

文章编号: 0254 - 5357(2011) 01 - 0007 - 05

电感耦合等离子体质谱法同时测定铜铅锌矿石中微量元素镓铟铊钨钼的干扰消除

熊 英, 吴 赫, 王龙山

(国 部 安 矿 产 监 督 检 测 中 心 , 安 710054)

摘要: 对电感耦合等离子体质谱法同时测定铜矿石、铅矿石和锌矿石中镓、铟、铊、钨和钼量时, 基体效应和主量元素铜、铅、锌对测量的干扰情况及可能的消除方法进行试验, 结果表明, 溶液中共存小于 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌对上述微量元素的测量没有干扰; 溶液中共存大于 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜对镓、铟、铊、钨、钼的测量有负干扰, 共存大于 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铅对钨的测量有正干扰, 对钼的测量有负干扰, 采用铈、铷、钨混合内标或基体匹配可以消除这些干扰; 溶液中共存大于 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铅对铊的测量有正干扰, 选择²⁰³Tl 为测量质量数, 可使耐受铅的干扰浓度提高到 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 铅对铊测量的干扰可以采用校正系数法或基体匹配进行校正或消除。

关键词: 微量元素; 铜、铅、锌矿石; 电感耦合等离子体质谱法; 干扰消除

中图分类号: O657.63; P575.9 文献标识码: B

Elimination of Interference in Simultaneous Determination of Trace Ga, In, Ta, W and Mo in Copper, Lead and Zinc Ores by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

XIONG Ying, WU He, WANG Long-shan

(Xi'an Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,

The Ministry of Land and Resource, Xi'an 710054, China,

Abstract: A method for correction and elimination of interference from matrix and major elements in simultaneously determination of Ga, In, Ta, W and Mo in copper, lead and zinc ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry was developed. Interferences from matrix and major elements on the determination were systemically studied. The results showed that 1) when the concentration of Cu or Pb in the sample solution was $<200 \mu\text{g}/\text{mL}$, no interference from Zn on the determination of the elements above was observed. 2) Cu with concentration of $>50 \mu\text{g}/\text{mL}$ in the solution caused the negative interference on the determination of Ga, In, Ta, W and Mo. 3) Pb with concentration of $>100 \mu\text{g}/\text{mL}$ produced the positive and negative interference on W and Mo, respectively, and the interference could be eliminated by Sc-Re-La mixed internal standardization or matrix matching method. 4) Pb with concentration of $>20 \mu\text{g}/\text{mL}$ caused the positive interference on the determination of Tl and the interference could be effectively relieved or eliminated by selecting ²⁰³Tl as measurement isotope and using matrix matching method or correction coefficient method.

Key words: trace element; copper, lead and zinc ores; inductively coupled plasma-mass spectrometry; elimination of interference

收稿日期: 2010-04-20; 修订日期: 2010-10-15

基金项目: 国 地 大 调 查 目 (1212010916015)

作者简介: (1963 -), 女, 庆 教 级 高 级 工 程 师, 从 矿 分 测 量 管 理 工 。 E-mail: xianxiangying@sohu.com.

Ga, In, Tl, W 和 Mo

、铅、矿的
 伴，、铅、矿的开发和综合评价
 合分量件^[1]。国标 GB/T 14353-93
 《矿、铅矿和矿化分方法》^[2]，Ga 采
 丁箱分离-罗丹明 B 光度法测定，W 和 Mo 采
 光度法或极谱法测定。传化分方法流程
 长，工率低，国标方法的来。电感
 合等离谱法 (ICP-MS) 灵敏度高，检测干
 ，来多地地品和矿产品量
 的检测分^[3-7]。ICP-MS 测定沉积和地
 品 Ga, In, Tl, W 和 Mo 等的方
 道^[8-12]，但见 ICP-MS 测定、铅、矿 Ga, In,
 Tl, W, Mo 等量的分方法及测定干和
 除方法的究报道。本对、铅、矿，采
 HNO₃-HF-HClO₄ 分解品，解类，
 ICP-MS 测定 Ga, In, Tl, W, Mo，究了基和
 量 Cu, Pb, Zn 对测定 Ga, In, Tl, W, Mo 的干，
 定了量 Cu, Pb, Zn 对分的干浓度，
 了干除方法。过模拟干及标，
 果良好。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

X Series II 电感合等离谱 (美国 Thermo Scientific 公)。器工参见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

工参	定	工参	定
功率	1420 W	采 (Ni)	1.2 mm
冷气 (Ar) 流量	15 L/min	截 (Ni)	1.0 mm
辅气 (Ar) 流量	0.8~0.9 L/min	进泵	29 r/min
化气 (Ar) 流量	0.86 L/min	进冲间	30 s
采度	225	分辨率	0.6~0.8 u
单个积分间	0.5 s	描方	峰

1.2 标准溶液和主要试剂

标： $\rho(\text{Ga}) = 1 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{In}) = 1 \mu\text{g/mL}$,
 $\rho(\text{Tl}) = 1 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{W}) = 10 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Mo}) = 10 \mu\text{g/mL}$.
 $\rho(\text{Cu 或 Pb 或 Zn}) = 500 \mu\text{g/mL}$.
 内标： $\rho(^{103}\text{Rh}) = 10 \text{ ng/mL}$, $\rho(^{45}\text{Sc}, ^{139}\text{La}, ^{185}\text{Re}) = 10 \text{ ng/mL}$.
 HNO₃, HF, HClO₄, 3% (积分, 下) 的

HNO₃.

剂均分纯；符合国家标 GB/T 6682 的分。

1.3 实验方法

1.3.1 干

分别 1.00 mL 的 Ga, In, Tl, W, Mo 标 ($\rho_B = 0.1 \mu\text{g/mL}$) 50 mL 量瓶，加 4 mL HNO₃，分别加不量的 Cu, Pb, Zn 等干，刻度，¹⁰³Rh 内标，按定的 ICP-MS 器工件，测定 Ga, In, Tl, W, Mo 的浓度，并扣除空白的。

1.3.2 品测定

称 0.25 g (精 0.001 g) 50 mL 聚氟杯，几滴，加 8 mL HNO₃, 10 mL HF, 2 mL HClO₄, 210~220 °C 控电板加解，并发 HClO₄ 白冒尽，下冷。加 8 mL，5~10 min 解类清亮，冷，25.0 mL 刻度带的聚管，刻度，1.0 mL 聚管，3% 的 HNO₃ 10.0 mL，备。分别配 Ga, In, Tl 混合标列和 W, Mo 混合标列，备。定的器工件下，对器进佳化调，¹⁰³Rh 内标，分别进标列、空白和料的测定。

2 结果与讨论

2.1 基体效应

ICP-MS 分，某情况下测定基对被测定非常，非谱干^[13]，般可分成两类：①解的固产的理；②被测的或强。基很难被测量和定量化，高浓度的基将导采孔的堵，而成号的不规律，导测定精密度较差。采将品基浓度低 0.5~1 mg/mL，可地克服某非谱干，适当的内标采内标法来进测定，可地克服基和降低号漂。ICP-MS 分过程，经过定后才进测量，当测定解的固量 (TDS) 500 mg/L，可利内标的补偿除基干^[14]。本采、铅、矿标

GBW 07234, GBW 07235, GBW 07236, GBW 07237, GBW 07262, GBW 07286, 分别采 500, 1000 和 2000

(每 毫 料 料 量 分 别

2.0 mg、1.0 mg 和 0.5 mg) 进 测 定。表 2 分 结 果 可 看 出, 500、1000 较 好。了 控 料 的 离 强 度, 1000 (测 定 的 TDS 500 mg/L¹⁴⁾, 即 每 毫 料 量 1.0 mg。

表 2 稀 释 因 子 对 测 定 Ga、In、Tl、W、Mo 的 影 响^①

Table 2 Effect of dilution factor on Ga, In, Tl, W, Mo determination

标 号	待 测 标	不 各 的 测 定		
		500	1000	2000
GBW 07234 GBW 07235 GBW 07236 GBW 07237 GBW 07262 GBW 07286	Ga	22.6	25.0	24.9
		16.7	16.7	16.9
		11.7	13.0	13.0
		8.0	7.7	7.6
		23.4	21.8	21.6
		14.6	15.5	15.6
GBW 07234 GBW 07235 GBW 07236 GBW 07237 GBW 07262 GBW 07286	In	0.25	0.28	0.29
		0.12	0.09	0.10
		0.09	0.07	0.08
		0.23	0.30	0.29
		1.50	1.56	1.54
		-	0.15	0.15
GBW 07234 GBW 07235 GBW 07236 GBW 07237 GBW 07262 GBW 07286	Tl	0.36	0.41	0.40
		0.43	0.76	0.79
		1.00	0.97	1.04
		0.49	0.53	0.52
		1.20	1.18	1.16
		-	1.25	1.29
GBW 07234 GBW 07235 GBW 07236 GBW 07237 GBW 07262 GBW 07286	W	3.9	4.20	4.10
		17.6	17.8	18.0
		30.6	31.0	30.8
		3.4	3.70	3.60
		(10.0)	9.20	9.80
		12.6	12.3	12.8
GBW 07234 GBW 07235 GBW 07236 GBW 07237 GBW 07262 GBW 07286	Mo	2.4	2.20	2.60
		1.6	1.75	1.70
		1.3	1.23	1.35
		2.8	2.85	2.95
		28	28.8	28.2
		230	235	237

① Tl 的 测 定 采 用 ²⁰⁵Tl, 括 号 内 数 据 参 考。

2.2 质 谱 干 扰 及 校 正

测 定 的 分 别 ⁷¹Ga (丰 度 39.9%)、¹¹⁵In (丰 度 95.7%)、²⁰³Tl (丰 度 70.5%)。其 ⁷¹Ga 可 能 到 多 离 ArP 和 电 荷 离 ¹⁴²Ce、¹⁴²Nd 的 干 ; 但 的 测 定 件 下, 没 观 测 到 其 , 产 的 干 可 忽 略。¹¹⁵Sn ¹¹⁵In 谱 叠 , Sn 对 In 的 干 必 经 过。方 法 过 定 , 不 谱 干 的

¹¹⁸Sn (丰 度 24.4%), 测 定 料 Sn 的 浓 度, 根 据 公, 可 得 到 In 的 结 果。公 : $C_{In} = C_{In_{测}} - K_{Sn-In} \times C_{Sn}$, $C_{In_{测}}$ — In 的 接 测 定 结 果 ; C_{Sn} — Sn 的 接 测 定 结 果 ; K_{Sn-In} — ¹¹⁵Sn 对 ¹¹⁵In 的 干 , 得 到 0.003。

2.3 主 量 元 素 干 扰 试 验

2.3.1 不 浓 度 的 量 对 测 定 的 干 按 干 方 法, 分 别 加 ρ (Cu 或 Pb 或 Zn) = 500 $\mu\text{g/mL}$ 标 各 0、1、2、5、10、20 mL 加 定 量 待 测 标 的 列 50 mL 量 瓶 , 各 量 干 (Cu、Pb、Zn) 的 浓 度 0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/mL}$, 测 定 Ga、In、Tl、W、Mo 的 浓 度。不 浓 度 的 量 Cu、Pb、Zn 对 测 定 的 干 情 况 见 表 3。干 表 明, 共 存 50 $\mu\text{g/mL}$ 下 的 Cu (对 品 的 量 分 5%)、200 $\mu\text{g/mL}$ 下 的 Zn (对 品 的 量 分 20%) 和 20 $\mu\text{g/mL}$ 下 的 Pb (对 品 的 量 分 2%) 对 Ga、In、Tl、W、Mo 的 测 定 没 干。共 存 大 50 $\mu\text{g/mL}$ 的 Cu 对 Ga、In、Tl、W、Mo 的 测 定 都 不 程 度 的 负 干 ; 共 存 大 20 $\mu\text{g/mL}$ 的 Pb 对 Tl 的 测 定 干, 且 对 ²⁰⁵Tl 测 定 的 干 大 ²⁰³Tl; 共 存 大 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 Pb 对 W 的 测 定 干, 对 Mo 的 测 定 负 干。

表 3 主 量 元 素 的 干 扰 试 验^①

Table 3 Interference experiments of major elements

量 浓 度	测 定 $\rho_B / (\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$						
		⁷¹ Ga	¹¹⁵ In	²⁰³ Tl	²⁰⁵ Tl	¹⁸² W	⁹⁵ Mo
Cu	0	2.096	2.141	2.065	2.108	2.047	2.110
	10	2.098	2.135	2.098	2.082	1.973	1.973
	20	1.999	2.015	2.034	1.999	1.909	1.981
	50	1.916	1.971	1.962	1.937	1.849	1.976
	100	1.899	1.735	1.546	1.589	1.594	1.750
	200	1.742	1.535	1.562	1.523	1.453	1.570
Pb	10	2.194	2.100	2.060	2.069	1.822	1.966
	20	1.994	1.987	2.198	2.385	1.830	1.865
	50	1.954	1.834	2.593	3.042	1.837	1.834
	100	1.943	1.955	3.197	3.339	2.047	1.655
	200	1.992	1.859	4.184	4.443	3.118	1.723
	Zn	10	2.108	2.028	2.069	2.081	1.991
20		2.043	2.082	2.035	2.087	1.929	2.179
50		2.014	2.042	1.978	2.126	2.024	2.244
100		1.943	1.941	2.125	2.125	1.930	1.948
200		2.124	1.904	2.279	2.290	1.998	2.157

① 测 定 加 量 均 2 ng/mL。

表 7 混合内标对 Cu、Pb、Zn 基体干扰的消除

Table 7 Elimination of the interference from matrix elements of Cu, Pb, Zn on element determination with mixed internal standardization

基 体 浓 度 ρ_A (Cu, Pb, Zn) / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测 定 ρ_B (ng · mL ⁻¹)							
	⁴⁵ Sc	¹⁸⁵ Re	¹³⁹ La	⁷¹ Ga	¹¹⁵ In	²⁰³ Tl	¹⁸² W	⁹⁵ Mo
50	106.80%	102.80%	103.40%	2.01	2.00	2.35	2.08	2.06
100	111.50%	102.30%	105.70%	2.06	2.02	2.79	2.02	1.99
200	119.50%	99.10%	107.00%	1.95	1.97	4.55	2.06	1.97

3 标准物质分析

量 (Cu、Pb、Zn) 含量较高的、铅、矿标 (GBW 07235、GBW 07287、GBW 07163、GBW 07164), 按本方法测定 Ga、In、Tl、W、Mo, 结果见表 8。品 Cu、Pb、Zn 含量低干浓度, 方法的测定标合。

表 8 标准物质分析^①

Table 8 Analytical results of elements in National Standard Reference materials

元素	GBW 07235		GBW 07287		GBW 07163		GBW 07164					
	平均	RSD/%	平均	RSD/%	平均	RSD/%	平均	RSD/%				
Cu	0.2	-	0.028	-	1.05	-	2.8	-				
Pb	4.17	-	3.38	-	2.17	-	0.056	-				
Zn	0.062	-	6.2	-	4.26	-	-0.143	-				
Ga	16.4	16.7	1.80	34.5	34.6	1.10	25.4	26.0	1.35	-	-	
In	0.12	0.12	5.00	-	-	10.4	10.0	2.50	3.20	3.3	3.45	
Tl	0.46	0.43	4.88	0.33	0.33	1.82	1.01	1.10	2.73	-	-	
W	17.5	17.6	0.74	1.85	1.90	2.21	25.0	25.0	2.20	-	-	
Mo	1.73	1.60	3.50	0.64	0.66	3.03	23.9	24.0	7.71	131	137	3.74

① Cu、Pb、Zn 的量分%, Ga、In、Tl、W、Mo 的量分 $\mu\text{g/g}$

4 结语

股、铅、矿含量范围内 (20%), Zn 对 ICP-MS 测定 Ga、In、Tl、W、Mo 没干。

高浓度 Cu (大 50 $\mu\text{g/mL}$) 对 ICP-MS 测定 Ga、In、Tl、W、Mo 的测定号, 采 Sc、Re、La 混合内标, 可除干。

高浓度 Pb (大 20 $\mu\text{g/mL}$) 对 ICP-MS 测定 Tl 干, ²⁰³Tl、²⁰⁵Tl 邻近的 ²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb 的

强峰峰对 Tl 的测定产叠加干。²⁰⁶Pb 的对丰度高 ²⁰⁴Pb (对丰度分别 23.60% 和 1.48%) ²⁰⁵Tl 到高浓度 Pb 的大 ²⁰³Tl。

²⁰³Tl 测定 Tl 的量, 可耐 Pb 的干浓度高到 50 $\mu\text{g/mL}$ 。对 Pb 的量分大 5% 的铅/矿测定 Tl 的干, 可采减量或

法进, y (测定 的倍率) Pb 的量分 x 的关 $y = 5.5475x + 1.0476$ 。

高浓度 Pb (大 100 $\mu\text{g/mL}$) 对 W 的测定干, 对 Mo 的测定负干。采 Sc、Re、La 混合内标, 可除干。

加料量 (或接近) 的干标 (干基匹配的方法) 可除干, 但此方法的测定 Cu、Pb 的含量。

5 参考文献

- [1] 矿分编, 矿分 (第分册) [M]. 3 版, 北京: 地出版, 1991: 409, 422, 434.
- [2] GB/T 14353. 9, 10, 13- 1993, 矿、铅矿和矿化分方法 [S].
- [3] 黄冬根, 廖一军, 东, ICP-MS 法测定精矿 [J]. 金分, 2005, 25(2): 42-46.
- [4] 姜梅, 刘朝东, 庆华, 电感合等离谱法测定精矿的磷铅钙 [J]. 代测量管理, 2007, 15(1): 30-33.
- [5] 道国, 潘建, 刘鸿, 纯品 IC-MS 测定方法究 [J]. 国, 2009, 24(1): 43-46.
- [6] 聂度, 华林, Y(OH)₃ 共沉淀分离电感合等离谱法测定精矿 10 [J]. 金分, 2006, 26(3): 40-43.
- [7] 华林, 莉, 李爱, 李立波, 精矿 谱分的究 [J]. 金矿, 2005(9): 48-50.
- [8] 范凡, 宏利, 俊, 曹萍, 一等离谱法测定地品 [J]. 矿测, 2009, 28(4): 333-336.
- [9] 勤, 刘键玲, 电感合等离谱法接测定地化品 [J]. 矿测, 2003, 22(1): 21-27.
- [10] 李曼, 李东雷, 刘林立, ICP-MS 测定 沉积和 的 W、Mo 等金 [J]. 谱报, 2006, 27(2): 99-109.
- [11] , 姜梅, 勤, 东, 刘林, 李, 电感合等离谱法测定地品多 [J]. 分, 2005, 24(8): 58-61.
- [12] 李国平, 光方, 董海, 电感合等离谱法测定地品 铬 [J]. 矿测, 2010, 29(6): 255-258.
- [13] 贾 K E, 格雷 A L, 霍克 R S. 电感合等离谱册 [M]. 明, 李冰, . 北京: 能出版, 1997: 101.
- [14] 家, 江宝林, 地化勘查品分方法 [M]. 北京: 地出版, 2004: 252.
- [15] Hu J Y, Wang H Z. Determination of trace elements in super alloy by ICP-MS [J]. Mikrochimica Acta, 2001, 137(3-4): 149-155.
- [16] 胡净, 海, ICP-MS 测定合金痕量 [J]. 金分, 2004, 24(6): 1-5.