

李丽君, 薛静. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中 10 种微量元素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 22-31.
LI Li-jun, XUE Jing. Determination of 10 Trace Elements in Kaolin by ICP-MS with Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 22-31.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202103240042】

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中 10 种微量元素

李丽君, 薛静*

(中国地质调查局沈阳地质调查中心, 自然资源部黑土地演化与生态效应重点实验室,
辽宁 沈阳 110034)

摘要: 高岭土作为重要的铝硅酸盐,其微量元素的含量决定着高岭土产品的性能指标。高岭土的三种国家标准物质成分 GBW03121、GBW03122、GBW03122a 中均未含有 As、Sb 等 10 种微量元素的标准值,在高岭土的检测中只能采用近似的岩石标准物质作为监控物质,对高岭土组分的准确分析有一定影响。本文通过微波消解技术,对比了硝酸-氢氟酸二酸及硝酸-氢氟酸-过氧化氢三酸溶样体系,讨论了微波消解的程序升温条件及消解时间等影响因素,并对电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的干扰因素进行了探讨,建立了微波消解硝酸-氢氟酸-过氧化氢三酸溶样体系,ICP-MS 法测定高岭土中 As、Sb 等 10 种微量元素的分析方法。方法检出限在 0.01~0.09mg/kg 之间,测定下限在 0.03~0.30mg/kg 之间。利用岩石标准物质直接验证了方法的准确度和精密度,元素回收率在 90.9%~103.2%之间,相对标准偏差(RSD)在 1.2%~5.8%之间。同时对方法的不确定度进行了综合评估,证实方法准确可靠。本方法酸类用量少,缩短了测定时间,减少了对环境及人体的影响,适用于高岭土样品中 As、Sb 等 10 种微量元素的批量分析,对高岭土国家标准物质成分中 As、Sb 等 10 种微量元素的标准值测定提供了参考。

关键词: 高岭土; 微量元素; 硝酸-氢氟酸-过氧化氢酸溶; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 动能歧视模式

要点:

- (1) 采用三酸体系,微波三阶梯度升温消解模式,消解完全。
- (2) 用标准物质溶液配制标准曲线,动能歧视模式消除干扰,提高了信噪比,降低了方法检出限。
- (3) 不确定度的评估结果表明方法准确可靠,可用于高岭土中 10 种元素的快速批量测定。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

高岭土,化学式为 $Al_4[Si_4O_8](HO)_8$,由铝硅酸盐类矿物经长期风化而成或热液蚀变或表生沉积作用形成的黏土矿物。高岭土致密的晶质结构决定了其用途非常广泛,常见于陶瓷、造纸、颜料、橡胶、催化剂、净水剂^[1-3]及其他含铝产品制造行业。高岭土中 K_2O 、 Na_2O 等主量组分影响着产品的主体性能,而 As、Sb 等微量杂质元素的含量则对高岭土相关产品

卫生指标产生严重影响^[4-5],进而影响高岭土的矿产资源综合评价和利用。国家标准《高岭土及其试验方法》(GB/T 14563—2008)主要集中于主量元素以及 SO_3 和烧失量的测定,对于稀土元素、As、Sb 等微量元素的测定则没有涉及。高岭土的三种国家标准物质 GBW03121、GBW03122、GBW03122a 中均未提供 As、Sb 等微量元素的标准值,制约了高岭土的应用。因此,高

收稿日期: 2021-03-24; 修回日期: 2021-06-03; 接受日期: 2021-07-02
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“兴凯湖平原及松辽平原西部土地质量地球化学调查”(DD20190520)
第一作者: 李丽君,硕士,高级工程师,从事土壤、岩矿测试及地质矿产分析方法研究。E-mail: 475876904@qq.com。
通信作者: 薛静,硕士,高级工程师,主要从事土壤、岩石矿物等无机元素分析方法研究。E-mail: may927@163.com。

岭土中微量元素的准确测定具有十分重要的意义。

地质样品中 As、Sb 等微量元素测试方法主要有原子荧光光谱法 (AFS)^[6-8]、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)^[9-10]、X 射线荧光光谱法 (XRF)^[11-12]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[13-15]。刘佩佩^[7]、赵小学等^[8]采用 AFS 法测定土壤和水系沉积物中 5 种还原性元素及砷的形态。袁静等^[12]采用波长色散与能量色散 X 射线荧光光谱法对比测定了地质样品中的部分主微量元素,但是并未给出具体微量元素的方法检出限及测定下限。ICP-MS 法^[13-14]因其灵敏度高、动态线性范围宽、多元素同时测定的优势,在地质样品和生物样品中的微量、痕量、超痕量元素测定方面均得以广泛应用^[15]。该方法因样品类型复杂、基体效应较强^[14],对样品的溶样方法及干扰消除提出了更高要求。黄冬根等^[16]采用敞开二酸体系,ICP-MS 法测定了高岭土中 6 种主微量元素;罗勉等^[17]采用敞开三酸体系,ICP-OES 法测定高岭土中 8 种元素;马生凤等^[18]采用敞开四酸溶样 ICP-OES 测定了硫化物矿石中 22 种元素;张亚峰等^[19]采用敞开五酸体系测定地质样品中 46 种元素;张晨芳等^[20]采用密闭压力酸溶 ICP-MS 法测定岩浆岩中稀有元素;王佳翰等^[21]采用碱熔 ICP-MS 法测定海洋沉积物中 48 种元素。以上方法各有特点,敞开消解法的优势在于消解时间较高压密闭法短;高压密闭法^[20]的检出限较敞开酸溶法更低;XRF 法^[11-12]的前处理过程相对简便。上述溶样方法共同的缺点在于样品前处理效率与各元素足够低的检出限不能同时兼顾。高温碱熔法^[21]测定的元素虽然较多,但前处理过程复杂,基体干扰严重。微波消解法^[22-23]操作简便、消解时间短,可防止样品污染及挥发性组分损失,结合 ICP-MS 法能有效弥补该不足。

本文通过比较硝酸-氢氟酸二酸、硝酸-氢氟酸-过氧化氢三酸两种溶样体系,探讨了微波消解的程序升温模式和恒温模式对元素回收率的影响,考察了动能歧视模式 (KED) 对多原子离子质谱干扰的消除效果,用岩石标准物质的制备溶液直接配制标准曲线,测定中在线加入¹⁰³Rh 内标,克服了质谱和非质谱干扰,建立了采用微波消解 ICP-MS 法测定高岭土样品中 As、Sb、Bi、Cd、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Zn 等 10 种微量元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

iCAP-RQ 型电感耦合等离子体质谱仪 (KED

模式,美国 ThermoFisher 公司);MARS classic 微波消解仪(美国 CEM 公司);超纯水器(重庆市奥凯龙公司);BSA1245-CW 型电子天平(德国 Sartorius 公司);DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);EG-20A 型数显控温电热板(美国 LabTech 公司);高纯氦气;高纯氩气。

微波消解仪的工作参数见表 1。

表 1 微波消解仪的工作参数

Table 1 Working parameters of microwave digestion apparatus

实验条件	步骤	功率 (W)	升温时间 (min)	温度 (℃)	保持时间 (min)
条件一 (阶梯升温模式)	1	1600	3	100	3
	2	1600	7	150	3
	3	1600	5	170	3
	4	1600	5	190	15
条件二 (阶梯升温模式)	1	1600	7	150	3
	2	1600	5	170	3
	3	1600	5	190	15
条件三 (直接升温模式)	1	1600	5	190	15

ICP-MS 仪器的工作参数为仪器全自动优化调谐给出,仪器灵敏度、背景值、稳定性调至最佳。入射功率 1250W;扫描方式:跳峰;雾化气流速 0.60~0.80L/min;冷却气流速 13L/min;辅助气流速 0.7 L/min;积分时间 0.5s;分辨率 100;采样深度 100step;半导体冷却温度 2~4℃;碰撞气(氦气)流速 3.2mL/min;具有动能歧视模式。

1.2 标准溶液和主要试剂

¹⁰³Rh 标准储备溶液 (1000μg/mL)。As、Sb 等 10 种微量元素的标准溶液(均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

¹⁰³Rh 标准工作溶液 (5.0μg/L):用¹⁰³Rh 标准储备溶液逐级释配制而成。

调谐液(购自美国 ThermoFisher 公司)。硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸、浓硫酸均为优级纯试剂。

实验用水均为超纯水。

1.3 标准物质

在地质类样品测试中使用的标准物质,应尽可能选用与待测样品的特性相似或相同矿种的标准物质来进行质量监控,尽可能地降低由粒度效应、矿物效应等不均匀性效应引起的系统误差和偶然误差。由于国家高岭土化学成分标准物质 GBW03121、GBW03122、GBW03122a 均没有对本方法提到的 As、Sb 等 10 种元素的标准值,因此选用岩石国家标

准物质 GBW07103、GBW07104、GBW07106 和 GBW07107、GBW07109、GBW07110、GBW07111 和 GBW07113(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)进行标准曲线的配制、方法验证及不确定度评估。

1.4 样品处理

将岩石标准物质 GBW07103、GBW07104、GBW07106、GBW07107、GBW07109、GBW07110、GBW07111、GBW07113 于 105 ~ 110℃ 烘 2h,并在干燥器中冷却至室温后称量。

高岭土样品为不同两地高岭土样品,经过破碎、缩分等工序制成粒度为 200 目的样品,在干燥器内保存备用。

准确称取样品 50mg(精确至 0.0001g)于 33mL 聚四氟乙烯消解罐中,用几滴超纯水润湿后,加入 2mL 硝酸、5mL 氢氟酸、1mL 过氧化氢,将聚四氟乙烯消解管放入微波消解仪的支架上,采用表 1 的微波消解程序升温条件二进行消解,程序结束后,将消解管中溶液转移至聚四氟乙烯坩埚中,在 150℃ 电热板上加热至溶液体积近干,趁热加入 1.5mL 硝酸溶解盐分,用超纯水冲洗坩埚杯壁转移至 50mL 容量瓶中定容至刻度,摇匀静置待测。配制内标¹⁰³Rh 标准溶液,质量浓度为 5.0μg/L,采用在线内标方式引入。

1.5 标准曲线的制备

本方法选择样品空白溶液、国家标准物质 GBW07103、GBW07104、GBW07106 和 GBW07107 作为曲线点,按照样品微波消解的溶样方法,同一批次进行处理,利用测得的各元素浓度与响应信号的关系来配制标准曲线,用于实际样品的定量分析。由于标准曲线点和实际样品溶液的基质是一致的,消除了因操作过程、黏度不同对溶液的传输效率的影响,从而确保基质对待测元素的化学影响基本一致,进而使非质谱干扰得到了扣除,同时实验操作过程及溶液的黏度、表面张力、密度和蒸汽压等因素引起的物理影响趋于一致^[24]。标准曲线用标准物质 GBW07103、GBW07104、GBW07106 和 GBW07107 的样品制备过程与待测样品的溶样过程相同。以元素响应值和内标响应值的比值为纵坐标,标准物质的含量为横坐标绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 酸溶体系的选择

地质样品中用来溶样的酸主要包括盐酸、硝酸、

硫酸及高氯酸。荀颖怡^[25]、张亚峰等^[19]通过四酸和五酸体系溶样方法测定地质样品中的元素。高氯酸作为强氧化剂,沸点较低,加热过程中如遇到无机还原剂会因反应剧烈引起爆炸。硫酸的沸点高,能够将氢氟酸与高岭土中的二氧化硅反应生成的氟化物以及 As、Sb 等易还原元素通过升温而挥发,在密闭的消解管中容易造成管内局部压力过高引起溢出。盐酸因其在质谱测定时引入多原子离子的质谱干扰,故在 ICP-MS 测定中应用较少。作为微波消解系统常用的过氧化氢则具有明显的优势。王娜等^[22]通过加入过氧化氢提高硝酸的氧化能力,使得样品中的有机质消解完全。本实验采用微波消解装置,以标准物质 GBW07109 作为样品,考察了硝酸-氢氟酸体系、硝酸-氢氟酸-过氧化氢体系对 10 种待测元素回收率的影响,结果表明采用硝酸-氢氟酸-过氧化氢三酸体系 10 种待测元素的测定值和标准值的相对误差较小,As、Sb 的回收率明显高于硝酸-氢氟酸二酸体系,其余元素的回收率则较为接近。说明溶样体系中加入过氧化氢能够提高待测元素的回收率,本实验中由于高岭土的晶质致密结构,为确保样品能够完全消解,选择硝酸-氢氟酸-过氧化氢三酸体系作为溶样体系,其中硝酸、氢氟酸、过氧化氢用量分别为 2mL、5mL、1mL。

2.2 微波消解升温模式的优化

微波消解的升温模式对样品的提取效率有着直接影响。王娜等^[22]对比了封闭压力酸溶和微波消解方式对测定值的影响,结果表明采取微波消解溶样,用较少的时间也能达到较好的测定结果;王佩佩等^[23]采用微波五阶升温模式酸溶消解地质样品中的稀土元素,消解时间 115min;吴佳伦等^[26]采用四阶升温模式酸溶消解土壤样品中 12 种重金属元素,消解时间 60min;张玮玮等^[27]采用二阶升温模式酸溶消解土壤样品中稀土元素,消解时间 40min,均得到了较好的测试效果。本文对比了阶梯升温 and 直接升温消解模式对标准物质 GBW07109 中 10 种待测元素回收率的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,当采用阶梯升温模式(条件一、条件二)时,消解酸溶液能够充分渗入样品晶格内部,消解完全,待测元素回收率高;条件三则为直接升温模式,样品溶液从室温直接加热到设置的最高温度,消解溶剂浸润的时间短,待测元素的回收率偏低,同时直接升温反应剧烈导致消解管压力骤然升高。对比四阶升温和三阶升温模式对元素回收率的影响,不考虑消解溶液冷却的时间,三阶升温 and 四阶升温

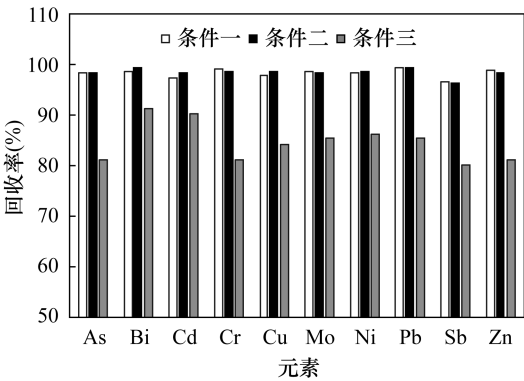


图 1 消解条件对元素回收率的影响

Fig. 1 Effect of digestion conditions on recovery of elements

模式消解条件下,元素的回收率接近,表明在两种升温模式下,样品中各元素均提取完全,在三阶升温模式下,微波消解时间 38min,低于张玮玮等^[27]的消解时间,表明本方法的消解效率高。考虑到时间和效率的因素,在消解完全的前提下,本文的微波消解条件选择三阶升温模式,微波消解时间 38min。

2.3 ICP-MS 的干扰及消除

2.3.1 非质谱干扰及消除

ICP-MS 的非质谱干扰主要来源于样品溶液的基体效应,实验中得到 Si、Al 的溶解性固体总量太高则导致质谱信号的偏移,通过对待测元素信号的抑制作用影响测定结果的精密度和准确度。本实验通过控制样品的稀释因子在 500~1000 之间,以减轻基体干扰程度,使得待测样品溶液可溶解固体总量在 0.2% 以下^[28]。为监测和校正信号的漂移及基体效应,本实验通过采用在线加入内标¹⁰³Rh 对待测元素的信号值进行补偿。样品处理过程^[24]采取通过选择岩石标准物质的溶液浓度直接绘制标准曲线,实际测定样品的溶液和样品空白溶液的酸溶过程以及上机仪器操作过程相对一致,确保了操作误差为系统误差从而消除基体效应的干扰。

2.3.2 质谱干扰及消除

质谱干扰通常包括同质异位素重叠干扰、多原子离子干扰^[29]、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰等四种质谱干扰。本实验由于待测元素较多、质量数较大,主要表现为多原子离子干扰。王佳翰等^[21]、徐进力等^[30]采用动能歧视模式(KED)有效地降低了氧化物干扰,提高信背比。赵志飞等^[31]采用氧气反应模式降低了多原子离子干扰。动能歧视模式(KED)是在 ICP-MS 的碰撞池中引入 He 与多原子干扰离子发生碰撞,从而降低质谱干扰。本文考察了 ICP-MS 的测定模式中标准模式(STD)及动能歧视模式(KED)对测定结果的影响,结果表

明采用带动能歧视模式(KED)的 ICP-MS 法能够有效地降低多原子离子和难熔氧化物干扰,方法检出限更低,灵敏度更高。

2.4 分析方法评价

2.4.1 方法准确度和精密度

采用国家标准物质进行方法性能验证,按照图 1 中确定的微波消解条件二,选取 GBW07109、GBW07110、GBW07111 和 GBW07113 四个标准物质按照本方法进行测定,平行测定 5 次。从表 2 测定

表 2 方法准确度和精密度($n=5$)

Table 2 Accuracy and precision tests of the method ($n=5$)		标准物质	元素	标准值	平均值	相对误差	回收率	相对标准	相对误差
编号		(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)	偏差(%)	允许限(%)		
GBW07109	As	6.27	6.26	-0.2	99.8	1.7	20.4		
	Sb	0.15	0.14	-6.7	93.3	4.3	35.9		
	Bi	0.37	0.35	-5.4	94.6	3.4	31.5		
	Cd	0.07	0.064	-8.6	91.4	4.5	40.1		
	Cr	3.6	3.7	2.8	102.8	2.2	22.2		
	Cu	11.8	11.7	-0.8	99.2	1.8	18.4		
	Mo	0.26	0.251	-3.5	96.5	3.5	33.1		
	Ni	1.75	1.73	-1.1	98.9	1.8	24.9		
	Pb	196	195	-0.5	99.5	1.6	11.3		
	Zn	112	111	-0.9	99.1	3.6	12.5		
GBW07110	As	5.96	6.021	1.0	101.0	1.2	20.5		
	Sb	1.34	1.26	-6.0	94.0	4.8	25.9		
	Bi	0.09	0.087	-3.3	96.7	2.3	38.7		
	Cd	0.61	0.59	-3.3	96.7	2.8	29.2		
	Cr	7.7	7.0	-9.1	90.9	5.8	19.7		
	Cu	9.1	9.01	-1.0	99.0	4.5	19.2		
	Mo	0.95	0.98	3.2	103.2	4.2	27.3		
	Ni	12.6	12.3	-2.4	97.6	4.0	18.2		
	Pb	97.7	97.4	-0.3	99.7	1.9	12.8		
	Zn	164	161	-1.8	98.2	2.5	11.7		
GBW07111	As	0.4	0.37	-7.5	92.5	3.9	31.1		
	Sb	1.34	1.31	-2.2	97.8	2.9	25.9		
	Bi	0.05	0.048	-4.0	96.0	2.7	42.1		
	Cd	0.08	0.078	-2.5	97.5	3.7	39.3		
	Cr	37.6	37.5	-0.3	99.7	2.9	15.2		
	Cu	8.8	8.74	-0.7	99.3	2.7	19.3		
	Mo	0.47	0.45	-4.3	95.7	3.6	30.4		
	Ni	24.4	24.14	-1.1	98.9	3.2	16.3		
	Pb	19.8	18.97	-4.2	95.8	3.0	16.9		
	Zn	85.4	85.0	-0.4	99.6	4.9	13.1		
GBW07113	As	0.7	0.72	2.9	102.9	1.3	28.6		
	Sb	0.38	0.37	-2.6	97.4	2.1	31.3		
	Bi	0.06	0.056	-6.7	93.3	5.4	41.0		
	Cd	0.14	0.13	-7.1	92.9	3.9	36.3		
	Cr	7.3	7.21	-1.2	98.8	2.9	19.9		
	Cu	10.9	10.18	-6.6	93.4	4.6	18.6		
	Mo	2.46	2.37	-3.7	96.3	4.3	23.6		
	Ni	64.5	62.78	-2.7	97.3	4.1	13.8		
	Pb	33.3	31.5	-5.4	94.6	3.2	15.5		
	Zn	86.3	85.4	-1.0	99.0	2.6	13.1		

结果可以看出 GBW07109、GBW07110、GBW07111 和 GBW07113 各元素的相对误差均在 $-9.1\% \sim 3.2\%$ 之间,同时小于标准物质的分析结果相对误差允许限允许限(Y_b),元素回收率在 $90.9\% \sim 103.2\%$ 之间,相对标准偏差(RSD)在 $1.2\% \sim 5.8\%$ 之间,均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)要求。

2.4.2 方法检出限及测定下限

本方法在仪器最佳化条件下,按照样品处理步骤得到的全流程样品空白溶液,平行 12 次测定,以测定结果的 3 倍的标准偏差为检出限计算,10 倍的标准偏差为测定下限,考虑稀释因子 1000,方法检出限、测定下限结果见表 3。从表 3 可以看出,采用微波消解提取,ICP-MS 测定,本方法检出限在 $0.01 \sim 0.09\text{mg/kg}$ 之间,测定下限在 $0.03 \sim 0.30\text{mg/kg}$ 之间,方法检出限和测定下限均小于《铝土矿石分析方法》(YS/T 575—2007)、《硅酸盐分析方法》(GB/T 14506—2010)中相关元素方法检出限的要求,与李诚等^[32]测定金刚石中微量元素的方法检出限相比则更低,同时也低于《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279—2016)规定的方法检出限,而 As、Sb、Bi 的方法检出限则高于《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 680—2013)中对应元素的检出限,表明无机元素在岩石致密晶格及疏松土壤微粒的赋存状态不同,岩石基体不如土壤与酸类及氧化剂的反应充分,灵敏度相对偏低。本实验中的方法检出限满足地质行业中岩石样品测定的要求。

表 3 方法的方法检出限及测定下限($n=12$)
Table 3 Detection limits and lower limit of the method ($n=12$)

元素	样品	标准曲线设置点的浓度(mg/kg)				检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	土壤样品 方法检出限 (mg/kg)
		GBW 空白	GBW 07103	GBW 07104	GBW 07106	GBW 07107		
As	0	2.1	9.1	1.4	2.1	0.08	0.27	0.2
Sb	0	0.21	0.6	0.17	0.12	0.04	0.13	0.05
Bi	0	0.53	0.18	0.23	0.081	0.04	0.13	0.05
Cd	0	0.029	0.06	0.033	0.061	0.01	0.03	0.021
Cr	0	3.6	20	99	32	0.06	0.20	0.2
Cu	0	3.2	19	42	55	0.09	0.30	0.5
Mo	0	3.5	0.76	0.35	0.54	0.08	0.27	0.1
Ni	0	2.3	16.6	37	17	0.06	0.20	0.2
Pb	0	31	7.6	8.7	11.3	0.08	0.27	0.7
Zn	0	28	20	55	71	0.02	0.07	0.03

注:“土壤样品方法检出限”为 DZ/T 0279—2016 中数据。

3 分析方法的不确定度评估

为了对方法的准确度进行精确评估,本研究根据关于不确定度的定义,计算本分析方法的 A 类不确定度。同时根据国家标准《测定不确定度评定和表示》(GB 27418—2017)及欧盟和国际上分析方法不确定度的评估^[12,33]方法,计算方法的扩展不确定度。

3.1 A 类不确定度的计算

对于地质样品来说,方法的不确定度主要包括 A 类不确定度和 B 类不确定度。A 类不确定度即可以用统计方法计算求得的不确定度,其可以通过测定数据的标准偏差、测量次数及所要求的显著性水平计算求得。本方法不考虑 B 类不确定度。实验中选用岩石标样 GBW07109、GBW07110、GBW07111 和 GBW07113 作为测试样本,用建立的分析方法测定 5 次,每个标样的测定组分,当显著性水平为 0.05 时,测量值的平均值的 A 类不确定度,公式为:

$$\Delta x = \pm t_{\alpha}(n-1) \times s/\sqrt{n}。$$

3.2 扩展不确定度的计算

根据国家标准的定义,由在一个测量模型中各输入量的标准测量不确定度获得的输出量的标准测量不确定度为合成标准不确定度,而合成标准测量不确定度与一个大于 1 的数字因子的乘积计算得到的不确定度则为扩展不确定度 U_{Δ} 。本方法在 95% 置信水平下($k=2$),扩展不确定度 U_{Δ} 为 2 倍的标准不确定度(A 类不确定度)。

通过计算得到了测定平均值和标准值的绝对差 Δ_m 、A 类不确定度 Δ_x 以及方法的扩展不确定度 U_{Δ} ,数据列于表 4。

根据欧盟和国际上对分析方法不确定度的评价标准,当测定平均值和标准值的绝对差 $\Delta_m <$ 扩展不确定度 U_{Δ} 时,表示测量值和标准值之间不存在显著性差异。由表 4 数据可见,选定样本中 10 种微量元素的测量值与标准值之间无显著性差异,表明采用本方法测定各元素的含量与标准值相符,方法性能是有效、可靠的。

4 实际样品分析

分析时称取两个地区高岭土的实际样品各 50mg,并采用标准加入法对测定结果进行质量监控,向每个样品中加入一定量的混合标准溶液,使得样品中各元素的加标量均为 50mg/kg,每个样品在

本方法确定的最佳消解方法及 ICP – MS 检测条件下重复测定 3 次,测定结果及回收率、RSD 结果见表 5 所示,可以看出两个样品中 10 种元素的加标平均回收率在 94.6% ~ 98.5% 之间,RSD 在

表 4 分析方法的不确定度计算结果

Table 4 Calculation results of uncertainty of the method

标准物质 编号	元素	标准值 (mg/kg)	标准值的	A 类	扩展	测定平均值
			不确定度 (mg/kg)	不确定度 Δ_x (mg/kg)	不确定度 U_{Δ} (mg/kg)	和标准值的 绝对差 Δ_m (mg/kg)
GBW07109	As	6.27	0.9	0.1	0.2	0.01
	Bi	0.37	0.07	0.02	0.04	0.02
	Cd	0.07	0.02	0.004	0.008	0.01
	Cr	3.6	1.6	0.1	0.2	0.1
	Cu	11.8	1.7	0.3	0.6	0.1
	Mo	0.26	0.09	0.01	0.02	0.01
	Ni	1.75	0.72	0.04	0.08	0.02
	Pb	196	20	4	8	1
	Sb	0.15	0.06	0.01	0.02	0.01
	Zn	112	7	3	6	1
GBW07110	As	5.96	0.89	0.09	0.18	0.061
	Bi	0.09	0.04	0.002	0.004	0.003
	Cd	0.61	0.13	0.02	0.04	0.02
	Cr	7.7	2.2	0.5	1.0	0.7
	Cu	9.1	1.5	0.5	1.0	0.1
	Mo	0.95	0.13	0.05	0.10	0.03
	Ni	12.6	1.9	0.6	1.2	0.3
	Pb	97.7	9.3	2.3	4.6	0.3
	Sb	1.34	0.21	0.08	0.16	0.08
	Zn	164	10	5	10	3
GBW07111	As	0.4	0.3	0.02	0.04	0.03
	Bi	0.05	0.03	0.002	0.004	0.002
	Cd	0.08	0.03	0.004	0.008	0.002
	Cr	37.6	3.4	1.4	2.8	0.1
	Cu	8.8	1.5	0.3	0.6	0.1
	Mo	0.47	0.4	0.02	0.04	0.02
	Ni	24.4	2.3	0.9	1.8	0.3
	Pb	19.8	2.3	0.7	1.4	0.8
	Sb	1.34	0.21	0.05	0.10	0.03
	Zn	85.4	9.4	4.2	8.4	0.4
GBW07113	As	0.7	0.3	0.01	0.02	0.02
	Bi	0.06	0.02	0.004	0.008	0.004
	Cd	0.14	0.03	0.006	0.012	0.01
	Cr	7.3	3.3	0.3	0.6	0.1
	Cu	10.9	1.6	0.6	1.2	0.7
	Mo	2.46	0.26	0.13	0.26	0.09
	Ni	64.5	8	3	6	1.7
	Pb	33.3	3.1	1.2	2.4	1.8
	Sb	0.38	0.05	0.01	0.02	0.01
	Zn	86.3	7.8	2.8	5.6	0.9

2.9% ~ 7.1%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)回收率(90% ~ 110%)的要求,表明本方法适合于高岭土实际样品的分析。

表 5 高岭土实际样品的测定结果($n=3$)

Table 5 Analytical results of the real kaolin samples ($n=3$)

元素	样品 1				样品 2			
	测定值 (mg/kg)	加标后 测定值 (mg/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)	测定值 (mg/kg)	加标后 测定值 (mg/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
As	51.24	100.2	98.0	5.2	41.4	90.6	98.5	4.2
Sb	5.81	54.7	97.8	5.4	8.0	57.1	98.3	4.2
Bi	1.54	50.5	97.9	4.6	1.5	50.7	98.5	3.8
Cd	2.20	51.2	97.9	3.8	3.6	52.8	98.4	3.5
Cr	8.70	57.5	97.7	6.8	9.7	58.8	98.2	4.6
Cu	30.0	78.4	96.8	5.1	36.1	84.8	97.4	4.1
Mo	5.23	54.1	97.8	4.9	6.9	56.0	98.3	3.7
Ni	1.05	50.0	98.0	3.8	1.2	50.4	98.5	2.9
Pb	75.1	122.6	95.0	6.2	55.1	103.5	96.8	5.1
Zn	85.12	132.4	94.6	7.1	95.5	143.3	95.6	3.9

5 结论

建立了一种采用硝酸-氢氟酸-过氧化氢三酸体系,三阶升温模式微波消解样品,利用岩石标准物质制备的溶液直接配制标准曲线,采用动能歧视模式(KED),ICP – MS 法测定高岭土中 As、Sb 等 10 种微量元素的分析方法。方法性能测试及不确定度的评估验证了方法准确、可靠。本方法称样量 50mg,酸的总用量为 8mL,消解时间为 38min,能用于高岭土样品中 As、Sb 等 10 种微量元素的快速批量分析,为高岭土国家标准物质 GBW03121、GBW03122、GBW03122a 中 As、Sb 等 10 种微量元素的测定提供了借鉴。

本方法采用标准物质的溶液直接制备标准曲线,可以极大程度上消除基体干扰,但由于选用的标准物质较少,个别元素的线性范围较窄,对元素含量较高的样品具有一定的局限性,可根据需要选择元素含量较高的标准物质,扩大方法的适用范围,此项工作需进一步探讨。

致谢: 论文审稿过程中匿名专家提出建设性的修改意见,在此致以诚挚的谢意。

6 参考文献

- [1] Elanchezhian S D, Perumal K, Karthik R, et al. Magnetic kaolinite immobilized chitosan beads for the removal of Pb(II) and Cd(II) ions from an aqueous environment [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 261: 117892.
- [2] Khudyakov A Y, Vashchenko S V, Bayul K V, et al. Kaolin raw material briquetting for lump chamotte production [J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2018, 59(4): 333 – 337.
- [3] Baioumy H, Farahat M, Arifin M H, et al. Hypogene kaolin deposits from felsic intrusive rocks (Peninsular Malaysia) with special reference to rare earth elements and stable isotopes geochemistry [J]. Geosciences Journal, 2021, doi:10. 1007/s12303 - 021 - 0003 - 9.
- [4] Tohid N, Rahim M. Geochemical and industrial properties of the Kejal kaolin deposit, NW Iran [J]. Turkish Journal of Earth Sciences, 2020, 29: 325 – 346.
- [5] Mahmoud E A, Alberto L G, Djordje M, et al. Flow and tableting behaviors of some Egyptian kaolin powders as potential pharmaceutical excipients [J]. Minerals, 2019, 10: 23.
- [6] 郑智慷, 王家松, 张楠, 等. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定岩石和土壤中锑 [J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 55(8): 960 – 962.
Zheng Z K, Wang J S, Zhang N, et al. AFS determination of antimony in rock and soil with microwave digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(8): 960 – 962.
- [7] 刘佩佩. 高效液相色谱 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱联用技术测定土壤中砷的形态 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.
Liu P P. High performance liquid chromatography - hydride generation - atomic fluorescence spectrometry determine forms of arsenic in the soil [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [8] 赵小学, 王芳, 刘丹, 等. 沸水浴消解 - 原子荧光光谱法测定土壤及水系沉积物中 5 种元素 [J]. 理化检验 (化学分册), 2020, 56(12): 1307 – 1312.
Zhao X X, Wang F, Liu D, et al. AFS determination of 5 elements in soil and sediment with digestion of boiling water bath [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(12): 1307 – 1312.
- [9] Terrance H, Phil L. 微波等离子体原子发射光谱法 (MP - AES) 测定地质样品中的常量和微量元素 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 41 – 44.
Terrance H, Phil L. Determination of major and minor elements contained in geological samples by microwave plasma - atomic emission spectrometer (MP - AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(1): 41 – 44.
- [10] 庞文品, 邓云江, 周小林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高岭土中 7 种微量组分 [J]. 理化检验 (化学分册), 2018, 54(5): 559 – 562.
Pang W P, Deng Y J, Zhou X L. ICP - AES determination of 7 trace components in kaolin clay [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(5): 559 – 562.
- [11] 亢德华, 于媛君, 李颖, 等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定黑刚玉中 6 种组分 [J]. 冶金分析, 2021, 41(2): 40 – 43.
Kang D H, Yu Y J, Li Y, et al. Determination of six components in black corundum by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(2): 40 – 43.
- [12] 袁静, 刘建坤, 郑荣华, 等. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪特性研究及地质样品中主微量元素分析 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 816 – 827.
Yuan J, Liu J K, Zheng R H, et al. Studies on characteristics of high - energy polarized energy - dispersive X - ray fluorescence spectrometer and determination of major and trace elements in geological samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 816 – 827.
- [13] 黄杏娇, 张学友, 曹小勇, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中铝、砷、铋、铬、铁、铅、锑、硒、碲、铈痕量元素 [J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 76 – 80.
Huang X J, Zhang X Y, Cao X Y, et al. Determination of trace elements in high purity gold by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 76 – 80.
- [14] 彭杨, 吴婧, 巢静波, 等. 土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP - MS 准确测定方法 [J]. 环境化学, 2017, 36(1): 175 – 182.
Peng Y, Wu J, Chao J B, et al. A method for the accurate determination of 14 metal elements in soils/sediments by ICP - MS [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 175 – 182.
- [15] 何永昱, 曹玉嫔, 覃东庙, 等. 磁免疫结合单颗粒模式 ICP - MS 同时测定乳腺癌病人血清中的 CEA 与 CA15 - 3 [J]. 分析测试学报, 2021, 40(6): 965 – 972.
He Y Y, Cao Y P, Qin D M, et al. Detection of carcinoembryonic antigen and carbohydrate antigen 15 - 3 in human breast cancer serum using single particle mode ICP - MS coupled with magnetic immunoassay [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(6): 965 – 972.

- 965-972.
- [16] 黄冬根,周文斌,刘雷,等. ICP-MS法测定高岭土中微量成分及杂质元素的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(2):504-508.
- Huang D G, Zhou W B, Liu L, et al. Study on the determination of trace composition and impurity elements in kaolin with ICP-MS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2009,29(2):504-508.
- [17] 罗勉,王贵超,罗芝雅,等. ICP-OES对高岭土中多种杂质元素的标准加入测定法研究[J]. 湖南有色金属,2020,36(6):70-74.
- Luo M, Wang G C, Luo Z Y, et al. Research of standard addition method for various impurity elements in kaolin by ICP-OES[J]. Hunan Nonferrous Metals,2020,36(6):70-74.
- [18] 马生凤,温宏利,马新荣,等. 四酸溶样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁、铜、锌、铅等硫化物矿石中22个元素[J]. 矿物岩石地球化学通报,2011,30(1):65-72.
- Ma S F, Wen H L, Ma X R, et al. Determination of 22 elements in iron, copper, zinc, and lead sulphide ores by ICP-AES with four acids digestion[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2011,30(1):65-72.
- [19] 张亚峰,冯俊,唐杰,等. 基于五酸溶样体系-ICP-MS同时测定地质样品中稀土等46种元素[J]. 质谱学报,2016,37(2):186-192.
- Zhang Y F, Feng J, Tang J, et al. Simultaneous determination of 46 species of micro, trace and rare earth elements by ICP-MS based on the system of five-acids dissolution of sample[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,2016,37(2):186-192.
- [20] 张晨芳,李墨,杨颖,等. 密闭压力酸溶电感耦合等离子体质谱法测定岩浆岩中稀有元素[J]. 分析科学学报,2018,34(6):801-805.
- Zhang C F, Li M, Yang Y, et al. Quantification of rare elements in magmatic rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry after pressurized acid digestion[J]. Journal of Analytical Science,2018,34(6):801-805.
- [21] 王佳翰,李正鹤,杨峰,等. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体质谱法同时测定海洋沉积物中48种元素[J]. 岩矿测试,2021,40(2):306-315.
- Wang J H, Li Z H, Yang F, et al. Simultaneous determination of 48 elements in marine sediments by ICP-MS with lithium metaborate fusion[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(2):306-315.
- [22] 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.
- [23] 王佩佩,李肖,宋伟娇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J]. 分析测试学报,2016,35(2):235-240.
- Wang P P, Li X, Song W J. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Journal of Instrumental Analysis,2016,35(2):235-240.
- [24] 王金砖,张玉洁,伏荣进,等. 校准曲线和观测方式对电感耦合等离子体原子发射光谱法测定不锈钢中镍、铬和锰的影响[J]. 冶金分析,2015,35(1):45-49.
- Wang J Z, Zhang Y J, Fu R J, et al. Effect of calibration curve and observation way on the determination of nickel, chromium and manganese in stainless steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2015,35(1):45-49.
- [25] 荀颖怡. 不同熔(溶)矿方法测定水系沉积物中稀土元素的研究与比较分析[D]. 长春:吉林大学,2014.
- Xun Y Y. Comparative analysis of the REEs measurement using different melting (dissolved) methods in stream sediment[D]. Changchun:Jilin University,2014.
- [26] 吴佳伦,罗霜,李思思,等. 微波消解/石墨消解-ICP-MS测定土壤中的多种重金属[J]. 中国测试,2021,47(5):58-63.
- Wu J L, Luo X, Li S S, et al. Microwave digestion/graphite digestion-ICP-MS determination of multiple heavy metals in soil[J]. China Measurement & Test,2021,47(5):58-63.
- [27] 张祎玮,蒋俊平,李浩,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素条件优化[J]. 岩石矿物学杂志,2021,40(3):605-613.
- Zhang Y W, Jiang J P, Li H, et al. Optimization of microwave digestion inductively coupled plasma spectrometry for determination of rare earth elements in soil[J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2021,40(3):605-613.
- [28] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京:地质出版社,2011.
- The editorial committee of 《Rock and Mineral Analysis》. Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. I) [M]. Beijing: Geological Publishing House,2011.
- [29] 胡圣虹,林守麟,刘勇,等. 等离子体质谱法测定地质

样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 368–372.

Hu S H, Lin S L, Liu Y, et al. Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP – MS [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(3): 368 – 372.

[30] 徐进力, 邢夏, 唐瑞玲, 等. 动能歧视模式 ICP – MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394 – 402.

Xu J L, Xing X, Tang R L, et al. Determination of 14 trace elements in geochemical samples by ICP – MS using kinetic energy discrimination mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 394 – 402.

[31] 赵志飞, 任小荣, 李策, 等. 氧气反应模式 – 电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤中的镉[J]. 岩矿测

试, 2021, 40(1): 95 – 102.

Zhao Z F, Ren X R, Li C, et al. Determination of cadmium in soil samples by ICP – MS/MS using oxygen reaction mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 95 – 102.

[32] 李诚, 任利锋, 张泽华. 熔融法 – X 射线荧光光谱测定金红石矿石中 18 种主次量元素[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1623 – 1627.

Li C, Ren L F, Zhang Z H. Determination of 18 elements in rutile ore by XRF of fusion sample preparation technique[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(5): 1623 – 1627.

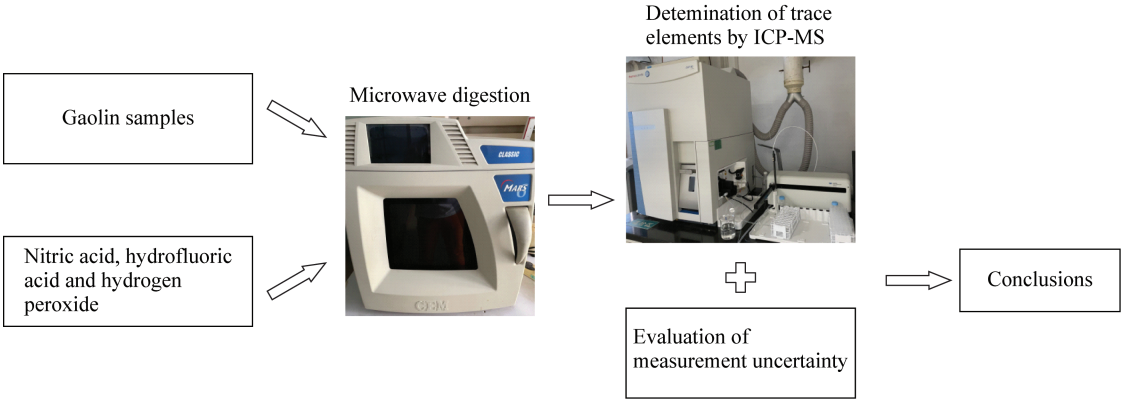
[33] Gazulla M F, Rodrigo S, Vicente M, et al. Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength – dispersive X – ray fluorescence (WD – XRF) [J]. X – Ray Spectrometry, 2010, 39(5): 321 – 327.

Determination of 10 Trace Elements in Kaolin by ICP – MS with Microwave Digestion

LI Li –jun, XUE Jing*
(Shenyang Centre of Geological Survey, China Geological Survey; Key Laboratory for Evolution and Ecological Effect in Black Soil, Ministry of Natural Resources, Shenyang 110032, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Significant microwave digestion was obtained by three – acid system, three – step temperature digestion mode.
- (2) Mass interference was eliminated using a standard solution and kinetic energy discrimination model, which improved the signal to noise ratio and reduced the method detection limit.
- (3) The evaluation uncertainty results showed the method was suitable for rapid batch determination of 10 elements in kaolin.



ABSTRACT

BACKGROUND: As an important aluminosilicate, trace element contents affect the performance of the product. The kaolin standard substances GBW03121, GBW03122, GBW03122a lack the recommended values of ten elements such as arsenic and antimony. Similar rock standard materials were used for monitoring the determination procedure, but the accurate results of the kaolin samples may be affected.

OBJECTIVES: To establish a method for accurate determination of 10 trace elements in kaolin sample such as arsenic and antimony.

METHODS: With microwave digestion technology, the nitrate – hydrofluoric acid system and nitrate – hydrofluoric – peroxide system were compared for the procedural heating conditions and dissolution time of microwave digestion. Interference factors of the inductively coupled plasma mass spectrum were also investigated.

RESULTS: The detection limits of 10 elements were 0.01 – 0.09mg/kg, and measurement limits were 0.03 – 0.30mg/kg. The accuracy and precision of the method were directly verified by using rock reference materials. The element recovery was between 90.9% and 103.2%, and the relative standard deviation (RSD) was between 1.2% and 5.8%. At the same time, a comprehensive evaluation of the uncertainty of the method was carried out, and the method was proved to be accurate and reliable.

CONCLUSIONS: This method has little acid dosage, shortens the measurement time, and reduces the damage on the environment and human, making it suitable for the batch analysis of 10 trace elements in kaolin samples. The method also provides a reference for the determination of the certified values of 10 trace elements such as As and Sb in the national standard material of kaolin.

KEY WORDS: kaolin; trace elements; nitrate – hydrofluoric – peroxide acid dissolution; microwave digestion; inductively coupled plasma – mass spectrometry; kinetic energy discrimination model