

文章编号: 0254-5357(2010)02-0187-03

# 高钙碳酸盐地质样品中铜镍的测定

赵志飞, 李丹, 李策, 汪慧萍  
(湖北省地质实验研究所, 湖北 武汉 430022)

**摘要:** 用电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定高钙碳酸盐样品中的铜和镍。通过试验分析了高钙碳酸盐样品中钙对铜、镍测定的影响,并确定其影响因子,提出两套检测高钙碳酸盐样品中铜、镍的方案。方法经国家标准物质验证,测定值与标准值相符;相对标准偏差(RSD,  $n=10$ )两元素均小于2%。

**关键词:** 高钙碳酸盐地质样品; 铜; 镍; 电感耦合等离子体质谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法  
**中图分类号:** O657.63; O657.31; P578.6 **文献标识码:** B

## Determination of Copper and Nickel in High-calcium Carbonate Geological Samples

ZHAO Zhi-fei, LI Dan, LI Ce, WANG Hui-ping  
(Hubei Geology Experiment Institute, Wuhan 430022, China)

**Abstract:** In this work, the analysis of copper and nickel in high-calcium geological samples was carried out with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results indicated that calcium interfered with the determination of copper and nickel. Through the experiments, the interference factors were determined and applied to interference correction. The method has been tested by determination of copper and nickel in geological standard reference materials and the results are in good agreement with certified values with precision of <2% RSD ( $n=10$ ).

**Key words:** high-calcium geological sample; copper; nickel; inductively coupled plasma-mass spectrometry; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

地质调查区域化探项目具有检测元素多、元素含量范围广、测定下限低等要求,而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)都具有动态范围广、检出限低、同时检测多元素的特点<sup>[1-2]</sup>,因此多数实验室广泛采用ICP-AES和ICP-MS检测的方案,但检测方法大多是针对土壤和水系沉积物制定<sup>[3-6]</sup>。作者对西藏地区化探样品进行检测时发现很多高钙碳酸盐样品,用传统的化探方法<sup>[2]</sup>测定这类高钙碳酸盐样品中的Cu、Ni均产生较大误差。本文研究了采用ICP-MS和ICP-AES法测定高钙碳酸盐样品中Cu、Ni的检测干扰,通过一系列试验,确定Ca对Cu、Ni检测的干扰系数,并提出了高钙碳酸盐地质样品中Cu、Ni较好的测定方案。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及工作条件

X7型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),ICAP6300型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher公司)。ICP-MS和ICP-AES具体工作条件见表1。

表1 ICP-MS和ICP-AES工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-MS and ICP-AES

ICP-MS工作条件		ICP-AES工作条件	
项目	参数	项目	参数
RF功率	1200 W	RF功率	1150 W
等离子体气流量	15 L/min	驱气气体流量	一般
载气流量	1.2 L/min	辅助气流量	0.5 L/min
辅助气流量	0.82 L/min	雾化器压力	0.22 MPa
氧化物指标	<0.5%	泵速	50 r/min
检测方式	跳峰	积分时间	20 s
雾室温度	3 °C		
分析线	<sup>63</sup> Cu, <sup>60</sup> Ni		

#### 1.2 标准溶液和主要试剂

Ni标准储备溶液(100 μg/mL)、Cu标准储备溶液(100 mg/mL)、CaO标准储备溶液(10 μg/mL);均用固体试剂配制而成。 $\varphi=10\%$ (体积分数,下同)的HCl介质。

CaO标准溶液系列:100 μg/mL、200 μg/mL、1 mg/mL、2 mg/mL。

收稿日期: 2009-06-30; 修订日期: 2009-08-27

作者简介: 赵志飞(1982-),男,河南濮阳人,工程师,主要从事岩矿测试工作。E-mail: zhf1128@tom.com。

Cu 标准溶液(0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。

Ni 标准溶液(10  $\text{ng}/\text{mL}$ )。

实验用 HCl、HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub>、HF 均为优级纯,且通过空白检测。

实验用水均为二次去离子水。

### 1.3 样品处理

称取 0.1 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,分别加入 3 mL HCl、2 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HClO<sub>4</sub>、5 mL HF,盖上坩埚盖,在电热板上加热至 120  $^{\circ}\text{C}$  恒温预溶 3 h,放置过夜。重新加热至 120  $^{\circ}\text{C}$ ,预溶 2 h。取下坩埚盖,将电热板温度升至 240  $^{\circ}\text{C}$ ,恒温加热,直至 HClO<sub>4</sub> 白烟冒尽为止。用 3 mL 4mol/L HCl 提取反应产物<sup>[7]</sup>,定容至 10 mL 比色管中,用 ICP-AES 法直接测定。再将此溶液稀释 10 倍,用 ICP-MS 法测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 现用分析配套方案及元素分析线

一般化探样品中 Ni、Cu 含量均在  $x. x \sim xx. x \mu\text{g}/\text{g}$ 。本文将 0.1 g 样品最终稀释至 10 mL 比色管中,用 ICP-AES 测定,继续稀释 10 倍,再用 ICP-MS 测定。因此,ICP-AES 测定溶液中 Ni、Cu 的含量在  $0.0x \sim 0. x \mu\text{g}/\text{mL}$ ;而 ICP-MS 测定溶液中 Ni、Cu 的含量在  $x. x \sim xx. x \text{ng}/\text{mL}$ 。根据这个浓度范围,两个仪器分别选择最适宜检测此浓度的 Cu、Ni,且灵敏度较高、干扰较少的分析线。通过对国家土壤一级标准物质反复试验,结果表明 ICP-AES 法测定 Ni 选择分析线 221.647 nm,测定 Cu 选择分析线 327.396 nm 时,准确度相对较好,精密度较高,检出限较好;ICP-MS 法测定 Ni 选择  $m/z$  60,测定 Cu 选择  $m/z$  63,准确度相对好<sup>[8]</sup>,精密度较高,检出限较好。经过大量样品的检测证明,利用这些选定的最优条件测定普通化探样品,ICP-MS 与 ICP-AES 测定 Ni、Cu,结果吻合。

本文采用测定普通化探样品的实验条件,用 ICP-AES 法测定高钙碳酸盐样品中的 Ni、Cu、CaO,ICP-MS 法测定高钙碳酸盐样品中的 Ni、Cu。由表 2 结果可见,当样品中 Ca 的含量大于 5% 时,ICP-MS 与 ICP-AES 测定 Ni、Cu 结果均存在显著的差异。表 2 还列出了用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定此部分样品中 Ni、Cu 的含量<sup>[9]</sup>,3 份数据对比可以看出,用 ICP-MS 和 ICP-AES 测定高钙碳酸盐样品中的 Ni、Cu,存在较大的缺陷。

### 2.2 钙对铜和镍的干扰试验

通过观察高钙碳酸盐样品的峰形发现,ICP-AES 中 Cu 的分析线 327.396 nm 存在 Ca 元素的重叠干扰,在仪器工作条件下用 Cu 标准溶液绘制标准曲线,分别测定 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  Cu 标准溶液和 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  Cu + 1 mg/mL CaO 混合标准溶液、1 mg/mL 和 2 mg/mL CaO 标准溶液(用 AAS 和 ICP-MS 检测,溶液中不含 Cu)中 Cu 的含量,结果见表 3。

ICP-MS 测量<sup>60</sup>Ni,易受<sup>16</sup>O + <sup>44</sup>Ca(2.1%)双原子干扰<sup>[10]</sup>。在仪器工作条件下,用 Ni 标准溶液绘制标准曲线,

分别测定 10  $\text{ng}/\text{mL}$  Ni 标准溶液、10  $\text{ng}/\text{mL}$  Ni + 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  CaO 混合标准溶液、100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  CaO 标准溶液中 Ni 的含量(用 AAS 和 ICP-AES 检测,溶液中不含 Ni),结果列于表 4。

表 2 样品中铜和镍的直接测定

Table 2 Direct determination results of Ni and Cu in samples

样品 编号	ICP-AES 测定值			ICP-MS 测定值		XRF 测定值	
	CaO <sup>①</sup>	Cu	Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>60</sup> Ni	Cu	Ni
1	1.49	17.81	17.67	16.62	16.26	15.2	17.9
2	2.92	33.08	29.51	31.52	32.38	33.7	31.3
3	3.73	25.49	25.83	23.42	27.34	24.1	26.5
4	9.25	33.85	30.97	29.02	31.98	30.5	31.4
5	10.85	22.38	28.28	18.54	31.22	18.6	29.5
6	18.71	34.43	28.40	28.44	30.97	27.5	28.9
7	20.98	21.15	18.03	14.05	21.64	12.9	18.8
8	30.11	27.62	23.30	19.44	28.05	18.0	23.6
9	30.65	17.43	10.16	9.11	14.32	9.9	8.8
10	31.12	18.72	10.00	9.64	15.29	11.0	8.6
11	41.72	17.81	9.45	7.70	17.96	6.5	8.7
12	42.63	26.38	8.29	15.09	16.50	14.9	7.5
13	52.29	17.60	4.75	4.55	13.58	3.9	3.9
14	52.54	18.53	4.80	4.45	13.86	5.1	4.1

① CaO 测定结果质量分数为%。

表 3 钙对 ICP-AES 法测定铜的影响

Table 3 Effect of Ca on Cu determination by ICP-AES

样品	ICP-AES 测定值 $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$		干扰系数
	Ca	Cu	
0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cu 标准溶液	0.00	0.098	-
0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cu + 1 mg/mL CaO 混合标准溶液	1.01	0.120	0.22
1 mg/mL CaO 标准溶液	1.02	0.030	0.30
2 mg/mL CaO 标准溶液	1.99	0.054	0.27

表 4 钙对 ICP-MS 法测定镍的影响

Table 4 Effect of Ca on Ni determination by ICP-MS

样品	Ni 的 ICP-MS 测定值 $\rho(^{60}\text{Ni})/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	干扰系数
10 $\text{ng}/\text{mL}$ Ni 标准溶液	10.20	-
10 $\text{ng}/\text{mL}$ Ni + 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CaO 混合标准溶液	11.61	0.16
100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CaO 标准溶液	1.47	0.15
200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CaO 标准溶液	3.43	0.17

由表 3 可见,高含量的 Ca 对 ICP-AES 检测 Cu 有一定的影响。对于本文所检测的高钙碳酸盐样品,ICP-AES 法采用干扰系数 0.27(表 3 中 3 个干扰系数的平均值),对 Cu 的测定进行干扰校正。由表 4 可见,高含量的 Ca 对 ICP-MS 法测定 Ni 有一定的影响。对于所检测的高钙碳酸盐样品,ICP-MS 法采用干扰系数 0.17,对 Ni 的测定进行干扰校正。然后,对表 2 的 ICP-AES 和 ICP-MS 测定值重新计算。从表 5 校正结果可以看出,扣除干扰后 ICP-AES 和 ICP-MS 两种方法测定的 Cu、Ni 结果吻合较好,且和 XRF 法所测结果对应较好,证明此时 ICP-MS 与 ICP-AES 测得的 Cu、Ni 含量均较为准确。

2.3 方法准确度

用上述方法对现有的 5 个高钙碳酸盐国家一级标准物质 GBW 07108、GBW 07114、GBW 07127、GBW 07132、GBW 07135 进行检测验证。由表 6 结果可以看出,经过干扰校正,ICP - AES 和 ICP - MS 所测高钙碳酸盐样品中的 Cu、Ni,结果都令人满意。

表 5 校正结果

Table 5 Correction results  $w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

样品 编号	ICP - AES 测定值				ICP - MS 测定值		
	CaO <sup>①</sup>	Cu 直测	Ni 直测	Cu 干扰校正	<sup>63</sup> Cu	<sup>60</sup> Ni	<sup>60</sup> Ni 干扰校正
1	1.49	17.81	17.67	17.41	16.62	16.26	16.01
2	2.92	33.08	29.51	32.29	31.52	32.38	31.88
3	3.73	25.49	25.83	24.48	23.42	27.34	26.71
4	9.25	33.85	30.97	31.35	29.02	31.98	30.41
5	10.85	22.38	28.28	19.45	18.54	31.22	29.38
6	18.71	34.43	28.40	29.38	28.44	30.97	27.79
7	20.98	21.15	18.03	15.49	14.05	21.64	18.07
8	30.11	27.62	23.30	19.49	19.44	28.05	22.93
9	30.65	17.43	10.16	9.15	9.11	14.32	9.11
10	31.12	18.72	10.00	10.32	9.64	15.29	10.00
11	41.72	17.81	9.45	6.55	7.70	17.96	10.87
12	42.63	26.38	8.20	14.87	15.09	16.50	9.25
13	52.29	17.60	4.75	3.48	4.55	13.58	4.69
14	52.54	18.53	4.80	4.34	4.45	13.86	4.93

① CaO 校正结果质量分数为%。

表 6 方法准确度

Table 6 Accuracy test of the methods  $w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

标准物 质编号	ICP - AES 测定值			ICP - MS 测定值			
	CaO <sup>①</sup>	Ni 直测	Cu 直测	Cu 校正	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	Ni 校正
GBW 07108	34.1	18.0	32.9	23.7	22.5	23.3	16.7
标准值	35.67 ± 0.25	18 ± 2	23 ± 2				
GBW 07114	28.5	234.6	39.6	31.9	238.6	31.3	233.8
标准值	30.02 ± 0.29	241 ± 34	30.2 ± 4.2				
GBW 07127	49.9	6.5	15.5	2.0	14.9	2.5	6.4
标准值	47.89 ± 0.12	5.8 ± 1.0	2.2 ± 0.5				
GBW 07132	51.0	6.7	22.5	8.7	15.0	8.0	6.3
标准值	48.16 ± 0.2	6.6 ± 1.3	8.3 ± 1.1				
GBW 07135	45.7	18.6	31.7	19.4	26.7	19.0	19.0
标准值	43.76 ± 0.09	19.2 ± 1.8	18.7 ± 1.3				

① CaO 测定结果质量分数为%。

2.4 方法精密度

按照样品处理步骤和分析方法平行测定 10 份国家标准物质 GBW 07108, 计算其相对标准偏差 (RSD), 结果见表 7。经干扰校正后, ICP - MS 和 ICP - AES 测定 Cu、Ni 的精密度均较好。

表 7 方法精密度

Table 7 Precision test of the methods

方法	元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$										RSD/%	
		分次测定值					平均值						
ICP-MS	Ni	18.0	17.8	18.1	17.7	18.4	18.1	18.3	17.5	17.9	17.7	18.0	1.59
	Cu	22.7	23.1	23.3	23.1	23.2	23.0	23.1	22.8	23.0	23.1	23.0	0.77
ICP-AES	Ni	17.2	17.3	17.5	17.4	17.5	17.6	17.7	17.7	17.8	17.8	17.6	1.18
	Cu	22.6	23.0	22.8	22.6	23.0	23.3	23.3	23.2	23.6	23.6	23.1	1.58

3 结语

经干扰校正后, ICP - MS 与 ICP - AES 法测定高钙碳酸盐样品中的铜、镍, 均得到满意的结果, 准确度高, 精密度好。可以采用两种方法进行比较分析。作者实验室通过干扰校正, 检测了大量高钙碳酸盐样品中的铜和镍, 结果令人满意, 可满足地质样品区域化探检测质量的要求。

4 参考文献

[1] 郭振华, 张立英. ICP - AES 法测定岩石、土壤和水系沉积物中 22 种元素[J]. 化工矿产地质, 2005, 27(4): 241 - 244.

[2] 何晋浙. ICP - AES 法在元素分析测试中的应用技术[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(1): 539 - 541.

[3] 赵庆令, 李清彩, 孙宁, 马强, 蔡薇. 电感耦合等离子体原子光谱法测定土壤样品中 25 个元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 191 - 193.

[4] 俞裕斌, 郑晓玲, 何鹰, 陈发荣, 黎先春, 王小如. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱测定沉积物中的金属元素[J]. 福州大学学报, 2005, 33(2): 246 - 249.

[5] 李曼, 李东雷, 刘玺祥, 林立. ICP - MS 测定水系沉积物和土壤中的 W、Mo 等金属元素[J]. 质谱学报, 2006, 27(2): 99 - 109.

[6] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 孙德忠, 王淑贤, 李松. 封闭压力酸溶 - ICP - MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8 - 12.

[7] 周天泽, 邹洪. 原子光谱样品处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[8] 叶家瑜, 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社, 2001.

[9] 李国会, 樊首中, 曹群仙, 潘宴山. X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 45 - 50.

[10] Robert Thomas. Practical Guide to ICP - MS[M]. USA, 2005.