

陈菲菲,冉敬,徐国栋,等. 碳酸盐岩样品中镍和钪的电感耦合等离子体质谱分析与干扰校正方法[J]. 岩矿测试,2021,40(2): 187 - 195.

CHEN Fei-fei, RAN Jing, XU Guo-dong, et al. Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometric Analysis of Nickel and Scandium in Carbonate Rock Samples and Interference Correction Methods[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(2):187 - 195.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202005310079】

碳酸盐岩样品中镍和钪的电感耦合等离子体质谱分析与干扰校正方法

陈菲菲,冉敬,徐国栋*,程江,陈瑜

(中国地质调查局成都地质调查中心,四川成都610081)

摘要:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)已在碳酸盐岩微量元素测试中得到了广泛应用。然而,采用ICP-MS分析碳酸盐岩中含量较低的Ni(1.6~50.5 $\mu\text{g/g}$)和Sc(0.3~6 $\mu\text{g/g}$)时,信号值会受到高含量CaO(可高达56%)和MgO(可高达21%)的显著干扰,使测试值远高于真实值,从而无法获得准确的待测元素含量。为解决这一问题,本文通过实验探寻测试中的主要干扰因素,再据此确定相应的校正方法。首先,利用Ca和Mg的单标系列对碳酸盐岩ICP-MS测试中的高含量Ca、Mg对Ni、Sc的干扰分别进行研究,发现高含量Mg对Ni和Sc的测试存在基体效应的非质谱干扰;而高含量Ca则形成氧化物、氢氧化物及多原子离子对Ni和Sc形成质谱干扰,并且这一干扰程度与溶液中Ca含量呈良好的线性关系。然后,进一步选择碳酸盐岩国家一级标准物质作为校正载体以消除Mg的基体效应,同时根据样品溶液中CaO含量与Ni、Sc受干扰程度呈现的良好线性关系,提出了扣除拟合干扰的校正方法。相对于前人仅利用单标对实际样品进行干扰校正而言,本方法采用国家一级标准物质作为校正载体,克服了基体效应的干扰。并经GBW07108等五个碳酸盐岩国家一级标准物质验证,测定值与认定值相符,相对标准偏差(RSD, $n=10$)小于5.5%。将未知碳酸盐岩样品的校正结果与电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)及X射线荧光光谱法(XRF)测试结果进行对比,相对偏差均小于15%。该校正方法简单易行,测定结果准确可靠。

关键词:碳酸盐岩;镍;钪;电感耦合等离子体质谱法;干扰校正

要点:

- (1) ICP-MS测试碳酸盐岩中的Ni和Sc时,存在Mg的非质谱干扰和Ca的质谱干扰。
- (2) 碳酸盐岩中Ni和Sc的受干扰程度与CaO含量呈现良好线性关系,据此提出干扰校正方法。
- (3) 实现ICP-MS准确测试碳酸盐岩中的Ni和Sc。

中图分类号: P588.245; O657.63 **文献标识码:** A

碳酸盐岩是重要的储油层,常与铁矿、锰矿、磷矿、石膏、钾盐等固体矿产共生,也是铜、铅、锌、铋、钒等金属层控矿床的储层,同时碳酸盐岩本身也是一种很有价值的矿产,广泛应用于建筑、化工、冶金等方面。因此,碳酸盐岩一直以来都是十分重要的

地质研究介质^[1-3]。其中微量元素Ni和Sc的含量更是在古环境、地球化学以及成矿过程研究的应用中有着十分重要的指示意义。如Ni/Cr对Ti的判别图被用于碳酸盐岩环境中岩浆磁铁矿和热液磁铁矿的鉴别^[4];Zn-Ni-Co图解结合U-Th图解,能

收稿日期:2020-05-31;修回日期:2020-09-09;接受日期:2020-11-11

基金项目:中国地质调查局地质调查项目“重要非金属矿物谱学特征与定量分析方法研究”(201111028-03)

第一作者:陈菲菲,硕士,工程师,主要从事分析化学及地球化学研究。E-mail: cffair2008@163.com。

通信作者:徐国栋,高级工程师,主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: xgd1230@163.com。

反映碳酸盐岩早期沉积特征^[5]; La - Th - Sc 和 Th - Sc - Zr/10 图解可指示碳酸盐岩的沉积环境^[6]; 斜辉石和角闪石类矿物中 Ni、Sc 等微量元素特征对与侵入性碳酸盐岩有关的稀有金属矿床成因研究也有重要意义^[7]。

目前电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)由于具有灵敏度高、检出限低、测试线性范围宽、同时检测的元素种类多等优势,在很多地质实验室得到广泛应用^[8-10],也应用于碳酸盐岩样品的测试^[11-14]。但碳酸盐岩的测试溶液中总固体溶解量太高,影响到多个元素的测试结果,其中 Ni 和 Sc 受到的影响尤为明显。其中,碳酸盐岩样品中主量元素可通过基体效应对待测元素产生非质谱干扰^[15],等离子体气体元素和样品中主量元素通过形成氧化物、氢氧化物、多原子离子等对待测元素形成质谱干扰。如:等离子体中⁴⁰Ar¹⁸O对⁵⁸Ni的干扰,样品溶液中⁴⁴CaH对⁴⁵Sc的干扰,⁵⁸Fe对⁵⁸Ni的干扰,⁴²Ca¹⁶O对⁵⁸Ni的干扰,⁴⁴Ca¹⁶O对⁶⁰Ni的干扰,⁴⁴Ca¹⁶OH对⁶¹Ni的干扰,⁴⁶Ca¹⁶O对⁶²Ni的干扰^[16]等。质谱干扰可以通过调整等离子体参数、选择受干扰程度较小的同位素以及碰撞池模式等方法进行改善。然而,这些方法都有各自的局限性。首先,调整等离子体参数可能降低难电离元素的灵敏度或增加其他元素氧化物基体效应;其次,有的元素即便有多个同位素,也难以选到无干扰的同位素。

研究者们对碳酸盐岩中元素测试受干扰的问题作了研究。Klaus等^[17]列举了LA-ICP-MS测试洞穴沉积物微量和稀土元素过程中受干扰的元素,并通过优选无干扰同位素、匹配的标准物质、激光条件及操作参数的方法使测试结果得到改善。这些方

法对 Ca、Mg 含量固定的洞穴碳酸盐岩有很好的借鉴意义,而对 Ca、Mg 含量各不相同的其他类型碳酸盐岩收效甚微。门倩妮等^[18]和赵志飞等^[19]通过配制 Ca 单标进行测试,计算出碳酸盐岩中 Ca 对 Ni 的干扰系数 γ ,从而对样品进行校正。该方法校正后的数据有明显改善,但未考虑到实际样品中基体效应的干扰可能导致的校正误差。本文尝试分别利用 Ca、Mg 单标系列的测试结果来确定 Ca、Mg 对 Ni、Sc 的干扰水平^[18-19],在此基础上以碳酸盐岩国家一级标准物质作为校正载体参与测试,以消除基体效应。以碳酸盐岩国家一级标准物质中 Ni、Sc 的测得值与认定值之差作为其受干扰程度,与 Ca、Mg 含量拟合出相应校正方程。将其他碳酸盐岩国家一级标准物质的 Ni、Sc 校正数据与相应认定值作对比,未知碳酸盐岩样品的 Ni、Sc 校正数据分别与 ICP-OES 及 XRF 所测得 Ni、Sc 含量数据作对比,以验证校正方法的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Thermo iCAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 ThermoFisher 公司);Thermo iCAP 6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国 ThermoFisher 公司);Panalytical Axios 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)。各仪器基体工作条件列于表 1。测试相对标准误差(RSD)均小于 10% ($n=10$)。

1.2 标准溶液和主要试剂

Ni 国家标准样品溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);Sc 国家标准样品溶液(国家有色

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of the instruments

ICP-MS		ICP-OES		XRF		
参数	工作条件	参数	工作条件	参数	工作条件	
					Ni	Sc
射频功率	1550W	射频功率	1150W	分析线	K α	K α
等离子体气流速	15L/min	驱气气流速	一般	探测器	Duplex	Flow
载气流速	1.2L/min	辅助气流速	0.5L/min	检测晶体	LiF 200	LiF 200
辅助气流速	0.82L/min	雾化气压力	0.22MPa	管压	60kV	40kV
雾化气流速	1.055L/min	泵速	50r/min	管流	60mA	90mA
循环水	5L/min	积分时间	20s	PHD	18-63	32-68
泵速	40r/min					
检测方式	跳峰					

金属及电子材料分析测试中心);Ca 国家标准样品标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);Mg 国家标准样品标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

硝酸(BV-Ⅲ,北京化学试剂研究所有限责任公司),氢氟酸(MOS,北京化学试剂研究所),高氯酸(MOS,天津市科密欧化学试剂有限公司),用于溶解样品。

实验用水为二次去离子水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 样品及前处理方法

1.3.1 ICP-OES 及 ICP-MS 分析

实验中涉及的所有标准物质和样品岩性均为碳酸盐岩。

准确称取已在 105°C 烘干2h的碳酸盐岩国家一级标准物质(武汉综合岩矿测试中心研制)GBW07108、GBW07127、GBW07128、GBW07129、GBW07130、GBW07131、GBW07132、GBW07133、GBW07134、GBW07135、GBW07136各0.1000g于聚四氟乙烯坩埚中,分别加入3mL硝酸、3mL氢氟酸及1mL高氯酸,盖上坩埚盖,拧紧,于电热板上加热至 130°C 恒温溶解5h。待自然冷却后取下坩埚盖,将电热板温度升至 130°C 。当样品冒白烟时,将温度调高至 180°C 继续溶解,直至白烟冒尽,将样品取下,稍微冷却。加入2mL硝酸提取反应物^[20],定容至10mL比色管中,取其中2mL稀释10倍。将原液和稀释溶液分别用ICP-OES法和ICP-MS法进行测定。未知碳酸盐岩样品以同样方法进行前处理。

1.3.2 XRF 分析

将已在 105°C 烘干2h的样品倒入塑料环(外径40mm,内径35mm,高5mm)内拨平压实,在35吨压力下压制成片样,置于干燥器中待用。

1.4 同位素的选择

为补偿可能的仪器漂移及基体效应,ICP-MS测试中以 $5\mu\text{g/L}$ Rh溶液作为内标^[21-22]。Ni的标准系列为:0、5、40和 $120\mu\text{g/L}$,Sc的标准系列为:0、0.5、2和 $10\mu\text{g/L}$ 。标准曲线回归系数均大于0.999。每个样品测定3次,结果取平均值。

用ICP-MS测定碳酸盐岩样品溶液时,Ca会以多种短暂存在的多原子离子形式对Ni和Sc的各个同位素测定形成干扰。Ni的同位素有 ^{58}Ni 、 ^{60}Ni 、 ^{61}Ni 、 ^{62}Ni 和 ^{64}Ni ,其中, ^{58}Ni 容易受到 $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 的

干扰; ^{60}Ni 易受到 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 的干扰; ^{61}Ni 易受到 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{OH}$ 的干扰, ^{62}Ni 易受到 $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 的干扰^[16]。在这五个同位素中, ^{58}Ni 具有最高的丰度值67.76%,相应也有最高的灵敏性,但除了Ca的干扰外,其还受到 $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$ 和 ^{58}Fe 的干扰,而Ar气是载气,Fe是岩石中的常量元素,两者的干扰均难以排除。丰度次之的 ^{60}Ni (26.16%)是测试硅酸盐岩样品时的优选同位素,其在高Ca溶液的测试中仅受到 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 的干扰。因此,测试选用 ^{60}Ni 同位素。Sc没有同位素,故选用唯一的核素 ^{45}Sc 。

2 结果与讨论

2.1 单标干扰实验

碳酸盐岩中CaO和MgO的含量范围分别为30%~56%和0.24%~21%,实验中模拟了相应含量范围的Ca和Mg单标系列进行ICP-MS测定,以探寻溶液中主要的干扰来源^[23]。

实验结果显示:高浓度Ca的存在对Ni和Sc的信号都有明显的贡献,Ni、Sc所受干扰程度 ΔNi (Ni的测试值与认定值差值)及 ΔSc (Sc的测试值与认定值差值)均与CaO含量呈现很好的线性关系($R^2 > 0.999$,图1)。这与门倩妮等^[18]和赵志飞等^[19]利用 ΔNi 与Ca含量比值计算出的干扰系数为一常数的操作方式殊途同归。由图1可见, ^{60}Ni 和 ^{45}Sc 分别由于受到 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 和CaH信号的叠加,其测试值高于真实值,所受干扰程度也随溶液中Ca含量增加而增加,且 ΔNi 随CaO含量变化的线性斜率明显大于 ΔSc ,说明Ni所受干扰相较Sc更为突出。然而在Mg的标准系列中,Mg的存在对Ni和Sc信号值受干扰程度虽然都有一定贡献,使其测试值偏离认定值,但溶液中Mg含量变化与 ΔNi 和 ΔSc 均不存在明显相关性。前人研究证明高浓度的基体元素可能增强或抑制被分析的离子流^[24],故Mg对Ni和Sc的干扰为基体效应,可通过基体匹配法解决^[25-26]。

2.2 国家一级标准物质干扰实验

由上述实验可知,高含量Mg由于基体效应产生干扰。因此,本文选择对碳酸盐岩国家一级标准物质进行测试,以匹配样品碳酸盐岩的基体,达到消除基体效应干扰的目的,从而探索溶液中高含量Ca干扰的校正方法。

采用相同仪器条件对碳酸盐岩国家一级标准物质进行测试的结果表明:Ni和Sc的测试值均远远

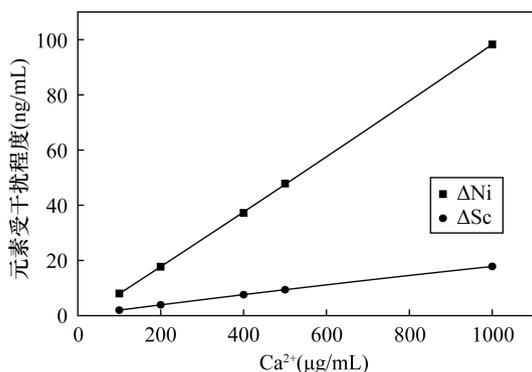


图1 单标溶液中 Ca 对 Ni 和 Sc 的干扰程度

Fig. 1 Diagram of interference degree of Ca on Ni and Sc in single element standard solutions

高于真实值(图2)。碳酸盐岩中 Ni 含量范围为 1.6 ~ 50.5 μg/g, ΔNi 范围为 17.6 ~ 36.7 μg/g; Sc 含量范围为 0.3 ~ 6 μg/g, ΔSc 范围为 3.81 ~ 7.27 μg/g (图3), 除个别 Ni 含量大于 20 μg/g 和 Sc 含量大于 4 μg/g 的样品外, 干扰均大于 100%。故干扰校正极为必要。

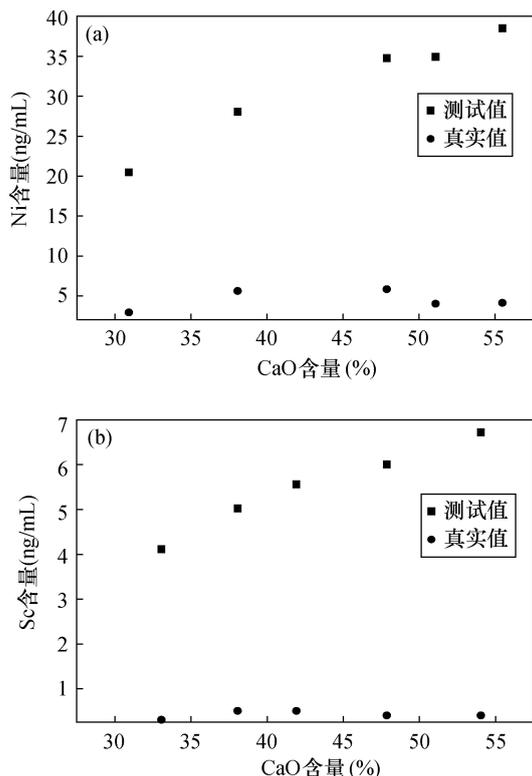


图2 国家一级标准物质中 Ni 和 Sc 的测试值与真实值对比图

Fig. 2 Comparison of Ni and Sc test values and real values in first class standard materials

由图3可见, 国家一级标准物质中 CaO 含量对 Ni 和 Sc 的受干扰程度依然分别呈现良好的线性关系 ($R^2 > 0.99$), 且变化趋势也同单标测试结果类似: ΔNi 和 ΔSc 随溶液中 CaO 含量增加而增加, 且相对 Sc 而言, Ni 受到的干扰程度随着 CaO 含量增加表现得更为显著。拟合的干扰公式如图3所示。

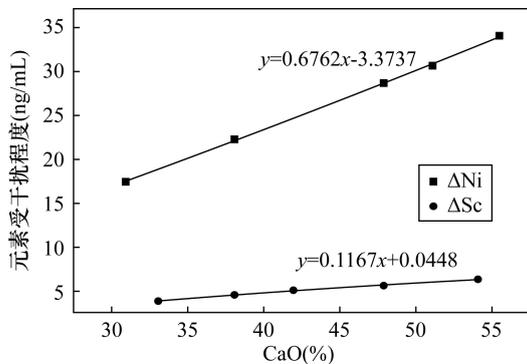


图3 国家一级标准物质中 CaO 对 Ni 和 Sc 的干扰程度

Fig. 3 Interference degree of CaO on Ni and Sc in first class standard materials

2.3 干扰校正方法及校正效果分析

对于岩石样品中的元素干扰, 通常采取优化仪器参数^[17], 选择无干扰同位素^[27-28]、基体匹配^[17,29-30]、稀释法^[31]以及分离基体^[32-33]等方法。但对于碳酸盐岩样品, 这些方法或者无法解决高含量 Ca 的氧化物、氢氧化物及多原子离子的干扰, 或者实验流程复杂且耗时。门倩妮等^[18]和赵志飞等^[19]通过测定所配制不同含量的 Ca 溶液, 计算出 Ca 对 Ni 测定的干扰系数 γ ($\gamma = \Delta Ni / Ca$), 从而对未知样品进行干扰校正。虽然本实验测定结果表明, 单标中 Ca 含量与 ΔNi 及 ΔSc 均呈现很好的线性关系(图1), 但作者尝试扣除单标测试数据拟合的干扰含量来校正碳酸盐岩国家一级标准物质中 Ni 和 Sc 的数据, 测定结果并不理想(表2)。由表2可见, 用单标作为校正载体, 所有碳酸盐岩国家一级标准物质的校正值与认定值的相对误差均在允许限以外, 部分相对误差甚至大于 100%, 不符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.1—2006)要求。究其原因, 可能与样品溶液中高含量 Mg 的基体干扰有关。Mg 作为碳酸盐岩中的主量元素, 其基体效应显然不能忽视^[15]。

据此, 在上述碳酸盐岩国家一级标准物质干扰实验中, 选取 GBW07127、GBW07129 及 GBW07130 等多

个碳酸盐岩的国家一级标准物质作为校正载体,消除 Mg 的基体效应。测试结果表明,CaO 含量与 ΔNi 及 ΔSc 分别呈现很好的线性关系,故将其 CaO 含量与 ΔNi 及 ΔSc 线性拟合的干扰方程(如图 3)用于 GBW07108、GBW07128 及 GBW07132 等多个国家一级标准物质中 Ni 和 Sc 的干扰扣除。校对方程如下:

$$n_{x_{corr}} = n_{x_{test}} - n_{x_{int}} \quad (1)$$

$$n_{x_{int}} = a_x \times n_{CaO} + b_x \quad (2)$$

式中: $n_{x_{corr}}$ 为校正值; $n_{x_{test}}$ 为测试值; $n_{x_{int}}$ 为拟合干扰值; n_{CaO} 为溶液中 CaO 含量; a_x 和 b_x 分别为 CaO 对待测元素的干扰系数,由拟合的干扰公式给出, x 为待测元素 Ni 和 Sc。

由表 2 可见,用碳酸盐岩国家一级标准物质作为校正载体,所有校正值与认定值的相对误差均在允许限范围内,符合 DZ/T 0130.1—2006 的要求。表明该方法适用于碳酸盐岩国家一级标准物质的校正。

与此同时,将校正方程用于未知碳酸盐岩样品中 Ni、Sc 的干扰校正,得到的结果与 ICP-OES 法及 XRF 法的测定结果对比见表 3。Ni 和 Sc 的校正

数据与不同仪器所测数据有很好的平行性,与所有对比数据的相对偏差均在允许限范围内,符合 DZ/T 0130.1—2006 的要求。其中 Ni 的校正数据与 ICP-OES 测试数据的相对偏差均小于 15%,与 XRF 测试数据的相对偏差均小于 13.3%;由于样品中 Sc 含量多小于 $5 \mu\text{g/g}$,XRF 法难以准确测得,故仅用 ICP-OES 数据与校正数据作对比,两者相对误差小于 13.5%。由此可见,该校正方法同样适用于未知碳酸盐岩样品的测定。

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 GBW07133 计算其相对标准偏差(RSD),结果见表 4。经干扰校正后,ICP-MS 测定的 Ni 和 Sc 数据重现性良好,RSD 小于 5.5%,这也为干扰校正的准确度提供了先决条件。

由上述实验及分析可见,由 Ca 的单标系列测定所得结果虽然可以获得拟合优度很高的线性,但其拟合方程并不适用于实际样品的干扰校正,而根据碳酸盐岩国家一级标准物质测定拟合出的方程更适用于未知碳酸盐岩样品的干扰校正。究其原因,前者未

表 2 方法准确度对比

Table 2 Comparison of accuracy of the method

校正载体	校正元素	GBW07108				GBW07128				GBW07132				GBW07133				GBW07136			
		认定值 ($\mu\text{g/g}$)	校正值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	允许限 (%)	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	校正值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	允许限 (%)	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	校正值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	允许限 (%)	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	校正值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	允许限 (%)	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	校正值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	允许限 (%)
单标	Ni	17.8	14.3	19.8	17	4.3	2.95	31.3	21	6.6	2.04	69.1	20	4.8	1.94	59.7	21	1.6	-0.36	122	25
	Sc	6	7.36	22.7	21	0.5	-0.13	127	30	1.1	0.75	31.6	27	1.9	0.72	62.1	25	0.3	-0.47	257	30
国标	Ni	17.8	16.8	5.6	17	4.3	5.16	20.0	21	6.6	5.82	11.8	20	4.8	5.13	6.9	21	1.6	1.83	14.4	25
	Sc	6	7.21	20.2	21	0.5	0.56	12.0	30	1.1	1.23	11.8	27	1.9	1.82	4.2	25	0.3	0.22	26.7	30

注:相对误差 = $(|X_{校正值} - X_{认定值}| / X_{认定值}) \times 100\%$; 其中 $X_{校正值}$ 为校正值, $X_{认定值}$ 为认定值; 允许限 = $\frac{1}{\sqrt{2}} C \times (14.37 X_0^{-0.1263} - 7.659)$, 其中 $C = 1$, X_0 为认定值。

表 3 未知碳酸盐岩样品校正结果

Table 3 Calibration results of unknown carbonate samples

样品编号	CaO 含量 (%)	MgO 含量 (%)	Ni 含量 ($\mu\text{g/g}$)								Sc 含量 ($\mu\text{g/g}$)							
			ICP-MS		ICP-OES		相对偏差		允许限		ICP-MS		ICP-OES		相对偏差		允许限	
			校正值	测定值	校正值	测定值	(%)	(%)	(%)	(%)	校正值	测定值	校正值	测定值	(%)	(%)	(%)	(%)
S1	32.4	21.5	3.14	4.25	15.0	30	3.14	4.10	13.3	30	0.64	0.84	13.5	30				
S2	31.6	21.6	4.50	4.83	3.54	30	4.50	5.00	5.26	30	0.74	0.85	6.92	30				
S3	29.3	20.2	9.09	9.65	2.99	27	9.09	10.4	6.72	27	2.56	2.53	0.59	30				
S4	29.3	18.3	9.92	9.47	2.32	27	9.92	12.8	12.7	26	3.69	3.10	8.69	30				
S5	25.9	21.1	17.34	17.71	1.06	24	17.34	15.6	5.28	25	6.22	4.74	13.5	29				

注:相对偏差 = $(|X_{校正值} - \bar{X}| / \bar{X}) \times 100\%$; 其中 $X_{校正值}$ 为校正值, \bar{X} 为平均值; 允许限 = $C \times (14.37 \bar{X}^{-0.1263} - 7.659)$, 其中 $C = 1$, \bar{X} 为平均值。

考虑溶液中 Mg 的基体效应,后者利用碳酸盐岩国家一级标准物质进行基体匹配,从而克服了校正载体与待校正样品间的基体差异带来的校正误差。

根据对碳酸盐岩国家一级标准物质及未知碳酸盐岩样品进行的实验结果得出,在 Ni 和 Sc 的校正中,该方法普遍适用于 CaO 含量为 30% ~ 56% 的碳酸盐岩样品的测试。此外,采用该方法进行校正时,应同时对碳酸盐岩国家一级标准物质以及未知样品进行前处理,并在同一仪器条件下进行测试和校正,避免因前处理和上机测试过程中的微小差别而引入系统误差。同时,由于每次测试时仪器状态均不相同,拟合的线性方程也不尽相同,故应根据同一次测试的碳酸盐岩国家一级标准物质拟合方程进行样品干扰扣除校正。

表4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

元素	GBW07133 分次测定结果					平均值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
	($\mu\text{g/g}$)						
Ni	5.38	5.04	4.81	5.13	4.79	4.99	4.3
	4.75	5.01	5.23	4.95	4.76		
Sc	1.82	1.9	1.72	1.82	1.69	1.83	5.4
	1.93	1.95	1.7	1.88	1.92		

3 结论

应用 ICP-MS 测试碳酸盐岩样品中的 Ni 和 Sc 时,非质谱干扰和质谱干扰普遍存在。本文在前人研究基础上,提出在基体匹配的基础上扣除拟合干扰的校正方法。该方法具有以下特点:①以碳酸盐岩国家一级标准物质作为校正载体,可以消除基体效应的影响;②选择测试中受干扰因素单一的 ^{60}Ni 和 ^{45}Sc 作为分析同位素;③对碳酸盐岩国家一级标准物质的测试数据拟合出相应的干扰方程,用于扣除 $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 对 Ni 的干扰及 $^{44}\text{Ca}^1\text{H}$ 对 Sc 的干扰。将该方法分别用于其他碳酸盐岩国家一级标准物质和未知碳酸盐岩样品的干扰校正,均得到满意效果。

该干扰校正方法有效解决了 ICP-MS 测试碳酸盐岩 Ni 和 Sc 过程中的非质谱干扰和质谱干扰问题。然而,在碳酸盐岩的 ICP-MS 测试中还存在其他易受干扰元素,如 Cr 和 Pb^[34-35]等,并不完全适合本文提出的干扰校正方法。除了溶液中 Ca 和 Mg 的影响外,可能还有其他干扰来源。因此,这些元素受干扰的机制和解决方案还有待进一步研究。

4 参考文献

- [1] 颜佳新,孟琦,王夏,等. 碳酸盐工厂与浅水碳酸盐岩台地:研究进展与展望[J]. 古地学报,2019,21(2):232-253.
Yan J X, Meng Q, Wang X, et al. Carbonate factory and carbonate platform: Progress and prospects[J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2019, 21(2): 232-253.
- [2] Thomas A L, Daniel P S. The role of authigenic carbonate in Neoproterozoic carbon isotope excursions[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 549(116534): 1-10.
- [3] Arthur L G, Roger H M, Artur C B N, et al. Mineralogy and geochemistry of the Morro dos Seis Lagos siderite carbonatite, Amazonas, Brazil[J]. Lithos, 2020, 360-361(105433): 1-20.
- [4] Chen W, Ying Y C, Bai T, et al. *In situ* major and trace element analysis of magnetite from carbonatite-related complexes: Implications for petrogenesis and ore genesis[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 107: 30-40.
- [5] 李向东,何幼斌. 宁夏香山群徐家圈组顶部石灰岩地球化学特征及其时代意义[J]. 地球化学, 2019, 48(4): 325-341.
Li X D, He Y B. Geochemical characteristics and their epochal significance of limestones at the top of Xujiajuan Formation, Xiangshan Group in the Ningxia autonomous region, China[J]. Geochimica, 2019, 48(4): 325-341.
- [6] 陈松,傅学海,桂和荣,等. 皖北新元古界望山组灰岩微量元素地球化学特征[J]. 古地学报, 2012, 14(6): 813-820.
Chen S, Fu X H, Gui H R, et al. Geochemical characteristics of trace elements in limestone of the Neoproterozoic Wangshan Formation in northern Anhui Province[J]. Journal of Palaeogeography, 2012, 14(6): 813-820.
- [7] Ekaterina P R, Anton R C, Laura P, et al. Trace element composition and zoning in clinopyroxene- and amphibole-group minerals: Implications for element partitioning and evolution of carbonatites[J]. Lithos, 2012, 128-131: 27-45.
- [8] 王娜,徐铁民,魏双,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 68-76.
Wang N, Xu T M, Wei S, et al. Determination of rare earth elements in ultra-fine rock and soil samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Rock and

- Mineral Analysis, 2020, 39(1): 68-76.
- [9] Zhu Y B, Jhanis J G, 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.
- [10] Zhao X Y, Zhong H, Mao W, et al. Molybdenite Re - Os dating and LA - ICP - MS trace element study of sulfide minerals from the Zijinshan high - sulfidation epithermal Cu - Au deposit, Fujian Province, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 118(103363): 1-17.
- [11] Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, et al. *In situ* calcium isotopic ratio determination in calcium carbonate materials and calcium phosphate materials using laser ablation - multiple collector - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 2019, 522: 16-25.
- [12] Robert B, Martin J W, Lorenzo M, et al. Atmospheric S and lithospheric Pb in sulphides from the 2.06Ga Phalaborwa phosphorite - carbonatite Complex, South Africa [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 530(115939): 1-14.
- [13] Corinne K, Antonio S, Wei C, et al. Boron isotopic investigation of the Bayan Obo carbonatite complex: Insights into the source of mantle carbon and hydrothermal alteration [J]. *Chemical Geology*, 2020, 557(119859): 1-18.
- [14] Daniel W, Max W S, Hannes B M. Mineral resorption triggers explosive mixed silicate - carbonatite eruptions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 510: 219-230.
- [15] Loula M, Kaňa A, Mestek O. Non - spectral inter - ferences in single - particle ICP - MS analysis: An underestimated phenomenon [J]. *Talanta*, 2019, 202: 565-571.
- [16] 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: 85-106.
- Li B, Yang H X. Principle and application of inductively coupled plasma - mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 85-106.
- [17] Klaus P J, Denis S, Brigitte S, et al. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA - ICP - MS [J]. *Chemical Geology*, 2012, 318-319: 31-44.
- [18] 门倩妮, 刘玲, 温良, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定碳酸盐岩中 30 种痕量元素及干扰校正研究 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 420-423.
- Men Q N, Liu L, Wen L, et al. Determination of thirty trace elements in carbonate rocks by inductively coupled plasma - mass spectrometry and interference correction [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4): 420-423.
- [19] 赵志飞, 李丹, 李策, 等. 高钙碳酸盐地质样品中铜镍的测定 [J]. *岩矿测试*, 2010, 29(2): 187-189.
- Zhao Z F, Li D, Li C, et al. Determination of copper and nickel in high - calcium carbonate geological samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(2): 187-189.
- [20] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析 (第四版第二分册) [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 105-114.
- The editorial committee of *Rock and Mineral Analysis*. *Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. II)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 105-114.
- [21] 胡圣虹, 李清澜, 林守麟, 等. 电感耦合等离子体质谱法直接测定碳酸盐岩中超痕量稀土元素 [J]. *岩矿测试*, 2000, 19(4): 249-253.
- Hu S H, Li Q L, Lin S L, et al. Determination of ultra - trace rare earth elements in carbonate by ICP - MS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(4): 249-253.
- [22] 田梅, 韩小元, 王江, 等. ICP - MS 测量环境样品中钍的非质谱干扰内标校正研究 [J]. *分析试验室*, 2012, 31(8): 116-120.
- Tian M, Han X Y, Wang J, et al. Study on correction of matrix effect with different internal standards during measurement of uranium by ICP - MS [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2012, 31(8): 116-120.
- [23] 罗策, 雷小燕, 黄永红, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定锆及锆合金中镉含量的质谱干扰分析 [J]. *分析科学学报*, 2016, 32(4): 515-519.
- Luo C, Lei X Y, Huang Y H, et al. Mass spectrum interference analysis for inductively coupled plasma mass spectrometry determination of cadmium in zirconium and zirconium alloys [J]. *Journal of Analytical Science*, 2016, 32(4): 515-519.
- [24] Amy L R, Gary M H. Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: Applications and instrumentation [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2004, 59: 135-146.
- [25] Busweiler Y, Giuliani A, Greig A, et al. Trace element analysis of high - Mg olivine by LA - ICP - MS - Characterization of natural olivine standards for matrix - matched calibration and application to mantle peridotites

- [J]. *Chemical Geology*, 2019, 524: 136 – 157.
- [26] Zhang W. Direct lead isotope analysis in Hg – rich sulfides by LA – MC – ICP – MS with a gas exchange device and matrix – matched calibration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 948: 9 – 18.
- [27] Hu Y, Chen X Y, Xu Y K, et al. High – precision analysis of potassium isotopes by HR – MC – ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 100 – 108.
- [28] Doucelance R, Bruand E, Matte S, et al. *In – situ* determination of Nd isotope ratios in apatite by LA – MC – ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 2020, 550: 1 – 21.
- [29] Qiao L, Wu Z W, Li Y, et al. A novel calibration strategy for the analysis of airborne particulate matter by direct solid sampling ETV – ICP – MS [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 1 – 17.
- [30] Peter T S, Chen T Y, Laura F R, et al. Rapid uranium – series age screening of carbonates by laser ablation mass spectrometry [J]. *Quaternary Geochronology*, 2016, 31: 28 – 39.
- [31] Ramon A, Francisco B, Otmar G, et al. Quantification and size characterisation of silver nanoparticles in environmental aqueous samples and consumer products by single particle – ICPMS [J]. *Talanta*, 2017, 175: 200 – 208.
- [32] Zellmer G F, Kimura J I, Chang Q, et al. Rapid determination of initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and estimation of the Rb – Sr age of plutonic rocks by LA – ICPMS of variably altered feldspars: An example from the 1.4 Ga Great Abitibi Dyke, Ontario, Canada [J]. *Lithos*, 2018, 314 – 315: 52 – 58.
- [33] Christopher J M L, Graham P, Pedro W, et al. Element and isotopic signature of re – fertilized mantle peridotite as determined by nanopowder and olivine LA – ICPMS analyses [J]. *Chemical Geology*, 2020, 635: 1 – 17.
- [34] 戴洁. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定珊瑚中铅的同位素组成研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2010.
- Dai J. Research on measurement of lead isotopes in corals with HR – ICP – MS [D]. Shanghai: East China Normal University, 2010.
- [35] Lebrato M, McClintock J B, Amsler M O, et al. From the Arctic to the Antarctic: The major, minor, and trace elemental composition of echinoderm skeletons [J]. *Ecology*, 2013, 94(6): 1434.

Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometric Analysis of Nickel and Scandium in Carbonate Rock Samples and Interference Correction Methods

CHEN Fei – fei, RAN Jing, XU Guo – dong*, CHENG Jiang, CHEN Yu

(Chengdu Center of Geological Survey, China Geological Survey, Chengdu 610081, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Non – mass spectrum interference of Mg and mass spectrum interference of Ca on Ni and Sc existed during the measurement of carbonate rocks by ICP – MS.
- (2) Interference correct method was based on a good linear relationship between the interference degree of Ni and Sc and the content of CaO in carbonate rock.
- (3) Nickel and Sc in carbonate rocks were accurately measured by ICP – MS.

ABSTRACT

BACKGROUND: Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) has been widely used in the determination of trace elements in carbonate rocks. Due to the low Ni (1.6 – 50.5 $\mu\text{g/g}$) and Sc (0.3 – 6 $\mu\text{g/g}$) in carbonate rocks, the signal values are obviously interfered by high CaO (up to 56%) and MgO (up to 21%) during ICP – MS determination, resulting in the test value much higher than the true value.

OBJECTIVES: To solve the problem of non – mass spectrum interference and mass spectrum interference of Ni and Sc during ICP – MS analysis of carbonate rocks and use appropriate correction method.

METHODS: The single standard series of Ca and Mg and national first – level reference materials of carbonate rocks were used to study the interference of high content of Ca and Mg on Ni and Sc in the carbonate during ICP – MS analysis. Testing of the single standard series was aim to explore ways of interference on Ni and Sc by high content of Ca and Mg in solution. The national first – level reference material of carbonate rock was further selected as the calibration carrier to eliminate the matrix effect of Mg. At the same time, according to the good linear relationship between the content of CaO in the sample solution and the interference degree of Ni and Sc, the interference equations of CaO and ΔNi and ΔSc were fitted respectively, and used for interference deduction of Ni and Sc in several national first – level reference materials and unknown samples of carbonate rocks. The accurate test values of Ni and Sc in carbonate rocks by ICP – MS were obtained.

RESULTS: It was found that the high content of Mg had a non – mass spectrometric interference matrix effect on the analysis of Ni and Sc. High content of Ca forms oxides, hydroxides and polyatomic ions, resulting in mass spectrometric interference on Ni and Sc. The degree of interference had a good linear relationship with the Ca content in the solution. Compared with a single standard to perform interference correction on actual samples, this method used national first – level standard materials as the calibration carrier, which overcame the interference of matrix effects. Verified by GBW07108 and other five national primary standard materials of carbonate rocks, test values agreed with the standard values, with a relative standard deviation (RSD, $n = 10$) of less than 5.5%. Correction results of the unknown carbonate samples were compared with the results of the inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP – OES) and the X – ray fluorescence spectrometer (XRF), respectively, the relative deviation was less than 15%.

CONCLUSIONS: The correction method proposed in this paper has solved the mass spectral interference and non – mass spectral interference in ICP – MS analysis of Ni and Sc in carbonate rocks. The method is simple and feasible, and the results are accurate and reliable.

KEY WORDS: carbonate rock; nickel; scandium; inductively coupled plasma – mass spectrometry; interference correction