

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定地质样品中 Cu 和 Zn 的干扰研究

禹莲玲¹ 王干珍¹ 徐小华¹ 李丽云² 彭君^{1*} 高亮³

(1. 湖南省地质实验测试中心,长沙 410007;

2. 湖南省郴州生态环境监测中心,湖南 郴州 423000;

3. 赛默飞世尔科技有限公司,上海 201206)

摘要 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法标准模式测定地质样品中 Cu 和 Zn 时,样品溶液中 Ti 在高温下易形成 TiO^+ 和 TiOH^+ 产生离子重叠干扰,使测定值偏离真值而影响测定结果。采用氢氟酸-高氯酸-硝酸消解、王水复溶样品,通过多级在线校正 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$,消除 TiO^+ 和 TiOH^+ 离子重叠干扰,研究了单质 Ti 与 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、质荷比 63、64、65、66 离子间存在的关系,建立了一种电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中 Cu 和 Zn 的分析方法。结果表明:单质 Ti 对 Cu 和 Zn 产生的干扰值与其质量浓度呈非简单的正相关性, TiO^+ 产生的干扰离子质荷比 65 离子强度比 63 高,质荷比 64 离子强度比 66 高; $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 对质荷比 63、66 离子干扰增量值与单质 Ti 质量浓度变化无关; ^{62}Ni 对 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 产生同量异位素重叠干扰,测定值须校正来自 ^{62}Ni 的贡献。ICP-MS 法测定地质样品中 Cu 和 Zn 时应选择测量同位素 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn ,其检出限($n=7$)分别为 0.35 和 0.63 $\mu\text{g/g}$ 。经有证标准物质验证,测定值与认定值吻合,准确度(RE)小于 8.6%,精密度(RSD, $n=6$)小于 5.0%。适用于 ICP-MS 法测定地质样品中 Cu 和 Zn 的质谱干扰消除,满足地质分析要求。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;地质样品;铜;锌;钛;在线校正

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)11-1197-07

Interference Study on Determination of Cu and Zn in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)

YU Lianling¹, WANG Ganzhen¹, XU Xiaohua¹, LI Liyun², PENG Jun^{1*}, GAO Liang³

(1. Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha, Hunan 410007, China;

2. Hunan Chenzhou Ecological Environment Monitoring Center, Chenzhou, Hunan 423000, China;

3. ThermoFisher Technology Co., Ltd., Shanghai 201206, China)

收稿日期: 2023-02-20 **修回日期:** 2023-08-01

基金项目: 中央引导地方科技发展专项资金资助项目(2018KT5001);湖南省地质院科研基金项目(HNGSTP202214)

作者简介: 禹莲玲,女,高级工程师,主要从事岩矿测试分析研究。E-mail: yull2010@yeah.net

*** 通信作者:** 彭君,男,高级工程师,主要从事地质实验测试技术开发应用和标准物质研制方面的研究。E-mail: pengjun6539@126.com

引用格式: 禹莲玲,王干珍,徐小华,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中 Cu 和 Zn 的干扰研究[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(11): 1197-1203.

YU Lianling, WANG Ganzhen, XU Xiaohua, et al. Interference Study on Determination of Cu and Zn in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1197-1203.

Abstract When the standard mode of inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) is used to determine Cu and Zn in geological samples, TiO^+ and TiOH^+ are easily formed in the sample solution at high temperature, resulting in overlapping interference, which deviates the measured value from the true value and affects the determination result. Using hydrofluoric acid-perchloric acid-nitric acid digestion and regia solution samples, the relationship between Ti and $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, mass charge ratio 63, 64, 65, 66 ions was studied by multistage online correction of $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, eliminating the interference of TiO^+ and TiOH^+ overlapping. An analytical method for the determination of Cu and Zn in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) was established. The results show that the interference value of Ti on Cu and Zn is not a simple positive correlation with its mass concentration. The strength of the interference ions produced by TiO^+ is higher than 63 in mass-to-charge ratio(65), and higher than 66 in mass-to-charge ratio(64). The interference increment of $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ against mass charge ratio 63 and 66 ions is not related to the change of Ti mass concentration. ^{62}Ni produces the same amount of ectopic overlap interference to $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, and the measured value must be corrected for the contribution from ^{62}Ni . For the determination of Cu and Zn in geological samples by ICP-MS, the measured isotopes ^{63}Cu and ^{66}Zn should be selected, and their detection limits($n=7$) are 0.35 and 0.63 $\mu\text{g/g}$, respectively. Verified by the certified reference material, the measured values were consistent with the confirmed values, the accuracy(RE) was less than 8.6%, and the precision(RSD, $n=6$) was less than 5%. The method is suitable for the elimination of mass spectrometry interference of Cu and Zn in the determination of geological samples by ICP-MS, and meets the requirements of geological analysis.

Keywords inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); geological sample; copper; zinc; titanium; on-line correction

Cu 和 Zn 是常见的重金属元素, 由于地质样品基体复杂干扰多, 因此对地质样品中 Cu 和 Zn 的准确测定是一个挑战。近年来随着检测技术的不断发展, 微量 Cu 和 Zn 的测定方法主要有极谱法^[1]、原子吸收光谱法^[2]、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法^[3]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法等。ICP-MS 法具有检出限低、灵敏度高、选择性强、稳定性好、可多元素同时测定等优点, 在材料、地质、环境、食品、医药卫生等行业得到了广泛应用^[4-6]。但 ICP-MS 法测定地质样品时, 存在同量异位素重叠、难熔氧化物、多原子离子或加合离子和双电荷离子等干扰, 影响复杂地质样品的微量及痕量元素的测定^[7-8]。

Ti 在自然界中分布较广, 约占地壳质量的 0.6%, 在地壳中有 5 种同位素, 自然丰度分别为 ^{46}Ti (7.99%)、 ^{47}Ti (7.32%)、 ^{48}Ti (73.98%)、 ^{49}Ti (5.46%)、 ^{50}Ti (5.25%), 其在 ICP-MS 法测定时形成的质荷比分别为 62、63、64、65 和 66 的氧化物离子(Ti^{16}O^+)和氢氧化物离子($\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$)会对 ^{62}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{64}Zn 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 造成质谱干扰^[9], 影响 Cu 和 Zn 的测定结果。质谱仪自 1999 年碰撞池的出现和 2012 年动能歧视(KED)模式的问世, 极大地降低了多原子离子干扰, 有地质工作者采用碰撞模式降低测定时

产生的部分干扰, 却仍存在部分干扰和多元素同时分析效率不高的缺点。ICP-MS 测定时对于不能有效避免的质谱干扰, 可采用校正方程进行消除。GB/T 14506.30—2010 标准方法中通过分别监测单质 ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 的含量, 利用自然丰度值转换成 $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 干扰离子计算得出产生的 ^{65}Cu 和 ^{66}Zn 干扰值, 再由 ^{65}Cu 和 ^{66}Zn 的测定总值离线扣除 Ti^{16}O^+ 离子产生的干扰值, 最终得到地质样品中 Cu 和 Zn 的真实结果。禹莲玲等^[10]测定高锡地质样品中的痕量镉时, 选择多种同位素镉同时测定, 根据样品中锡的含量分段计算出干扰系数 γ 值, 通过干扰校正对多种同位素镉测定结果进行比较, 得出更加准确可靠的测定结果。于兆水等^[11]通过多级校正消除了 ArCl^+ 、 ClO^+ 多原子离子对 As 的干扰测定。本文选取系列 Ti 含量不同的地质标准物质, 经氢氟酸-高氯酸-硝酸消解、王水复溶处理, 在纯的 Ti 溶液中以 ^{103}Rh 为内标, 监测对比多种同位素 Ti、 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、 ^{60}Ni 的离子计数, 研究 Ti 质量浓度与质荷比为 62、63、64、65 和 66 氧化物离子(Ti^{16}O^+)和氢氧化物离子($\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$)的相互关系, 求得干扰系数 γ 值。采用多级在线校正样品中 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、 ^{62}Ni 消除质荷比 63、66 离子对 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 的干扰, 建立

了电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中 Cu 和 Zn 的分析方法。本方法适用于消除地质样品中 Cu 和 Zn 的质谱干扰实验,满足地质样品分析要求,同时相比 GB/T 14506.30—2010 标准方法中的干扰消除方式高效、简便、易操作。

1 实验部分

1.1 主要仪器与工作条件

X-SeriesII 型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔公司)。仪器主要参数:射频功率 1 250 W、等离子体气流速 15.0 L/min、辅助气流速 1.1 L/min、雾化气流速 1.0 L/min、进样泵速 40 r/min、进样冲洗时间 25 s、扫描方式为跳峰。

BSA22S 型电子天平(德国赛多利斯公司),CT1461-35 型温控加热电板(天津拓至明实验仪器技术开发公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

Cu、Zn、Ni、Ti、Rh 单元素标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):1 000 mg/L,使用时采用 2%(体积分数)硝酸稀释至 1 000 μg/L,备用;硝酸、盐酸、氢氟酸均为优级纯,高氯酸为分析纯,实

验室用水为去离子水(18 MΩ·cm)。校准曲线用标准溶液系列见表 1。

1.3 样品制备

1.3.1 样品来源

依据样品中 Ti 含量的高低和铜锌含量不同,选取了系列 Ti 含量不同的有证标准物质:水系沉积物(GBW07361、GBW07312、GBW07360、GBW07301、GBW07318)、土壤(GBW07406、GBW07407)、辉长岩 GBW07112、钒钛磁铁矿 GBW07224,水系沉积物和土壤标准物质为中国地质科学地球物理化学勘查研究所研制,辉长岩、钒钛磁铁矿标准物质为国家地质测试中心研制。

1.3.2 样品处理

准确称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少量去离子水沿壁润湿,往坩埚中分别加入氢氟酸和硝酸各 5 mL、高氯酸 1 mL,置于 200 ℃电热板上敞开消解至白烟刚冒尽,稍冷,趁热加入 50%王水 8 mL,微沸,加入去离子水直至溶液清亮后取下,冷却,将溶液转移至 25 mL 比色管中,定容,摇匀,然后吸取上清液稀释 8 倍(稀释因子 DF=1000),摇匀,静置待测。

表 1 标准曲线溶液元素、浓度及介质
Table 1 Concentrations of the elements in calibration standard solution

标准溶液编号	元素	浓度/(μg·L ⁻¹)									王水/%
1 [#]	Cu/ Zn	0	1.00	2.00	10.0	50.0	200	1 000			5
2 [#]	Ni	0	100	200	500	2 000	5 000	10 000			5
3 [#]	Ti	0	100	500	2 000	5 000	10 000	40 000	100 000	500 000 1 000 000	5

2 结果与讨论

2.1 选择 Cu 和 Zn 同位素

元素在自然界中均以多种自然丰度值的同位素存在,ICP-MS 测定时受质谱干扰不同,多原子离子质谱干扰是 ICP-MS 法中最严重的干扰类型,干扰扣除对微量、痕量元素的准确测定非常重要^[7]。干扰值可通过分析一个仅含形成氧化物元素的溶液,然后计算 MO⁺对分析物峰的贡献,由此求出干扰系数 γ 值进行方程校正。为得到准确的定量结果,侍金敏等^[12]认为采用 ICP-MS 必须将干扰排除或者降低到最低程度。地质样品复杂,选择合适的测量同位素能有效避开相关干扰,可提高待测元素的准确度。地壳中 Ti、Cu、Zn 各稳定自然

丰度的同位素分别为⁴⁶Ti(7.99%)、⁴⁷Ti(7.32%)、⁴⁸Ti (73.98%)、⁴⁹Ti(5.46%)、⁵⁰Ti (5.25%)、⁶³Cu(69.09%)、⁶⁵Cu(30.91%)、⁶⁴Zn (48.89%)、⁶⁶Zn(27.81%)、⁶⁸Zn(18.56%)。李冰等^[9]认为,ICP-MS 测定时 Ti 在质谱仪接口处因高温与样品溶液及空气中的 O 和 H 等易形成 Ti¹⁶O⁺及 Ti¹⁶OH⁺等复杂多样的多原子离子。考虑到 Ti 因自然丰度值不同形成的 Ti¹⁶O⁺及 Ti¹⁶OH⁺对样品中 Cu 和 Zn 的干扰因素,同位素⁶⁸Zn 因受到 V 的氢氧根离子和 Fe 的严重干扰,因此⁶⁸Zn 不作为测量同位素。本实验以纯的单质 Ti 溶液引入质谱仪,监测对比同位素⁴⁶Ti、⁴⁷Ti、⁴⁸Ti、¹⁶Ti¹⁶O⁺和质荷比 63、64、65、66 的干扰离子计数(实际为 Ti¹⁶O⁺及 Ti¹⁶OH⁺),计算求得 Ti 对 Cu 和 Zn 的干扰系数 γ 值,具体详见表 2。

表 2 不同质量浓度 Ti 与 ^{46}Ti 、 ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 、 $^{62}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 及质荷比 63、64、65、66 离子计数测定Table 2 Analytical results of ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , $^{62}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, mass-to-charge 63, 64, 65, 66 ion from different concentrations of Ti

Ti/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	离子计数/cps								离子计数比值 γ		
	^{46}Ti	^{47}Ti	^{48}Ti	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	质荷比(m/z)				质荷比 63/ $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	质荷比 65/ $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	质荷比 66/ $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$
					63	64	65	66			
100	57529	52797	544774	399	402	3716	391	447	1.008	0.979	1.120
500	289245	264074	2717684	1801	1770	18066	1709	1897	0.983	0.949	1.053
2000	1152867	1055277	10900339	7064	7185	65066	7240	6130	1.017	1.025	0.868
5000	2881667	240941	26122117	17572	17741	175623	21320	15296	1.010	1.213	0.871
10000	5740322	5258053	52330005	35272	35547	365560	44651	30523	1.008	1.266	0.865
40000	22939506	21015002	209680130	140148	141684	1421695	188940	121570	1.011	1.348	0.867
100000	57319103	52503459	524250325	345442	349296	3565420	475601	300255	1.011	1.377	0.869
500000	284065871	260227256	1926417730	1705746	1720503	17760460	2 435015	1480899	1.009	1.428	0.868
1000000	556558847	509934513	2024031549	3367931	3 403510	35679310	4 968786	2929400	1.011	1.475	0.870

由表 2 中的离子计数看出,在纯的 Ti 溶液中,质荷比为 62~66 均有不同强度的离子计数。因此, Ti 对同位素 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 和 ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 的测定结果产生了正干扰,且同位素 ^{46}Ti 、 ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 离子计数与 Ti 的自然丰度值成正比,表明待测元素测定结果可以通过自然丰度值在同位素间进行换算。ICP-MS 测定过程中选择同位素时应遵循丰度大、灵敏度高、无干扰或干扰小、检出限低为原则^[10]。在纯 Ti 的溶液中产生质荷比为 66 的离子计数比质荷比为 64 的离子计数低(实际为 Ti^{16}O^+ 和 $\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$ 离子),故选取质量数 66 作为 Zn 的测量同位素。

从表 2 数据看出,在纯 Ti 的溶液中产生质荷比为 63 和 65 的干扰离子(实际为 Ti^{16}O^+ 和 $\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$ 离子)计数相差不大,分析工作者采用 ICP-MS 测定地质样品中 Cu 时选择质量数 63 或 65 作为测量同位素,仍受争议^[8,13]。从质荷比 63 和 65 的干扰离子计数中可以看出,质荷比为 65 的离子可能是由于除了受到 $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 产生的干扰,同时还受到丰度值高 ^{48}Ti 的氢氧化物离子($^{48}\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$)干扰,此时干扰情况复杂,需要校正更多的干扰离子。质荷比为 65 的干扰离子与 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 的干扰系数 γ 值随单质 Ti 质量浓度变大而增大,由此可得出质荷比为 65 的形成由多种离子组成。 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 产生的离子计数与 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 接近, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 在质量数 63、66 处的干扰系数 γ 值几乎不变,即产生的单位干扰增量与纯 Ti 的单位质量浓度变化无关。综上,由干扰情况和自然丰度比较可得,ICP-MS 标准模式测定地质样品应选择质量数为 63 作为 Cu 的测量同位素。

2.2 校正合适的干扰离子

李冰等^[9]认为,ICP-MS 测定 Cu 时,干扰主要来自 $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$;测定 Zn 时,干扰主要来自 $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 。

GB/T 14506.30—2010 方法中通过分别监测单质 ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 的含量,采用离线方程校正由纯 Ti 换算成 $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 离子达到干扰消除。因分析工作者采用 ICP-MS 测定地质样品中 Cu 时选择质量数 63 或 65 作为测量同位素,颇受争议,根据自然丰度比值规律和表 2 的实验数据表明,在相同质量浓度的纯 Ti 溶液中, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 与质荷比为 63、65、66 的干扰离子计数强度几乎相当,同位素 ^{46}Ti 、 ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 离子计数与纯 Ti 的自然丰度值成正比,故可将所有影响测定 Cu 和 Zn 的干扰离子全部转化成单一的 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 离子,且 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 离子对 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 和 ^{66}Zn 没有干扰,故可采用在线校正方程进行干扰消除。

根据表 2 中的实验数据,图 1 为纯 Ti 溶液在质量浓度为 0~1 000 000 $\mu\text{g/L}$,纯 Ti 与 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、质荷比 63、65、66 干扰离子的关系图。由图 1 可知,随 Ti 浓度的增大, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、质荷比 63、65、66 干扰离子的曲线斜率不同程度地增大,即纯 Ti 对 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 和 ^{66}Zn 的干扰变化与纯 Ti 的质量浓度呈非简单的正相关性。可能是由于引入质谱仪中纯 Ti 溶液的质量浓度太高使检测器逐渐达到饱和,此状况下不利于准确测定溶液中 Ti 的含量。李冰等^[9]认为,用高浓度的溶液进入仪器,再选择高丰度同位素进行测定,检测器会逐渐达到饱和,此时难以准确求得干扰元素对待测元素干扰系数 γ 值。综上,ICP-MS 标准模式测定地质样品中 Cu 和 Zn 进行干扰消除时,选择校正消除 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 离子带来的干扰,而非校正纯 Ti。

2.3 干扰校正方程

同量异位素、难熔氧化物、多原子离子或加合离子和双电荷离子等是质谱法中常见的干扰源,影响复杂地质样品的微量及痕量元素的测定结果。孙朝阳等^[7]认为氧化物还可能带来间接干扰,校正时则会过度消除氧化物产生的干扰,导致待测元素结果

偏低。由于地质样品成分复杂, Ni 在质量数 62 处丰度值为 3.66%, 含 Ni 成分高的样品对 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 的测定会产生正干扰, 校正时则会过度消除 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, 使样品中 Cu 和 Zn 的结果偏低。参考于兆水等^[11]多级校正消除多原子离子的方法, Ni 为单质量数元素, 通过准确测定无干扰的 ^{60}Ni 含量, 利用丰度值换算成 ^{62}Ni , 然后校正正在质量数 62 处 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 的离子计数, 使得准确测定 Cu、Zn 在理论上成为可能。图 2 列出了单质量数 Ni 溶液在质量浓度 0~10 000 $\mu\text{g/L}$ 时 Ni 和 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 之间的关系, 结果表明, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 离子计数随 Ni 的质量浓度变大而增大, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 的离子计数与 Ni 的质量浓度呈正相关性, 数据表明, ^{60}Ni 对 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 干扰系数 γ 值为 0.1433。公式(1)为 Ni 对 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 的干扰方程。

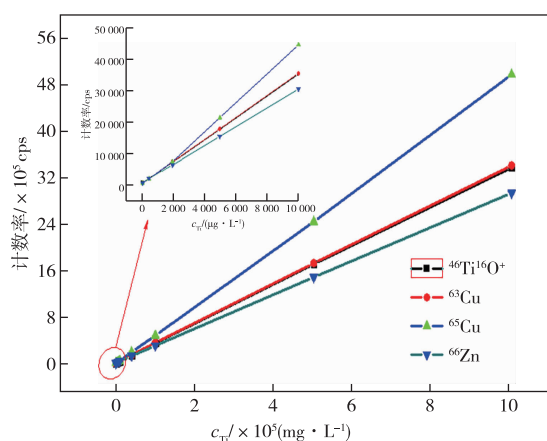


图 1 不同质量浓度 Ti 形成的 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、质荷比 63、65、66 离子关系图

Figure 1 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, mass-to-charge ratios of 63, 65 and 66 ion relationship diagram formed by different concentrations of Ti.

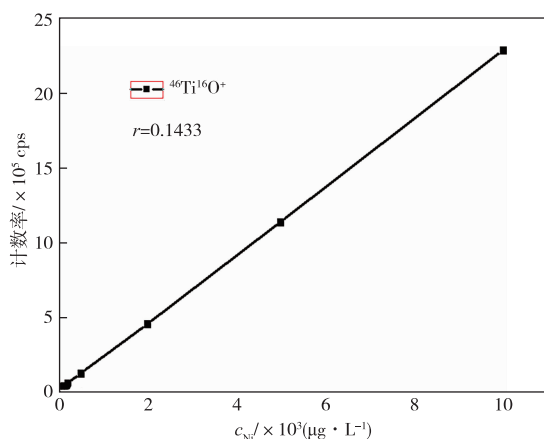


图 2 不同浓度 Ni 对 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 的干扰

Figure 2 The interference to $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ from different concentrations of Ni.

在线干扰校正方法: 先用不同浓度梯度的干扰单元素标准溶液测量出被干扰元素的干扰系数, 然后输入到干扰方程中, 进行在线校正。如 ^{51}V 受到 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 的干扰, 可以通过测定 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 来间接计算。 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 强度可通过监测同质量数 ^{53}Cr 的离子计数获得, 而 ^{53}Cr 的含量值通过干扰较少的 ^{52}Cr 在自然界丰度比间接计算求得。推导出离子计数 $I(^{51}\text{V}) = I(^{51}\text{Cr}) - 3.1271 \times I(^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}) = I(^{51}\text{Cr}) - 3.1271 \times I(^{53}\text{Cr}) + 0.3546 \times I(^{52}\text{Cr})$, 其中 $I(^{53}\text{Cr}) = 0.1142 \times I(^{52}\text{Cr})$ 。借鉴上述办法, 本实验校正方程中的干扰系数 γ 值分别用纯的单质量数 Ti、Ni 标准溶液测定和计算得出, 表 2 列出了 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、干扰离子质荷比 63 和 65 的质量浓度与离子强度值及其比值, 即各干扰离子的干扰系数 γ 值。本实验条件下, 选择 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 作为样品中 Cu 和 Zn 的测量同位素, 以下为干扰校正方程。

测定 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 时, 测定同位素的校正方程为:

$$I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)_{\text{校}} = I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)_{\text{测}} - 0.1433 \times I(^{60}\text{Ni}) \quad (1)$$

式(1)中: $I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)_{\text{校}}$ 为校正后离子计数, cps; $I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)_{\text{测}}$ 为测定离子计数, cps。

测定 Cu 时, 测定同位素离子计数校正方程为:

$$I(^{63}\text{Cu})_{\text{校}} = I(^{63}\text{Cu})_{\text{测}} - 1.010 \times I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)_{\text{测}} + 0.1427 \times I(^{60}\text{Ni}) \quad (2)$$

式(2)中: $I(^{63}\text{Cu})_{\text{校}}$ 为校正后离子计数, cps; $I(^{63}\text{Cu})_{\text{测}}$ 为测定离子计数, cps。

测定 Zn 时, 测定同位素离子计数校正方程为:

$$I(^{66}\text{Zn})_{\text{校}} = I(^{66}\text{Zn})_{\text{测}} - 0.8680 \times I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)_{\text{测}} + 0.1244 \times I(^{60}\text{Ni}) \quad (3)$$

式(3)中: $I(^{66}\text{Zn})_{\text{校}}$ 为校正后离子计数, cps; $I(^{66}\text{Zn})_{\text{测}}$ 为测定离子计数, cps。

2.4 方法检出限

在仪器最优化条件下对系列标准溶液进行测定。结果表明, 同位素 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 在质量浓度 1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 线性好, 相关系数均大于 0.999 6。由同一实验人员按照实验方法制备样品空白溶液并连续进行 7 次测定, 以 3 倍空白标准偏差(σ)计算得到方法检出限, 结果见表 3。本实验条件下同位素 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 的检出限优于张保科等^[13]采用离线校正单质量数 Ti 得出的检出限。

2.5 方法准确度和精密度

以 ^{103}Rh 为内标, 选择同位素 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 进行测定, 对有证标准物质进行 6 次测定并校正, 准确度(RE)和精密度(RSD)见表 4。结果表明, 方法

准确度高, ^{63}Cu 校正值 RE 为 1.1%~8.6%, ^{66}Zn 校正值 RE 在 0.40%~6.1%;精密度好, ^{63}Cu 的 RSD 为 0.40%~3.6%, ^{66}Zn 的 RSD 为 0.90%~4.0%。测定含有低中高成分的 Ti 元素的有证标准物质,其中 Cu 含量为 3.9~1 230 $\mu\text{g/g}$,同位素 ^{63}Cu 校正值与认定值相符;Zn 含量为 19~579 $\mu\text{g/g}$,同位素 ^{66}Zn 校正值与认定值相符,符合

地质样品测定要求。

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limits of the method

/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				
同位素	测定平均值	标准偏差	本法检出限	文献检出限 ^[13]
^{63}Cu	0.38	0.12	0.35	
^{66}Zn	0.54	0.21	0.63	0.82

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Method of accuracy and precision

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

标准物质编号	Ti 认定值 ^①	^{63}Cu					^{66}Zn				
		校正前测定值	校正后测定值	RSD ^①	认定值	RE ^①	校正前测定值	校正后测定值	RSD ^①	认定值	RE ^①
GBW07361	0.151	5.71	4.06	3.1	3.9±0.6	4.1	24.5	18.7	4.0	19±2	-1.6
GBW07312	0.151	1 257	1 244	2.6	1230±33	1.1	498	500	1.2	498±18	0.40
GBW07360	0.293	29.3	26.1	0.4	26.5±10	-1.5	567	565	0.9	579±17	-2.4
GBW07406	0.439	410	402	1.0	390±14	3.0	106	92.6	2.4	97±6	-4.5
GBW07301	0.587	25.4	20.1	3.0	22±2	-8.6	102	83.8	2.0	79±7	6.1
GBW07318	1.44	73.1	62.7	3.6	66±6	-5.0	209	167	3.3	165±15	1.2
GBW07407	2.02	114	93.8	1.0	97±6	-3.3	208	144	1.5	142±11	1.4
GBW07112	4.61	74.7	26.5	2.4	28.3	-6.4	268	125	0.5	118	5.9
GBW07224	6.38	237	166	1.0	166	0.00	418	217	1.1	211	2.8

注:①单位为%。

②GBW07112、GBW07224 中 Cu 和 Zn 的认定值由电感耦合等离子体发射光谱法测定。

3 结论

探讨了 ICP-MS 法标准模式测定地质样品中单质量数 Ti 对 Cu 和 Zn 的干扰情况,研究了单质量数 Ti 与 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 、质荷比 63、64、65、66 离子间存在的关系。本文建立了一种更为简便有效的多级在线校正方程,消除来自样品中 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 和 ^{62}Ni 的干扰,而非采用离线方程由单质量数 Ti 换算成 $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 干扰多原子离子,测定地质样品中的 Cu 和 Zn 的方法,对系列 Ti 含量有证标准物质的 Cu 和 Zn 测定验证,精密度、准确度均满足地质分析要求。

通过研究表明 ICP-MS 法标准模式测定地质样品中 Cu 和 Zn 时,选择 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 作为测量同位素,采用在线校正 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ 比离线校正单元素 Ti 产生的干扰更合理。该方法的准确度、精密度更高,有效解决了样品中因 Ti 在高温接口处形成的难熔 Ti^{16}O^+ 离子干扰 Cu 和 Zn 的准确度问题,尤其是对含有高 Ti 的地质样品中低铜低锌的样品测定。本实验是将部分 $\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$ 离子的干扰全部转化成 Ti^{16}O 离子的干扰进行校正,对实验进行了简化,忽略了部分 $\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$ 离子的干扰,而实际测定中干扰更为复杂。

参考文献

- [1] 杨红仙,张芸,毛禹平.极谱法一次连测铜铅镉锌 4 元素[J].云南冶金,2009,38(1):59-61,64.
YANG Hongxian, ZHANG Yun, MAO Yuping. Successive and simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc by polarography[J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38(1): 59-61, 64.
- [2] 许亚南,朱小亮.微波消解-原子吸收分光光度法测定土壤中铜、锌、铅、镍、铬的研究及应用[J].山东化工, 2022, 51(16): 140-142.
XU Ya'nan, ZHU Xiaoliang. Study and application of microwave digestion-atomic absorption spectrophotometry for the determination of copper, zinc, lead, nickel and chromium in soil [J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(16): 140-142.
- [3] 周富强,刘松,冉菲,等.四酸微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 6 种重金属元素[J].理化检验-化学分册,2021,57(9):799-803.
ZHOU Fuqiang, LIU Song, RAN Fei, et al. Determination of six heavy metal elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion with four acids[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(9): 799-803.

- [4] JISOOK Y M, SOO B K B, JUNG S H M, et al. Total and exchangeable copper assay using inductively coupled plasma mass spectrometry and establishment of a pediatric reference interval[J]. Archives of Pathology & Laboratory Medicine, 2021, 145(7): 877-882.
- [5] 刘淑萍, 乔继浩. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测量小麦粉中铅、镉、砷和铬[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 17-23.
- LIU Shuping, QIAO Jihao. Determination of lead, cadmium, arsenic and chromium in wheat flour by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 17-23.
- [6] 张征莲, 施意华, 唐碧玉, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定炭质页岩中的钨钼铋[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 39-44.
- ZHANG Zhenglian, SHI Yihua, TANG Biyu, et al. Determination of tungsten, molybdenum and scandium in carbon shale by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 39-44.
- [7] 孙朝阳, 董利明, 贺颖婷, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中钪镓锗铟镉铊时的干扰及其消除方法[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(9): 1026-1030.
- SUN Zhaoyang, DONG Liming, HE Yingting, et al. Interference and elimination method of Sc, Ga, Ge, In, Cd and Tl in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(9): 1026-1030.
- [8] 杨艳明. 电感耦合等离子体质谱法测定水系沉积物中银铜砷锑铋[J]. 冶金分析, 2019, 39(7): 58-64.
- YANG Yanming. Determination of silver, copper, arsenic, antimony, bismuth and cadmium in stream sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(7): 58-64.
- [9] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 88-91.
- LI Bing, YANG Hongxia. Principles and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 58-64.
- [10] 禹莲玲, 郭斌, 柳昭, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高锡地质样品中的痕量镉[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 77-84.
- YU Lianling, GUO Bin, LIU Zhao, et al. Trace cadmium in geological samples with high content of tin determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 77-84.
- [11] 于兆水, 孙晓玲, 张勤. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中砷的干扰校正方法[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1571-1574.
- YU Zhaoshui, SUN Xiaoling, ZHANG Qin. Using $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}/^{52}\text{Cr}$ to correct $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ interference for the analysis of arsenic in geo-chemical exploration samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal Analysis Chemistry, 2008, 36(11): 1571-1574.
- [12] 侍金敏, 冯廷建, 付鹏飞, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定金属硫化矿中的稀散元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 631-639.
- SHI Jinmin, FENG Tingjian, FU Pengfei, et al. Determination of dispersed elements in metal sulfide ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry using microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 631-639.
- [13] 张保科, 王蕾, 马生凤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铜锌铋钼铈的干扰及校正[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 253-257.
- ZHANG Baoke, WANG Lei, MA Shengfeng, et al. Interference correction in determination of Cu, Zn, Eu, Gd, Tb in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 253-257.