示钙溶液中铜、锌、砷、镉和铅的浓度分别为 1.15、5.39、<0.001、<0.001 和 0.74 μg/L。溶液中含有一定量的锌元素,需在后续复杂基体标准溶液配制,特别是低浓度标液制备中要将稀释液中元素含量纳入其中。

1.3.2 萤石精矿样品消解

样品消解在常规四酸消解方案基础上,优化各酸用量、加入顺序和温控水平。准确称取样品 0.1 g ± 0.001 g,置于聚四氟乙烯消解罐中,加入 4 mL 硝酸+4 mL 盐酸,摇匀,消解仪升温至 150 ℃,保持 30 min,取下消解罐冷却后加入 6 mL 氢氟酸+2 mL 硝酸+1 mL 高氯酸,摇匀后放回至加热模块,消解仪升温至 170 ℃,保持 120 min,消解仪升温至 200 ℃,保持 120 min,取下消解罐冷却后观察,若无颗粒或絮状物,则直接赶酸定容;若仍残存颗粒或絮状物,则加入 3 mL 氢氟酸,继续 200 ℃保持 120 min 后观察若仍残存颗粒则重复此步骤。赶酸定容温度 200 ℃,取下盖子,待样品蒸干后加入 1 mL 分析纯硝酸复溶定容至 10 mL。

消解实验中除萤石精矿外,还分别添加了消解加标、空白和空白加标实验。其中消解加标实验采取 0.1 g 萤石样品加入 1 mL 的 10 mg/L 多元素混

合标准溶液的方法;消解实验过程空白实验中不加入样品,仅添加消解用酸;空白加标实验为不含样品,仅加入 1 mL 的 10 mg/L 多元素混合标准溶液和其他消解用酸。设置加标实验主要用于评估消解实验中所引入的酸根离子是否会同待测元素反应形成沉淀或高温赶酸挥发而影响测试结果。

1.4 复杂基体标准溶液配制

为评估多元素标准溶液的基体浓度对测试过程的影响,在忽略由分析纯碳酸钙所溶解制备溶液中有毒元素含量的前提下,使用 2% 超纯稀硝酸将制备的高浓度钙溶液分别稀释 2、5 和 10 倍,即获得浓度为 5 000、2 000 和 1 000 mg/L 的钙溶液。利用上

述溶液逐级稀释多元素混合标准溶液母液,制得有害元素浓度为 10、20、50、100、200 和 500 $\mu\text{g/L}$ 且基体浓度不同的标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 不同基体浓度的标准溶液测试

利用 ICP-MS He 气模式的碰撞反应池技术,联合内标法对钙基体浓度为 5 000、2 000 和 1 000 mg/L 的标准溶液进行测试以消除各类质谱干扰。各有害元素的同位素及其校正内标选择情况为⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As 选用⁷²Ge 校正,¹¹¹Cd 和²⁰⁸Pb 分别选用¹¹⁵In 和²⁰⁹Bi 校正。ICP-MS 测试工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 工作参数

Table 2 Operational parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF 功率/W	1 550	截取锥直径/mm	0.45
取样深度/mm	8	扫描方式	跳峰方式
等离子气体流速/(L·min ⁻¹)	15	每峰点数	1
辅助气体流速/(L·min ⁻¹)	0.8	扫描次数/次	100
载气流速/(L·min ⁻¹)	1.05	As 和 Cd 积分时间/s	1
镍采样锥直径/mm	1	其他元素积分时间/s	0.3

结果显示,虽然不同浓度的钙标液中含有一定量的待测有害元素,但复杂基体标准溶液所得各元素标准曲线的线性均大于 0.999。但高浓度基体标准溶液测试也同步产生一些负面影响,主要表现为:1)锥孔堵塞导致一级真空(机械泵抽的采样与截取锥的真空,IF/BK)压力值降低;2)各内标元素计数和回收率下降明显。三种基体溶液测试过程中,ICP-MS 的 IF/BK 值分别下降约 3%、5% 和 10%,表明高基体样品测试中采样锥和截取锥上的盐沉积现象明显,引起锥孔堵塞和孔径变小,进入分析系统的等离子体流降低。图 1 为各基体浓度标准溶液测试时的内标回收率变化情况。整体

上,1 000 和 2 000 mg/L 基体下内标回收率较为稳定,而 5 000 mg/L 基体时内标回收率明显下降,最低点仅为 75.54%。虽然在 5 000 mg/L 基体内标回收率不稳定且下降严重,但标准曲线线性依然很好,表明由锥孔缩小所引起待测和内标元素信号削弱是同步同比例的。但可预见的是,随着高盐样品测试数量增加,IF/BK 值将进一步降低;而由此连锁反应引发的元素信号降低会影响测试结果的稳定性和准确性。综合复杂基体背景中有害元素干扰和上述不同基体浓度测试效果,本文将选用 1 000 mg/L 钙浓度基体标准溶液完成萤石精矿中痕量有害元素测试。

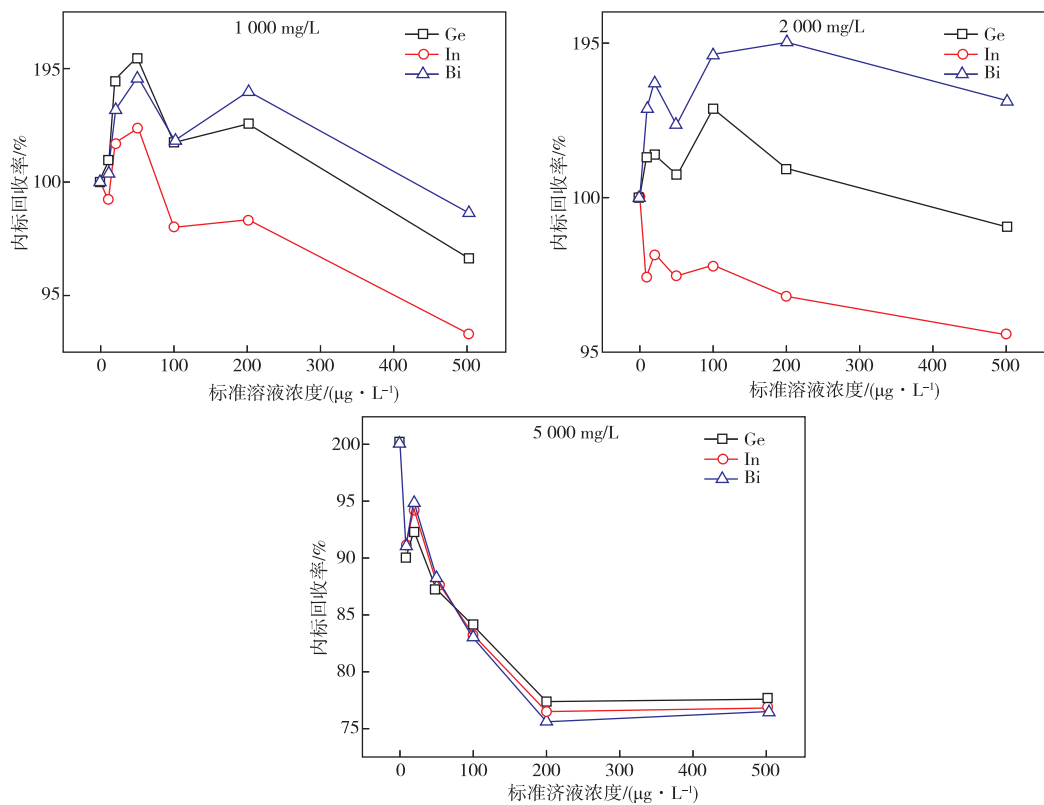


图 1 1 000、2 000 和 5 000 mg/L 基体标准溶液测试的内标回收率
Figure 1 Recoveries of internal elements in the measurement of standard solutions
with the matrix concentration of 1 000, 2 000 and 5 000 mg/L.

2.2 萤石精矿样品中有害元素含量测试

因 1 000 mg/L 钙溶液中含一定量锌元素(5.39 $\mu\text{g/L}$),故分别配制复杂基体锌标准溶液和其他元素标液。根据钙溶液中锌元素含量计算配制各浓度标准溶液所需体积后依次逐级稀释标准溶液母液;而配制其他元素标准溶液时则以稀释剂钙溶液中不含上述元素计算所需液体体积。萤石精矿在依据消解方法消解后溶液中各类离子含量约为 10 g/L,而固体样品中的痕量有害元素在经消解和稀释处理后浓度已降低 100 倍。若高倍率稀释消解液,痕量元素含量将同步降低而接近检测限,无法提供准确定量结果。基于此,本文将萤石等样品消解液稀释 10 倍,与 1 000 mg/L 钙基体标准溶液浓度接近,依此来削弱测试过程的非质谱干扰。

测试过程采用在线加入内标的方法,其中⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As 选用⁷²Ge 内标校正,¹¹¹Cd 和²⁰⁸Pb 分别选用¹¹⁵In 和¹⁷⁵Lu 进行内标校正(本萤石精矿采自钨钼锡铋多金属矿浮选体系,萤石精矿会富集少量铋元素,故未选择²⁰⁹Bi 作内标)。在标准溶液和样品测试中,系统自动设置每个样品测试三次取平均值为最终结果,故依据标准溶液所得标准曲线上可获取其检测限和背景值(BEC,即系列标准溶液中空白原点中元素含量)。各元素标准曲线的回归方程,线性度、检出限和背景值结果如表 3 所示。结果显示:在基体浓度达到 1 000 mg/L 条件下,各标准曲线的线性仍然较好;但与纯净基体标准溶液相比,高浓度基体存在的微量元素导致各元素有一定的背景值(0.1~6.1 $\mu\text{g/L}$)。

表 3 各待测元素线性回归方程、线性度、检出限和背景值

Table 3 Liner regression equation, linearity, detection limit and background value for each measured element				
元素	回归方程	线性度 R	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	背景值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
⁶³ Cu	$Y=0.0897c+0.3321$	0.999 5	1.312	3.701
⁶⁶ Zn	$Y=0.0101c+0.0617$	0.999 7	2.70	6.085
⁷⁵ As	$Y=0.0079c+0.0162$	0.999 7	0.940	2.04
¹¹¹ Cd	$Y=0.0172c+0.0024$	0.999 7	0.173	0.141
²⁰⁸ Pb	$Y=0.0261c+0.0267$	0.999 9	0.273	1.023

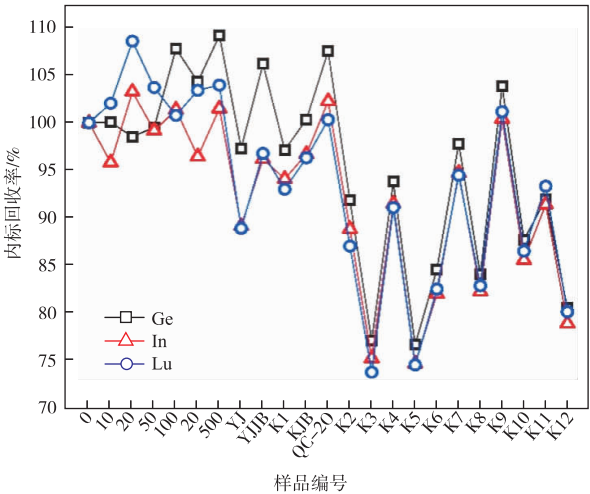
在样品的消解和测试中,设置了萤石精矿、萤石精矿加标、空白、空白加标和质控样共计五类样品,在获取各元素数据后分别计算样品和空白消解加标回收率以及质控回收率。各样品消解液、质控样以及平行空白样品中有害元素含量测试结果如表 4 所示,内标回收率如图 2 所示。

根据消解定容和样品稀释规则,计算萤石精矿样品中铜、锌、砷、镉和铅的含量分别为 16.62、15.77、22.16、1.33 和 82.76 $\mu\text{g/g}$ 。而消解实验中在萤石精矿和空白样品中加入的 1 mL 浓度为 10 mg/L 的多元素混合标准溶液,在定容至 10 mL 并稀释 10 倍后,由其在测试液体中贡献的各元素浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 。根据表 4 数据计算,萤石加标样品中铜、锌、砷、镉和铅的回收率分别为 97.7%、97.2%、90.6%、93.3% 和 115%;而空白加标样品中上述元素回收率分别为 107%、107%、114%、104% 和 119%。表明消解实验中,各目标元素并未过量的在高温赶酸环节挥发损失,且样品定容和低倍率稀释的误差也较小。测试中间的 20 $\mu\text{g/L}$ 质控样品各元素回收率分别为 113%、113%、110%、104% 和 113%。在高浓度基体标准溶液、样品消解液、空白和质控样品测试中,因样品间浓度差异较小,内标回收率稳定在 90.0%~110% 波动。当过度到进行方法检出限测试的 11 个空白样品时,各内标元素回收率在 80.0%~105% 的较大范围内呈相同规律的波动,并有两个平行样品的回收率降低至约 75%。依据 ICP-MS 内标校正时各元素浓度计算方法,内标回收率增加或降低的波动将同步引起所计算元素浓度的降低或增加,进而导致平行空白样品测试结果中的浓度差异。计算 11 次空白溶液平行测试的标准偏差,以 3 倍标准偏差为方法检出限,以 10 倍标准偏差为定量限。经计算,采用基体匹配-ICP-MS 法测定萤石精矿中有害元素含量方法中,铜、锌、砷、镉和铅的检出限分别为 4.81、8.65、17.91、0.49 和 2.84 $\mu\text{g/L}$;定量限分别为 16.04、28.82、59.69、1.62 和 9.45 $\mu\text{g/L}$ 。因包括样品消解在内的检测方法中,样品和空白消解加标以及质控样回收率均在 90.0%~120%,且内标回收率较为稳定,因此本方法所得检出限和定量限的准确性也是有保证的。

表 4 各样品中有害元素含量测试结果

Table 4 Measured contents of harmful elements in samples

样品/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	各元素含量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				
	Cu	Zn	As	Cd	Pb
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	7.98	9.18	6.68	8.43	8.78
20	18.05	19.22	16.83	18.76	19.88
50	47.84	51.33	46.49	47.56	48.19
100	95.33	94.09	94.21	95.02	95.61
200	186.65	191.13	189.69	190.04	194.32
500	506.61	504.65	505.83	505.31	503.40
萤石精矿	25.87	30.59	68.95	1.33	89.10
萤石加标	123.53	127.79	159.59	95.93	203.62
空白 1	9.25	14.82	46.79	0.00	6.34
空白加标	116.23	121.70	161.10	103.81	125.64
质控样	20.40	21.73	18.56	19.49	22.39
空白 2	9.57	16.14	47.45	1.30	6.51
空白 3	11.71	19.40	55.08	1.49	7.82
空白 4	9.34	14.94	45.80	1.18	6.52
空白 5	12.54	19.97	56.91	1.48	8.43
空白 6	10.25	16.02	49.82	1.25	7.30
空白 7	8.38	13.12	42.60	1.15	6.19
空白 8	10.50	16.36	49.97	1.34	7.37
空白 9	7.48	11.73	38.26	1.02	5.59
空白 10	12.91	21.97	59.45	1.52	9.03
空白 11	9.12	14.63	45.21	1.09	6.72
质控样	20.40	21.73	18.56	19.49	22.39



注:图中 YJ、YJJB、K、KJB 和 QC 分别代表萤石精矿、萤石精矿加标、过程空白、空白加标和质控样品
图 2 基体匹配-ICP-MS 测定萤石精矿中有害元素含量时各样品内标回收率

Figure 2 Recovery rates of samples for the measurement of harmful element contents in fluorite concentrate by ICP-MS with matrix-matching method.

3 结论

本文针对样品消解溶液低倍率稀释测试时内标回收率偏低与高倍率稀释引发的痕量元素含量同步降低而接近检出限无法提供准确定量结果之间的矛盾,采用基体匹配-ICP-MS方法开展萤石精矿中有害元素铜、锌、砷、镉和铅的定量检测。在传统四酸消解方案基础上改变各酸加入顺序、用量以及温控条件,将萤石精矿彻底消解,液体澄清无颗粒。实验中添加消解和空白加标样品,经测试各加标样品中元素回收率在90.0%~120%,消解实验准确度较高。使用1 000 mg/L钙溶液配制复杂基体标准溶液用于非质谱干扰校正,通过在线加入内标元素 ^{72}Ge 、 ^{115}In 和 ^{175}Lu 校正质谱干扰。测试结果显示,依据基体匹配-ICP-MS法测试复杂基体标准溶液所得各元素标线线性较好,内标回收率稳定,质控实验中各元素回收率在100%~115%。本文所建立的基体匹配-ICP-MS法对五种有害元素的检测下限分别为4.81、8.65、17.91、0.49和2.84 $\mu\text{g/L}$,具有向类似样品中痕量有害元素分析检测推广应用的潜力。

参考文献

- [1] 王丽明,李宏静,白春霞,等.白云鄂博某选厂选铁尾矿中稀土和萤石的综合回收试验研究[J].矿产保护与利用,2022,42(6):52-59.
WANG Liming, LI Hongjing, BAI Chunxia, et al. Experimental study on comprehensive recovery of rare earth and fluorite from a iron tailings of concentrator in Baiyunebo[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resource, 2022, 42(6): 52-59.
- [2] 代利,杨伟平,刘凤芹.中性三氯化铝浸取-EDTA-2Na测定多金属矿石中低品位萤石[J].辽宁化工,2023,52(1):151-153,156.
DAI Li, YANG Weiping, LIU Fengqin. Determination of low-grade fluorite in polymetallic ores by neutral aluminum trichloride extraction-EDTA-2Na[J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(1): 151-153, 156.
- [3] KELVIN M, WHITEMAN E, PETRUSET J. et al. Application of LA-ICP-MS to process mineralogy: gallium and germanium recovery at Kipushi copper-zinc deposit[J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107322. DOI:10.1016/j.mineng.2021.107322.
- [4] GU W L, SONG W R, YAN G Y, et al. A data preprocessing method based on matrix matching for coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2021, 180: 106212. DOI:10.1016/j.sab.2021.106212.
- [5] 洪光辉,王晴晴,崔喜平,等. ICP-MS分析中的干扰及其消除研究进展[J].实验科学与技术,2021,19(3):14-21.
HONG Guanghui, WANG Qingqing, CUI Xiping, et al. The development progress of interference and elimination with ICP-MS[J]. Experiment Science and Technology, 2021, 19(3): 14-21.
- [6] SHIRAI N, YOKOZUKA Y, TERA I S, et al. Accurate determination of Pb and Bi contents and Pb isotopic composition in geological and cosmochemical samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, 197: 106532. DOI:10.1016/j.sab.2022.106532.
- [7] 孙孟华,金倩,陈庆芝,等.半密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定火探样品中的铬、镍、铜、锌、镉、铅等6种重金属[J].中国无机分析化学,2023,13(4):318-325.
SUN Menghua, JIN Qian, CHEN Qingzhi, et al. Determination of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, lead in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with semi-closed acid solution[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(4): 318-325.
- [8] 李坦平,李爱阳.丙二醇甲醚中超痕量金属杂质元素的ICP-MS/MS分析[J].光谱学与光谱分析,2021,41(2):618-623.
LI Tanping, LI Aiyang. Analysis of ultra-trace metal impurity elements in propylene glycol monomethyl ether using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(2): 618-623.
- [9] 张馨元,胡净宇,侯艳霞,等.电感耦合等离子体质谱法测定镍基单晶高温合金中痕量稀土元素[J].冶金分析,2022,42(2):1-7.
ZHANG Xinyuan, HU Jingyu, HOU Yanxia, et al. Determination of trace rare earth elements in nickel-based single crystal superalloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(2): 1-7.
- [10] 沈健,王兵,徐倩茹,等.微波消解-基体匹配高分辨电感耦合等离子体质谱法测定煤中钼钨钽[J].冶金分析,2022,42(6):30-36.
SHEN Jian, WANG Bing, XU Qianru, et al. Determination of tantalum, uranium and ytterbium in coal by microwave digestion and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry based on matrix matching[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(6): 30-36.

- 30-36.
- [11] 朱志刚,李美丽,井永军,等.单提取法-动能甄别型碰撞模式-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中8种有效态元素的含量[J].中国无机分析化学,2023,13(6):590-597.
- ZHU Zhigang, LI Meili, JING Yongjun, et al. Determination of eight available elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with single extraction method-kinetic energy discrimination collision mode [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(6): 590-597.
- [12] 李忠,吴杨,聂金菊,等.基体匹配-电感耦合等离子体质谱法测定钆喷酸葡胺中24种元素杂质[J].中国医药工业杂志,2022,53(9):1311-1317.
- LI Zhong, WU Yang, NIE Jinju, et al. Determination of twenty-four elemental impurities in gadopentetate dimeglumine by icp-ms with matrix-matching method[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2022, 53(9): 1311-1317.
- [13] ZHU Y B, GONZALEZ J J, YANG X Y, et al. Calcium fluoride as a dominating matrix for quantitative analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS): a feasibility study[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1129: 24-30.
- [14] 陈忠颖,刘巍,郭颖.电感耦合等离子体质谱法测定高纯铁中21种元素时的基体效应[J].理化检验-化学分册,2017,53(12):1416-1418.
- CHEN Zhongying, LIU Wei, GUO Ying. Matrix effect in the ICP-MS determination of 21 elements in high purity iron[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(12): 1416-1418.
- [15] 邓军华,亢德华.电感耦合等离子体质谱法测定工业纯铁中13种元素[J].理化检验-化学分册,2020,56(2):201-205.
- DENG Junhua, KANG Dehua. ICP-MS determination of 13 elements in industrial pure iron [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(2): 201-205.
- [16] 张馨元,胡净宇,侯艳霞,等.碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法测定镍基高温合金中痕量铜锌钡[J].冶金分析,2022,42(5):15-20.
- ZHANG Xinyuan, HU Jingyu, HOU Yanxia, et al. Determination of trace copper, zinc and barium in nickel-based superalloy by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision reaction cell [J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(5): 15-20.
- [17] 余琼,连危洁,翟宇鑫,等.辉光放电质谱法测定高纯Ti中痕量杂质元素及其相对灵敏度因子校正[J].分析试验室:1-9 [2023-05-01]. DOI: 10. 13595/j. cnki. issn1000-0720. 2022. 040503.
- YU Qiong, LIAN Weijie, ZHAI Yuxin, et al. Determination of impurity elements in high-purity titanium by glow discharge mass spectrometry and evaluation of their relative sensitivity factors [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory: 1-9 [2023-05-01]. DOI: 10. 13595/j. cnki. issn1000-0720. 2022. 040503.
- [18] 王夏,李媛,孙瑞玲.石墨炉原子吸收标准加入校正法测定土壤中痕量镉[J].绿色科技,2022,24(2):126-129,133.
- WANG Xia, LI Yuan, SUN Ruiling. Determination of trace cadmium in soil by standard addition correction method of graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Green Science and Technology, 2022, 24(2): 126-129, 133.
- [19] 杨慧,戴守辉,毛雪飞,等.微波萃取-原子荧光光谱法测定稻米中砷化学形态[J].广东农业科学,2012,39(1):98-101,115.
- YANG Hui, DAI Shouhui, MAO Xuefei, et al. Speciation analysis of arsenic in rice by microwave extraction-atomic fluorescence spectrometry [J]. Guangdong Agricultural Science, 2012, 39(1): 98-101, 115.
- [20] 赵峰,王占明,王挺,等.激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法测定涂层氧化锆颗粒铌层中24种微量杂质元素[J].中国无机分析化学,2023,13(4):374-381.
- ZHAO Feng, WANG Zhanming, WANG Ting, et al. Determination of 24 trace impurities in niobium coating of zirconia particles by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(4): 374-381.