

CP-MS 同时测定土壤样品中的镓铟锗

赵朝辉,李可及,邹利平,肖靖

(中国地质科学院矿产综合利用研究所,四川 成都 610041)

摘要:建立了测定土壤样品中镓铟锗元素的 ICP-MS 方法,电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)具有灵敏度高、干扰少、可同时进行多元素分析等优点,现已广泛应用于不同领域各种类型样品中痕量元素的分析测定。试样加入硝酸、氢氟酸,在微波消解仪中进行消解,取出后在电热板上蒸干,1+1 硝酸提取使待测元素完全溶解,以 Rh 元素作为内标校正干扰,电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定样品中镓铟锗元素。方法的检出限为 Ga0.03 ug/g、In0.01 ug/g、Ge0.05 ug/g,精密度优于 5%。整个方法检出限低、简单、快速和准确,经过国家一级地球化学标准物质的分析验证,结果与标准值吻合。

关键词:ICP-MS;微波消解;土壤;Ga;Ge;In

中图分类号:O657.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)03-0052-03

镓铟锗同属于稀散金属,是现代高新技术的重要材料,可以与有色金属组成的各种化合物半导体、电子光学材料、特殊合金、新型功能材料等,广泛用于国防军事、航天航空、医药卫生、当代通讯技术、电子计算机等尖端科学领域。它们在地壳中的含量极低,因此需要建立灵敏度很高的检测方法。目前常用的方法有萃取分光光度法^[1],石墨炉原子吸收法^[2],萃取原子吸收法^[3]等,这些方法分别存在着样品处理流程复杂,试剂耗费量大,灵敏度不高等缺点,不能满足现代分析任务的需求。

本文采用微波密闭消解技术分解样品,ICP-MS 直接测定的方法,减少了样品的污染、易挥发性元素的损失以及分解样品时的试剂消耗,同时简化了分析操作步骤。采用 Rh 元素作为内标消除基体干扰,用 ICP-MS 直接测定样品溶液中的镓,铟,锗。通过国家一级地球化学标准物质的分析验证,结果与标准值吻合,方法准确可靠。

1 试验部分

1.1 仪器及工作条件

仪器:X seriesII 型 ICP-MS(美国热电公司);

MARS 型微波消解仪(美国 CEM 公司)。

ICP-MS 工作条件:RF 功率 1300W;冷却气 13.0L/min;雾化气流量 0.85L/min;辅助气流量 1.0L/min;雾室温度 3℃;模拟电压 2150V;总电压 3850V;采样深度 110mm;采用耐高盐 Xi 锥口;扫描方式为跳峰;测量通道 3。

测定中选用的同位素:71Ga、72Ge、103Rh、115In(其中 103Rh 为内标元素)。

微波消解条件:硝酸、氢氟酸为消解体系,微波发射功率 1000W;温度为 120℃ 时消解 5min;150℃ 时消解 10min;180℃ 时消解 15min。

1.2 试剂及标准溶液

硝酸(优级纯);氢氟酸(优级纯);二次去离子水;

单元素标准溶液(1000 mg/L):Ga、In、Ge 国家标准物质研究中心购置。

内标元素(1000 mg/L):Rh 国家标准物质研究中心购置。

含有 Be、Co、In、U、Ce 等元素的调谐溶液(1mg/L):美国热电公司提供。

1.3 标准系列的配制

吸取一定的混合储备液,用逐步稀释法配制

收稿日期:2012-01-06;改回日期:2012-02-29

作者简介:赵朝辉(1980-),男,工程师,主要从事化学分析测试工作。

Ga、In、Ge 浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列(2% HNO_3),并配制 Rh 浓度为 25 $\mu\text{g/L}$ 的内标溶液。

1.4 样品处理

称取 0.1 g 样品,放入高压微波消解罐中,加入 5 mL 高纯 HNO_3 , 3 mL 高纯 HF,放进微波消解仪中按照设定好的条件进行消解。消解结束后冷却,将消解后的溶液转移至聚四氟乙烯烧杯中,于低温电热板上加热至溶液近干,用少量水吹洗杯壁,加入 10 mL(1 + 1) HNO_3 低温加热至溶液体积为 3 ~ 5 mL;冷却后将溶液转入 100 mL 容量瓶中,定容待测。

1.5 测定

用 10 $\mu\text{g/L}$ Be、Co、In、U、Ce 的调谐溶液优化仪器参数,以提高仪器的灵敏度,降低氧化物水平和双电荷水平,设定好的仪器参数见 1.1 节所述。按照设定好的仪器条件用内标校正基体干扰和漂移,依次测定标准系列和样品溶液。测定结果减去空白后即为实际样品的分析结果。

2 结果与讨论

2.1 消解条件的选择

一次性消解样品,实现镓、铟、锗三个元素的同时测定,关键在于保证样品能够完全分解,同时避免分解过程中待测元素的损失。镓和锗的氯化物都易挥发,其中 GeCl_4 的沸点为 83 $^\circ\text{C}$,溶样如果加入盐酸,损失严重,因此研究中不引入盐酸。而它们的硝酸盐很稳定,不易挥发,即使蒸干也不会损失,因此采用硝酸-氢氟酸体系进行分解。使用微波消解,分解过程完全密闭,试剂不挥发损失,降低了试剂的用量,降低了样品的污染程度。同时由于温度和压力都远高于开放体系,样品的分解效果也更好。

2.2 干扰及其消除

在分析地球化学样品时,非质谱干扰主要来源于样品的基体效应和酸度的影响。通过引入内标校正漂移可以有效消除非质谱干扰。而根据质量数相近的原则,选择 Rh 作为待测元素的内标元素^[4]。本文采用了耐高盐 Xi 锥口,其口径较大,耐盐性高,易保持信号平衡,可有效增加测定的稳定性。同时由于其锥口较大,相对于标准 Xi 接口能显著提高测定灵敏度。内标校正是在线引入与被测元

素有相近的质量数的元素,动态调控因仪器的漂移、溶液性质的变化等因素引起的对测量结果的影响并加以校正。考虑到本方法的需求以及土壤样品中含量极低,选用 Rh105 作为内标元素来进行校正,消除非质谱干扰。

质谱干扰主要来自氧化物、多原子离子和同质异位素。对于镓、铟、锗三个元素,氯和等离子体中大量存在的氩、氧、氢相互结合,形成一些产生同位素干扰的多原子离子,主要有:71ArCl 对 71Ga 的干扰;72 Cl_2 对 72 Ge 的干扰。由于不引入盐酸,完全避免了氯干扰。同质异位素有:115Sn 对 115In 的干扰。用于测定所选择的 In 的同位素是 115In(丰度 95.7%),而 115Sn(丰度 0.3%)与 115In 重叠,会产生 Sn 对 In 的干扰。但是通过选择不受质谱干扰的 118Sn(丰度 24.4%)来定量测定进入样品溶液中 Sn 的浓度后进行数学校正,可得到 In 的准确结果。

校正公式为: $C_{\text{In}} = C_{\text{表观}} - K_{\text{Sn-In}} \times C_{\text{Sn}}$

式中 $C_{\text{表观}}$ 为测定溶液中 In 的直接测定结果, C_{Sn} 为 Sn 的测定结果。 $K_{\text{Sn-In}}$ 是 115Sn 对 115In 的干扰校正系数,通过实验得到为 0.0025。 C_{In} 再乘以稀释因自就得到样品中 In 的含量。一般土壤样品中都不会含有大量的 Sn,通过对 Sn118 进行测定,再计算出 Sn 对 In 的干扰系数,在计算结果中减去即可消除干扰。本次选用的四个土壤样品中 Sn 造成干扰见表 1。

表 1 四个土壤样品中 Sn 的干扰结果

Table 1 Disturbance results of Sn in the four soil samples

标准样品	Sn 含量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	产生的 干扰值	校准测定 值/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
GBW07404	5.7	0.014	0.14
GBW07405	18	0.045	3.75
GBW07406	72	0.180	0.65
GBW07407	3.6	0.009	0.055

2.3 线性方程、相关系数和检出限

据国际理论和化学联合会(IUPAC)的规定,以空白测定不少于 10 次所得的浓度标准偏差,乘 3 便得各元素的检出限。平行进行 12 份样品空白溶液的测定,计算测定值的标准偏差 s,得到方法检出限。测定标准曲线得到线性方程和相关系数。

各元素标准曲线的线性方程、相关系数、方法的

检出限见表 2。

表 2 ICP-MS 测定时的灵敏度、相关系数和方法检出限
Table 2 Sensitivity, correlation coefficient and method detection limit of ICP-MS determination

元素	相关系数/R	线性方程	方法检出限 /ug · g ⁻¹
71Ga	0.9999	$Y = 2623.78x + 94.82$	0.03
72Ge	0.9997	$Y = 562.35x + 62.15$	0.05
115In	0.9999	$Y = 6615.56x + 124.54$	0.01

2.4 测试结果的精密度和准确度

表 3 测定结果精密度

Table 3 Testing results and precision

样品	元素	平均测定 值/ug · g ⁻¹	RSD/%	标准值 /ug · g ⁻¹
GBW	Ga	33.8	2.5	31
07404	Ge	2.12	3.9	1.9
	In	0.14	4.3	0.12
GBW	Ga	34.2	3.4	32
07405	Ge	2.44	3.7	2.6
	In	3.75	4.5	4.1
GBW	Ga	31.4	2.3	30
07406	Ge	3.05	3.5	3.2
	In	0.65	4.5	0.84
BCW	Ga	16.6	3.1	14.8
07407	Ge	1.41	3.5	1.27
	In	0.055	4.9	0.044

按上述校准方法选定 4 个国家一级标样样品 GBW07404 GBW07405 GBW07406 GBW07407 进行测定。精密度的测定实际样品 12 次,计算相对标准

偏差,结果见表 3。

从表 3 可以看出,精密度的精度优于 5%,测定值与标准值吻合,分析方法的准确度可以满足分析要求。

3 结 论

本文采用微波消解方法,可完全分解土壤样品,采用耐高盐接口和内标法降低基体效应,无盐酸体系避免多离子质谱干扰,干扰方程排除同位素干扰,采用 ICP-MS 测定了土壤中的镓、铟、锗含量。方法的检出限为 Ga0.03 ug/g、In0.01 ug/g、Ge0.05 ug/g,精密度的精度优于 5%。方法快速准确、灵敏度高、检出限低。可避免稀散元素传统测定方法操作繁杂,不能同时测定等缺点。

参考文献:

- [1] 彭翠红, 奚长生. 微量稀散元素镓、铟、锗分光光度测定法[J]. 广东化工, 2002, 6(1): 34-37.
- [2] 刘敬东, 林茂青, 肖克. 石墨炉原子吸收光谱法测定岩石中的镓、铟、锗[J]. 化学分析计量, 2003, 1(12): 31-33.
- [3] 缪礼信. 溶剂萃取原子吸收法连续测定地质样品中镓、铟、铊[J]. 分析化学, 1998, 16(10): 918-920.
- [4] 赵朝辉, 易建春, 雷勇. 微波消解/ICP-MS 同时测定酱油中 Pb 和 Cd [J]. 矿产综合利用, 2011(2): 47-48.

Simultaneous Determination of Ga, In and Ge in Soil Samples by ICP-MS

ZHAO Chao-hui, LI Ke-ji, ZOU Li-ping, XIAO Jing

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: An analytical method for the determination of Ga, In and Ge in soil samples by ICP-MS was developed. The ICP-MS has the characteristics of high sensitivity, little disturbance and being able to determine multi-elements simultaneously, which is widely applied to determine trace elements in all kinds of samples in different fields. The samples were digested in Microwave digestion instrument by adding nitric acid and hydrofluoric acid and then were dried on the hot plate. The 1+1 nitric acid extraction were used to make the measured elements dissolved completely. Adopting the Rh as the internal standard to correct disturbance, Ga, In and Ge were determined by ICP-MS. The detections limit for Ga and In and Ge were 0.03 ug/g, 0.01 ug/g and 0.05 ug/g respectively and the degree of precision was more than 5%. The method was validated by the analysis of primary geochemical reference materials, with all of its results consistent with standard values, and was proved to be simple, sensitive and accurate.

Key words: ICP-MS; Microwave digestion; Soil; Ga; Ge; In