ICPMS-2030 分析锰结核中的多种元素含量

ICPMS-129

摘要：本文利用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，采用微波消解法对锰结核样品进行前处理，测定了锰结核样品中 32 种元素含量。实验结果表明，该方法操作简便、快速，线性相关系数良好，精密度高，测试结果准确，使用锰结核标准物质 GBW07296 进行验证，测定值与标准值基本吻合，该方法可适用于锰结核样品中多元素含量的测定。

关键词：ICPMS-2030 微波消解 锰结核 元素测定

锰结核又称多金属结核，表面呈黑色或棕褐色，形状如球状或块状，常见于四千至六千米的海底沉积物表层，主要由铁锰氧化物以及氢氧化物矿物组成。除铁和锰外，还富含有铜、钴、镍、铅、锌以及稀土元素等 30 多种元素，据估计锰结核其总储存量不少于三万亿吨，具有巨大的经济价值，是目前最具有开发价值的海洋矿产之一。

锰结核生长缓慢，记录了其形成过程中丰富的古海洋、古环境信息，在不同的生长环境中其不同元素含量、来源以及富集机理都不相同。准确定量分析锰结核中各元素含量为研究锰结核的沉积环境以及资源潜力评价提供了重要的参考依据。

ICP-MS 作为高灵敏度、线性范围宽、多元素快速分析的无机质谱技术，是痕量、超痕量元素分析的主要手段。本文采用微波消解法处理锰结核样品，使用岛津 ICPMS-2030 分析了锰结核中多种元素含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪 微波消解仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 、HCl 均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

称取 0.05 g 锰结核样品于微波消解罐中，加入 5mL HNO_3、2 mL HCl，加盖置于微波消解仪中消解，升温程序见表 1。冷却后取出，转移至 50 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度线，摇匀，根据样品中元素实际含量稀释不同倍数进行上机测试。同法制备样品空白溶液。

表 1. 微波消解程序

	步骤	控制温度 (°C)	升温时间 (min)
消解程序	1	250	15
	2	250	30

1.4 仪器参数

表 2. ICP-MS 分析条件

参　数	参数设定	参　数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min

炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

结果与讨论

2.1 标准曲线

使用 2% (V/V) HNO_3 将 Li、Be、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Zr、Cd、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Dy、Yb、Lu、Tl、Pb、Bi 元素溶液配制成不同浓度于 50 mL 容量瓶中，标准溶液浓度见表 3。内标元素 ^{103}Rh 浓度为 50 μg/L，采用内标组件在线添加。

表 3. 元素标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度 (μg/L)										
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8	STD9	STD10	STD11
Li*	7	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Be*	9	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
V	51	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Cr	53	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Co	59	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Ni	60	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Cu	65	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Zn	66	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Rb	85	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Sr	88	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Y	89	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Zr	90	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Cd	111	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Cs	133	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Ba	135	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
La	139	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Ce	140	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Pr	141	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Nd	146	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Sm	147	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Eu	151	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Gd	157	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Tb	159	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Dy	161	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Ho	165	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0

Er	166	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Tm	169	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Yb	172	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Lu	175	0.0	--	--	--	--	--	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Tl	203	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Pb	208	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--
Bi	209	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	--	--	--	--	--

注：* 为非碰撞模式，其它元素均为使用氦气碰撞模式。

2.2 部分元素标准曲线如下：

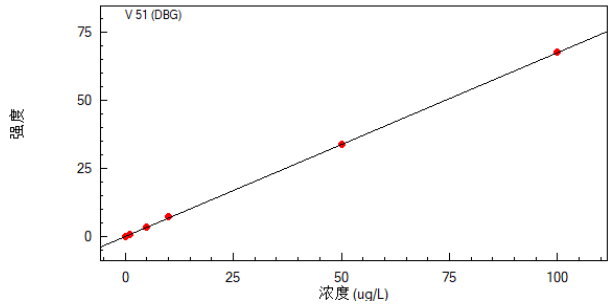

图 1. V 元素的标准曲线 r=0.99998

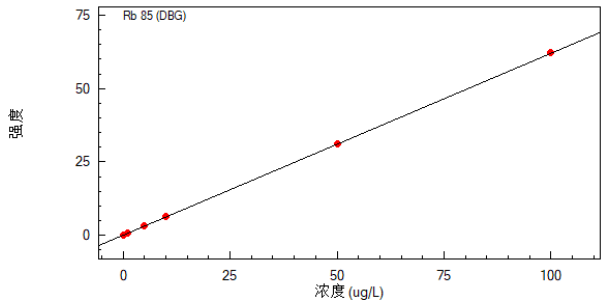

图 2. Rb 元素的标准曲线 r=0.99999

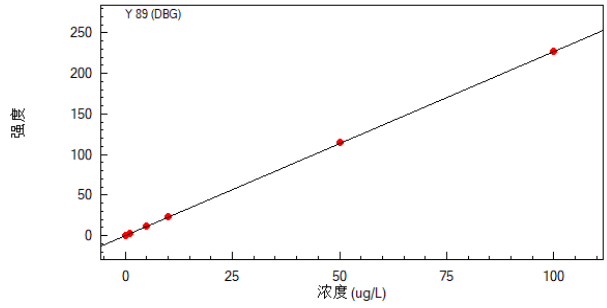

图 3. Y 元素的标准曲线 r=0.99997

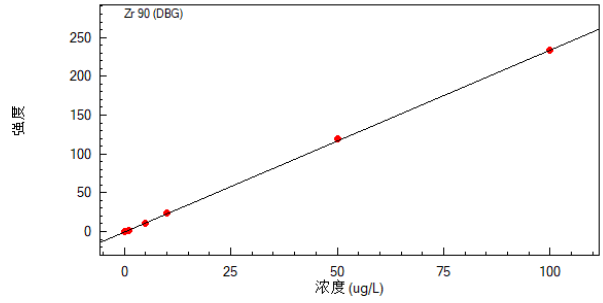

图 4. Zr 元素的标准曲线 r=0.99991

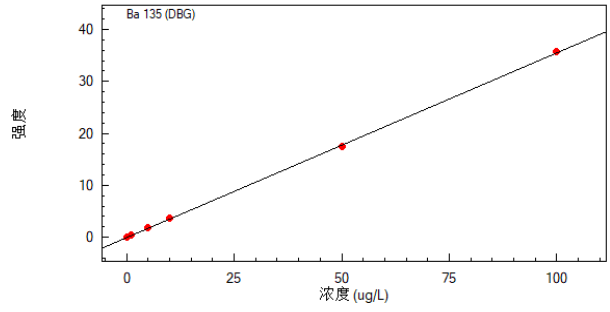

图 5. Ba 元素的标准曲线 r=0.99997

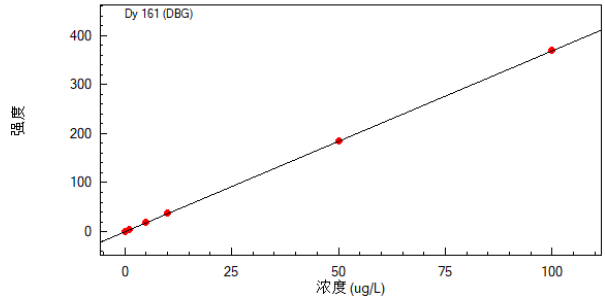

图 6. Dy 元素的标准曲线 r=1.00000

2.3 锰结核样品分析结果及检出限

使用 ICP-MS 法直接测定锰结核样品中的 32 种元素含量，同时对样品空白进行 11 次测定，计算各元素的方法检出限。

表 4. 锰结核样品分析结果

元素	方法检出限 (μg/g)	样品测定结果 (μg/g)	RSD (%)	元素	方法检出限 (μg/g)	样品测定结果 (μg/g)	RSD (%)
Li	0.001	73	2.34	Ce	0.002	575	2.66
Be	0.001	2.9	1.10	Pr	0.0004	48	1.63
V	0.002	483	1.38	Nd	0.001	212	2.82
Cr	0.016	15	0.57	Sm	0.001	49	3.80
Co	0.001	2980	2.55	Eu	0.00006	12	1.46
Ni	0.018	10600	2.58	Gd	0.001	49	1.00
Cu	0.15	6860	1.72	Tb	0.00005	7.4	1.15
Zn	0.73	920	1.37	Dy	0.0002	43	1.81
Rb	0.004	14	1.59	Ho	0.001	8.3	1.08
Sr	0.008	857	2.97	Er	0.0001	23	1.64
Y	0.001	131	1.81	Tm	0.00004	3.2	1.02
Zr	0.006	602	3.06	Yb	0.0001	21	1.17
Cd	0.001	8.7	0.84	Lu	0.0001	3.2	1.71
Cs	0.0004	0.80	3.17	Tl	0.001	155	1.88
Ba	0.01	1780	2.80	Pb	0.021	688	0.44
La	0.002	195	3.16	Bi	0.31	15	0.74

2.4 方法准确性

按照实验方法，测定锰结核 GBW 07296 标准物质。分析结果表明，样品测定值与标准值吻合，该法的精密度和准确度较高。

表 5. 锰结核标准物质（GBW 07296）分析结果

元素	GBW07296 标准值 (μg/g)	GBW07296 测定结果 (μg/g)	RSD (%)	元素	GBW07296 标准值 (μg/g)	GBW07296 测定结果 (μg/g)	RSD (%)
Li	205±17	206	2.00	Ce	249±21	255	2.73
Be	2.0±0.6	1.4	3.31	Pr	29±2	31	2.45
V	442±51	489	1.62	Nd	121±15	130	2.97
Cr	18±4	15	2.31	Sm	31±2	32	3.24
Co	1700±100	1740	0.97	Eu	7.6±0.7	7.9	1.02
Ni	15500±700	15900	0.81	Gd	28±4	31	0.98
Cu	13600±400	13500	1.36	Tb	4.6±0.5	4.8	1.79
Zn	--	--	--	Dy	27±3	27	2.17
Rb	17±3	18	4.11	Ho	5.1±0.3	5.2	3.06

Sr	561±62	567	4.23	Er	13±1	14	2.39
Y	84±3	86	3.57	Tm	1.9±0.1	1.9	2.09
Zr	256±31	264	4.27	Yb	12±1	13	0.89
Cd	23±3	21	1.80	Lu	1.8±0.2	2.0	2.03
Cs	1.2±0.3	1.2	2.72	Tl	167±17	181	2.41
Ba	2400±200	2590	2.19	Pb	328±33	323	0.67
La	96±10	102	3.35	Bi	5±1	6.0	0.73

结论

采用硝酸盐酸混酸微波消解锰结核样品，建立了岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定锰结核中 32 种元素含量的分析方法。实验过程中以锰结核 GBW 07296 标准物质进行验证，分析结果与标准值吻合。该方法操作简便、快速，线性相关系数良好，相关系数大于 0.9998，检出限低，各元素检出限都在 0.00004-0.73 μg/g 之间，精密度高，相对标准偏差 (RSD, n=3) 小于 3.5%，测试结果准确，可适用于锰结核样品中多元素含量的测定。

岛津企业管理(中国)有限公司分析中心
Shimadzu(China)CO.,LTD. Analytical Applications Center
上海市徐汇区宜州路180号B2栋
Building B2, No.180 Yizhou Road, Shanghai
咨询电话：021-34193996
Hotline：021-34193996
http://www.shimadzu.com.cn