

元素活动态提取条件和分析方法的应用研究

徐进力^{1,2)}, 邢夏^{1,2)}, 张鹏鹏^{1,2)}, 胡梦颖^{1,2)}, 白金峰^{1,2)}, 张勤^{1,2)}, 王学求^{1,2)}

1) 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊, 065000;

2) 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北廊坊, 065000

内容提要: 元素活动态分析作为深穿透地球化学的新方法, 得到了广泛的应用。实验对水提取态、黏土吸附态、有机结合态和铁锰氧化物结合态四种元素活动态的提取条件进行了系统研究, 分别考察了提取时间、液固比、离心转速、提取液放置时间对提取效果的影响, 确定了元素活动态的最佳提取条件: 提取时间为 24h, 液固比为 10 : 1, 离心转速 4000rpm; 提取液采用新型的高分辨率等离子体质谱法 (HR-ICP-MS) 测定, 该仪器具有强大的动态线性范围($10^{-12} \sim 10^{12}$) 和高灵敏度, 使可同时测定的元素拓展至 50 余种, 可以大大提高工作效率。对 HR-ICP-MS 的主要工作条件: 辅助气流量、样品气流量和采样深度等利用响应面法进行了优化。本法将传统的过滤法改为离心法, 避免了滤纸或穿滤引入的误差; 将新型的高分辨率等离子体质谱法 (HR-ICP-MS) 应用到提取液的测定, 提升了多元素同时分析能力, 大大提高工作效率, 同时也降低了该方法的检出限, 改善了测定结果的精密度。依据实验结果, 建立了 HR-ICP-MS 对四种元素活动态的分析方法, 分别得到了四种活动态中各元素的方法检出限和方法精密度, 水提取态、黏土吸附态、有机结合态和铁锰氧化物结合态中各元素的精密度范围依次为 3.4%~38.1%、3.78%~35.7%、2.41%~35.9%、2.26%~32.5%; 通过顺序提取, 将四个相态中提取到的元素量和残渣中残留进行加和, 得到 50 个元素的加和结果, 验证了该方法的准确度(RE) 为 -29%~-1.3%, 满足当前元素活动态的分析测试需求。

关键词: 元素活动态; 水提取态; 黏土吸附态; 有机结合态; 铁锰氧化物态; 高分辨率电感耦合等离子体质谱

地表的矿产资源已接近枯竭, 寻找隐伏矿床 (Xie Xuejin, 1998; 2003) 的任务迫在眉睫, 而寻找隐伏矿床的关键是金属元素活动态分析方法 (Xie Xuejin, 1995; Wang Xueqiu, 1998)。目前有关金属元素活动态分析方法的研究较少, 金属元素活动态 (Wen Xueqin, 2006; Liu Hongyan et al., 2006) 的核心部分集中体现在提取方法和测定方法两方面。在国内, 元素活动态的提取方法 (Zang Xiaolong et al., 2017) 存在差异, 但在提取剂的使用上一般是固定的。国外方面, 美国内华达 Mike 金铜矿的对比结果显示: 中国的金属活动态测量方法在一定程度上要优于澳大利亚的活动金属离子法 (MMI) 和加拿大的酶提取法 (Enzyme Leach) (Wang Xueqiu et al., 2005)。针对这一问题, 学者利用金属活动态提取法研制了两阶段提取法, 而酶提取和活动金属

离子法在打开载体后, 只能将呈离子态的元素溶于提取液中, 后两种方法测出金的含量要低得多, 异常无法显现。

分析方法方面, 近年来发展较为缓慢, 传统的分析方法基本以单元素分析方法为主的原子荧光光谱法 (AFS) (Zhang Zhong et al., 1997) 和原子吸收光谱法 (AAS) (Lu Yinxu et al., 2000; Bai Jinfeng et al., 2006), 其已无法满足当前勘查地球化学工作中元素活动态分析的需要, 且该方法检出限较高, 元素活动态提取到的大部分元素的含量远远低于 AAS 和 AFS 原的检出范围, 能够测定的元素很少。2000 年 Lu Yinxu et al. (2000) 对元素活动态各相中 11 种以上元素的分析方法, 研究了分别利用火焰和石墨炉原子吸收光谱法测定中的关键步骤, 并获得良好的测定精密度; 2010 年 Liu Yaxuan et al. (2010)

注: 本文为中国地质调查局地质调查项目 (编号 DD20190518) 资助成果。
收稿日期: 2019-07-17; 改回日期: 2019-08-30; 网络发表日期: 2019-09-12; 责任编辑: 周健。
作者简介: 徐进力, 男, 1982 年生。高级工程师, 从事地球化学样品的分析方法研究工作。Email: 80368070@qq.com。

引用本文: 徐进力, 邢夏, 张鹏鹏, 胡梦颖, 白金峰, 张勤, 王学求. 2020. 元素活动态提取条件和分析方法的应用研究. 地质学报, 94(3): 982~990. doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020101.
Xu Jinli, Xing Xia, Zhang Pengpeng, Hu Mengying, Bai Jinfeng, Zhang Qin, Wang Xueqiu. 2020. Application research on extraction conditions and analysis methods of active state elements. Acta Geologica Sinica, 94(3): 982~990.

研究了 ICP-MS 法在元素活动态分析中的应用,将具有多元素同时测定能力的 ICP-MS 应用到元素活动态分析中,大大提高了工作效率,并取得了满意的实验结果。

中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所引进的高分辨率等离子体质谱仪(Bai Jinfeng et al.,2011;Bai Jinfeng et al.,2012;Liang Banghong et al.,2016),由于其新装备了法拉第杯检测系统,具有低、中、高三个分辨率,大大提高了该仪器的抗干扰能力,同时该仪器的灵敏度很高,信噪比很高、动态线性范围很宽($10^{-12} \sim 10^{12}$),使该仪器同时测定多元素的能力得到大幅度提升,而且元素的检出限得到进一步降低。综合文献报道,目前国内外对 HR-ICP-MS 的应用研究主要在同位素比值测定(Sambuddha Misra,2014)、高纯金属或金属氧化物中的杂质元素测定(Xie Hualin,2007)、水中痕量元素测定(Yoshiki Sohrina et al.,1998;Angela Milnea et al.,2010;Markusa et al.,2018)、生物样品中的痕量元素测定(Paul et al.,2003)以及岩石样品中的微量、痕量元素(Gao Jianfeng et al.,2003)和稀土元素测定(Bai Jinfeng et al.,2011)。本方法将 ELEMENT XR 型 HR-ICP-MS 引入到元素活动态的分析中,有望为元素含量极低的元素活动态研究提供更加可靠的分析技术保证,推动活动态分析的进一步发展。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂、材料

ELEMENT XR 型高分辨率感耦等离子体质谱仪,Thermo Scientific 公司生产。

HNO₃、HF、HClO₄、HCl CH₃COONH₄、Na₄P₂O₇·10H₂O、NH₂HO·HCl 均为优级纯,北京化工厂;去离子水,18MΩ·cm,自制;氦气,纯度大于 99.99%;元素标准储备溶液:1mg/mL(国家钢铁材料测试中心);内标元素:Rh(10 ng/mL),测定时通过三通管道在线加入;形态国家一级标准物质,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

1.2 仪器工作参数及方法参数

仪器工作参数范围见表 1,方法参数见表 2、3。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

为了使仪器的最优化条件尽可能满足全部可测质量数范围,优化条件所选待测元素应满足以下两

表 1 仪器工作参数

Table 1 Instrument operating parameters

参数	设定值	参数	设定值
等离子体功率(W)	1200~1450	炬管水平位置(mm)	4.0~4.3
雾化气流量(L/min)	0.95	炬管垂直位置(mm)	2.6~3.0
辅助气流量(L/min)	0.56	采样深度(mm)	-2.3
冷却气流量(L/min)	14	采样锥孔径(mm)	1.1
蠕动泵速(r/min)	25	截取锥孔径(mm)	0.8

表 2 方法参数

Table 2 Methods and parameters

参数	低分辨	中分辨	高分辨
质量数窗口(%)	20	125	125
积分窗口(%)	20	60	60
每点积分时间(s)	0.01	0.015	0.02
每峰采样点数	25	20	20
扫描次数	2×2	2×2	2×2
扫描类型	Escan	Escan	Escan
检测方式	Triple	Triple	Triple

表 3 测定元素的质量数和分辨率

Table 3 The mass and resolution of elements

序号	元素	质量数	分辨率	元素	质量数	分辨率	元素	质量数	分辨率
1	Li	7	LR	Pr	141	LR	U	238	LR
2	Be	9	LR	Nd	146	LR	Na	23	MR
3	Ge	74	LR	Sm	147	LR	Mg	24	MR
4	Se	82	LR	Eu	153	LR	Al	27	MR
5	Rb	85	LR	Gd	157	LR	P	31	MR
6	Sr	88	LR	Tb	159	LR	Ca	44	MR
7	Y	89	LR	Dy	163	LR	Sc	45	MR
8	Zr	90	LR	Ho	165	LR	Ti	47	MR
9	Nb	93	LR	Er	166	LR	V	51	MR
10	Mo	95	LR	Tm	169	LR	Cr	52	MR
11	Ag	107	LR	Yb	172	LR	Mn	55	MR
12	Cd	111	LR	Lu	175	LR	Fe	57	MR
13	In	115	LR	Ta	181	LR	Co	59	MR
14	Sn	118	LR	W	182	LR	Ni	60	MR
15	Sb	121	LR	Au	197	LR	Cu	63	MR
16	Te	126	LR	Hg	202	LR	Zn	68	MR
17	Cs	133	LR	Tl	205	LR	Ga	69	MR
18	Ba	137	LR	Pb	208	LR	K	39	HR
19	La	139	LR	Bi	209	LR	As	75	HR
20	Ce	140	LR	Th	232	LR			

注:LR:低分辨;MR:中分辨;HR:高分辨

点要求:① 应覆盖整个质量数范围,并基本均匀分布;② 应包括低、中、高三种分辨率模式:¹¹B(LR)、⁵⁹Co(MR)、¹⁰³Rh(LR/MR/HR)、¹¹⁵In(LR/MR/HR)、¹³⁷Ba(LR)、¹⁴⁰Ce(LR)、²³⁸U(LR),实验结果表明所选元素的质谱行为一致,其最优仪器条件均在所选参数范围内,且通过响应面方程分析法(Gu Xue et al.,2017),全面地考察每一个所选择的仪器条件,具体选择的优化参数范围为:辅助气流量 0.49~0.69L/min;雾化气流量 0.94~

0.96L/min;采样深度-2.0~-2.4mm。将所得试验结果进行数学处理,分别选择每个质量数的最大强度值作为标准,对该质量数对应的所有强度值进行归一标准化处理,如果认定每个质量数在仪器优化试验中所占权重相同,对每组仪器条件下各质量数的强度归一标准化数值取算术平均值,该平均值即可作为该仪器条件下对应的全质量数范围内的信号平均值,以信号平均值作为仪器条件优化的目标函数,对其进行多项式回归及响应面分析,得到HR-ICP-MS仪器的最优化工作条件(见表1)。

2.2 提取条件

实验过程中,称取样品 5.00 g 于 250 mL 离心瓶中,按照实验方法加入提取剂,分别对水提取态(WEM)、黏土吸附态(CAM)、有机结合态(OBM)、铁锰氧化物态(MM)中提取的 Li、Be、Na、Mg、Al、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ta、W、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Th 和 U 共 59 个元素进行了 HR-ICP-MS 测定,选择测定结果超过空白水平 3 倍以上的元素进行讨论分析。每个实验条件下每个样品平行 2~3 份,取平均值作为测定结果。选择测定结果超过样品空白水平

3 倍以上的元素进行讨论分析,未见统计的元素基本是含量低于 3 倍空白水平。每个实验条件下每个样品平行 2~3 份,取平均值作为测定结果。

2.2.1 提取时间

水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态均选择国家一级形态标准物质 GBW07442 进行试验,各相加入相应的提取剂分别提取 1h、4h、8h、12h、24 h 和 36 h,研究提取时间对各相元素提取效果的影响。

实验结果(表 4)表明:在水提取相中和有机结合相中有一部分元素在短短 1h 内即能达到提取平衡;而其余大部分元素则需要提取时间达到 24h 后才能达到提取平衡;提取过程表现异常现象有:水提取相中 U 的含量在试验提取时间范围内一直随提取时间增加而增加;其中水提取相中的 Ba、黏土吸附相中 P 和 Ba、有机结合相中 Li 和 Mg、铁锰氧化物相中 Sb 和 Ba,随提取时间的变化趋势为前 1h 内提取含量即达到最大值,随着提取时间的增加其提取含量逐步下降,水提取相中的 Ba 在 12h 后达到提取平衡,表现异常的其他几个元素在 24h 后均可达到提取平衡。根据实验结果为了保证每一相中的各元素提取完全,可以选择各相态的提取时间为 24h。

表 4 各相达到提取平衡时对应提取时间			
Table 4 Corresponding extraction time when each phase reaches the extraction equilibrium			
元素活动态	提取时间 1 h(达到提取平衡)	提取时间 24 h(达到提取平衡)	异常元素
WEM	Na、Mg、Ca、Rb、Tl	Li、Si、K、Mn、Sr、Mo、Sb、W	U、Ba
CAM	K、Ca、Cu、Zn、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Tl	Li、Mg、Si、Mn、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd、Y、Sb、Cs、Ce、Tl、U	P、Ba
OBM		Be、Ti、V、Mn、Ni、Ga、Sr、Mo、Sb、Ba、W、U	Li、Mg
MM		Li、Be、Mg、Al、Si、P、V、Cr、Cu、Ga、Cd、U 和稀土类元素	Sb、Ba

表 5 各相达到提取平衡时的液固比				
Table 5 Corresponding liquid-solid ratio when each phase reaches the extraction equilibrium				
元素活动态	液固比			
	5 : 1(达到提取平衡)	10 : 1(达到提取平衡)	15 : 1(达到提取平衡)	异常元素
WEM	Ca、Sr	Li、P、Mo、Sb、W	K、Zn、Rb、Cs	-
CAM	-	Li、Na、Mg、K、Ca、Ni、Rb、Cs、Tl、U	-	P、Mn、Cu、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Eu、Dy、W
OBM	-	Be、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Mo、Cd、Sb、W、Th、U	K、Ga、Rb、Sr、Y、Ba、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Tl	-
MM	-	Na、Mg、K、Ca、Mn、Sr、Cd	Li、Be、Al、Si、P、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Ag、Sb、Ga、Ba、W、Tl、Pb、Bi 和稀土元素	Sc、Ti、Cs、Th

2.2.2 液固比

液固比即加入提取剂和样品质量的比率,实验采用固定称样量,加入不同体积的提取剂,分别采用 2.5 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1 和 20 : 1 五种液固比,提取 24 h 研究液固比对水提取态、黏土吸附态、有

机结合态、铁锰氧化物态元素提取效果的影响。实验结果(表 5)表明:当液固比为 2.5 : 1、5 : 1 时各相中各元素均达不到提取平衡,说明液固比在 5 : 1 以下时,元素在各相中达到了饱和状态,液固比过小不足以提取样品中全部的元素,当液固

比在 10 : 1 和 15 : 1 时大部分元素基本达到了提取平衡。异常现象表现为:黏土吸附态中 P、Mn、Cu、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Eu、Dy、W 和铁锰氧化物态中 Sc、Ti、Cs、Th 的提取含量随液固比的加大在不断上升,且在试验液固比范围内一直保持上升趋势,没有达到提取平衡。

根据实验结果的统计,也确保每一相中的各元素提取完全,可以选择提取剂和固体样品的比例为 15 : 1,液固比例过小不足以将各元素的量提取完全,液固比过大,稀释比也会较大,将会导致部分微量和痕量元素的测定结果误差较大,不能为勘查地球化学提供真实可靠的数据。

2.2.3 离心转速

水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态在经过提取剂的浸泡后,传统的固液分离方法一般采用过滤的方式,但是过滤过程有其一定的弊端(Bai Jinfeng et al., 2001):① 在溶液转移过程中可能引入污染;② 采用滤纸过滤部分非水提取成分容易形成穿滤;③ 一些较大颗粒的可溶性胶体可以透过滤纸进入溶液,而离心可能使这些较大颗粒的胶体沉降,不能进入最后的提取液中;④ 用滤纸过滤易引起玷污和穿滤,操作繁琐,工作效率较低。而采用高速离心机进行固液分离不需要样品溶液的转移,也不会引入二次污染,且操作将更加简便,工作效率高。

实验以 15 : 1 的液固比加入提取剂,提取 24 h,分别采用 4000rpm、8000rpm、10000rpm 和 12000rpm 四种离心转速分离上清液,研究离心转速对水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态元素提取效果的影响。

试验结果表明:离心转速在 4000rpm、8000rpm、10000rpm 变化到 12000rpm,水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态中能统计出结果的元素,其浓度变化均不大,只有水提取态中 Ba 的浓度随着离心转速的增加呈现减小的趋势,当离心转速达到 10000rpm 以上,其浓度不再变化。根据试验结果可以认为当离心转速达到 4000rpm 时,已经可以较好地分离水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态的提取液与残渣;同时,在元素活动态的提取方法中,只称量一次样品,水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态依次提取,因此,采用较低的离心转速,固体样渣的致密程度低,更有利于顺序提取时下一相的提取,而且离心转速的降低还可以节约操作时间、延长离心机使用

寿命。研究中,选用 4000rpm 的离心转速分离水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态提取液。

2.2.4 放置时间

提取液经过离心分离后得到上层澄清液,澄清液的放置时间应该会影响部分元素的测定结果。例如水提取态中存在可溶性的离子、络合物等,还含有部分超微细的金属、胶体颗粒等,以及一些易水解元素发生水解生成的氢氧化物颗粒,随着放置时间的变化,由于胶体颗粒存在电荷会发生沉降现象,且可溶性的离子、络合物会伴随沉降,导致可溶性的离子、络合物等一些元素测定结果偏低;一些易水解元素发生水解生成的氢氧化物颗粒会发生沉淀现象,沉淀也会伴随共沉淀现象的发生,也会影响部分元素的测定结果,因此,提取液的放置时间对测定结果有一定影响。

实验以 15 : 1 的液固比加入提取剂,提取 24 h,采用 4000rpm 离心转速分离上清液,取出上清液后将上清液放置 2h、6h、24h、120h、360h 后分取溶液稀释测定,研究放置时间对水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态元素提取效果的影响。

实验结果表明:随着沉降时间从 2h 到 360h,水提取态中 Li 和 Mo 的浓度呈缓慢降低的趋势,K 的浓度则呈现出先升高后降低的趋势,浓度最大值对应的沉降的时间为 24h;P 的浓度则呈现增加的现象,当沉降时间达到 24h 后,浓度基本保持稳定;黏土吸附态中 Mg、Sr、Cs、Tl 的浓度呈缓慢降低的趋势,Ba、Mo 的浓度则呈现出先升高后降低的趋势,其中 Ba 变化较大,Mo 变化较小,两者峰值对应的沉降时间拐点均为 24h;有机结合态 Li、Mo 及稀土类元素和铁锰氧化物态中 Ca、Mn、Na、Mg、Sr、Rb、Y、Nd、K、Fe、Pb 等元素的浓度均表现出随着沉降时间的增加呈现缓慢降低的现象。

根据统计的试验结果,印证了在提取液中共沉降现象和共沉淀现象存在的可能性。胶体颗粒的共沉降和易水解元素的共沉淀现象均会使提取液中的元素浓度随着放置时间的增加出现持续降低的现象;而部分元素的浓度随沉降时间的增加先升高后降低,可能是由于在分离离心后的溶液时,极小部分样渣被带入提取液中,随着沉降时间的增加,这些元素被浸取出来,导致该元素的浓度增加,或者是由于发生共沉降和共沉淀的元素随着放置时间的增加再次被释放到提取液中,也会导致该元素的浓度增加。

在实际工作中,分离后的提取液,有时会带入极

少量的大颗粒非活动态成分,建议将提取液放置一段时间使大颗粒成分沉降后再分液测定,但放置时间不宜过长,24h 内为宜。

根据 2.2.1~2.2.4 节的试验结果,可以认为水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态的提取条件以固液比 10 : 1、提取时间为 24 h 后以离心转速 4000rpm 分离提取液,将提取液放置 24 h 后再次分取稀释的条件为宜。

3 方法质量参数

3.1 分析方法准确度的控制

由于元素活动态提取到的元素缺乏标准物质的监控,导致提取结果的准确度无法控制,因此在测定过程中只能对仪器测定的准确度进行监控,保证测定结果满足测定的要求,试验中采用酸溶法(HNO₃ + HF + HClO₄)分解国家级标准物质 6

个,然后测定能够被酸分解出的元素,计算该元素的测定相对误差,计算结果统计见图 1,测定结果的相对误差均在 ±10 % 以内,能够满足分析测定的要求。

3.2 方法检出限

方法检出限是衡量分析方法极为重要的技术指标,它除与仪器的测定灵敏度、精密度和仪器检出限有关外,还与方法的过程空白值和溶液的总稀释因子有关。按照水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态的提取步骤,制备样品空白溶液 12 份,在优化的仪器条件下,测定了 59 种元素,分别计算相应的标准偏差 s,以 3s 计算方法的检出限(稀释因子 DF=100),结果见表 6,其中由于有机结合态的提取剂为焦磷酸钠,试剂引入了测定元素 P 和 Na,而且元素活动态是顺序提取,因此有机结合态和铁锰氧化物态不统计 P 和 Na 的检出限。

表 6 方法检出限(×10⁻⁹)
Table 6 Detection limit(×10⁻⁹)

序号	元素	WEM	CAM	OBM	MM	元素	WEM	CAM	OBM	MM
1	Li	9.9	8.7	19.0	10.2	La	3.2	1.5	1.8	0.7
2	Be	1.6	1.2	1.5	1.8	Ce	4.8	2.3	28	1.9
3	P	121	74	/	/	Pr	1.0	0.4	0.4	0.2
4	Sc	3.1	0.9	3.2	0.6	Nd	4.1	1.4	1.8	1.2
5	Ti	166	46	174	40	Sm	0.7	0.4	0.6	0.4
6	V	16	1.8	3.9	2.2	Eu	0.2	0.1	0.2	0.1
7	Cr	70	66	69	56	Gd	0.8	0.4	0.8	0.3
8	Mn	46	14	26	17	Tb	0.1	0.1	0.2	0.2
9	Co	2.9	3.5	0.9	0.5	Dy	0.5	0.2	0.8	0.4
10	Ni	7.5	23	33	17	Ho	0.2	0.1	0.3	0.1
11	Cu	9.7	10	13	20	Er	0.6	0.2	0.5	0.2
12	Zn	38	72	46	52	Tm	0.1	0.2	0.2	0.0
13	Ga	3.3	0.4	0.6	0.8	Yb	0.4	17	0.8	0.2
14	Ge	1.0	0.8	1.4	11.2	Lu	0.2	0.0	0.6	0.1
15	As	12	25	25	197	Ta	1.1	4.3	3.8	0.2
16	Se	40	38	35	28	W	0.9	1.1	11	0.5
17	Rb	5.8	2.2	7.9	1.9	Au	0.2	2.5	0.2	0.2
18	Sr	33	17	14	13	Hg	0.5	0.5	0.7	0.3
19	Y	2.8	0.8	7.2	0.7	Tl	0.4	0.2	1.2	1.0
20	Zr	15	2.4	95	2.4	Pb	16	9.8	14	13
21	Nb	12	0.8	23	3.1	Bi	0.3	0.5	2.4	0.5
22	Mo	1.4	1.1	1.2	0.8	Th	2.4	0.5	5.4	0.3
23	Ag	0.5	0.7	0.9	1.0	U	0.8	0.8	3.1	0.5
24	Cd	0.7	0.6	0.6	0.5	K*	15	14	5.5	18
25	In	0.1	0.2	0.1	0.1	Ca*	3.2	1.7	1.6	1.3
26	Sn	2.1	38	39	2.3	Fe*	2.2	1.1	2.0	1.4
27	Sb	1.2	3.4	5.1	0.9	Na*	1.7	1.7	/	/
28	Te	1.3	0.9	1.4	1.1	Mg*	2.0	0.5	1.9	0.7
29	Cs	0.4	0.2	0.2	0.2	Al*	8.3	0.8	3.1	1.4
30	Ba	99	168	72	85					

注:标*的元素含量单位为×10⁻⁶。

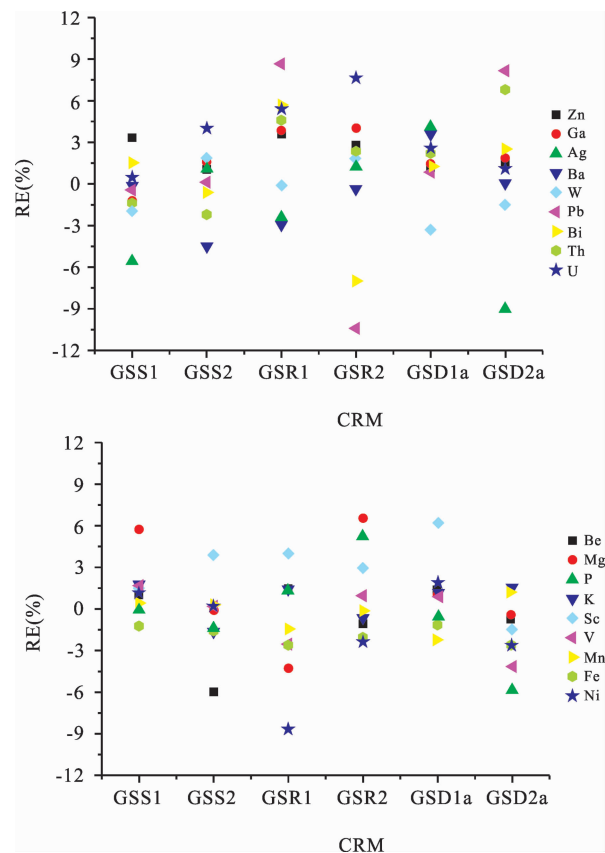


图 1 国家一级标准物质测定结果的准确度

Fig. 1 The accuracy of measurement results of Certified Reference Materials (CRM)

3.3 方法精密度

选择国家级土壤形态成分分析标准物质 GBW07442(GSF2)和 GBW07444(GSF4),按照水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态提取步骤,分别制备样品溶液 12 份,测定其中的 59 种元素含量,有机结合态和铁锰氧化物态测定 57 元素,计算各元素相对标准偏差(RSD),即精密度,水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态中各元素的精密度范围依次为 3.4%~38.1%, 3.78%~35.7%, 2.41%~35.9%, 2.26%~32.5%;其中水提取态和黏土吸附态的方法精密度数据共 118 组,有机结合态和铁锰氧化物态的方法精密度数据共 114 组,依次按照小于 10%,10%~

表 7 精密度统计结果

元素活动态	RSD			
	<10%	10%~20%	20%~30%	>30%
WEM	50.8%	24.6%	21.2%	3.4%
CAM	61.8%	24.6%	10.2%	3.4%
OBM	65.8%	26.3%	7.02%	0.9%
MM	50.0%	43.0%	5.3%	1.7%

表 8 GBW07442 顺序提取实验结果 (×10⁻⁶)

Table 8 The sequential extraction experiment results of GBW07442 (×10 ⁻⁶)									
序号	元素	WEM	CAM	OBM	MM	RM	SUM	Total Content	RE (%)
1	Ag *	0.86	0.96	30	92	134	258	343	-25
2	In *	0.1	0.09	2.9	1.8	51	56	67	-16
3	Te *	0.59	0.71	2.5	4.1	37	45	43	5.2
4	Li	0.16	0.50	0.21	3.2	29	33	36	-9.1
5	Be	0.002	0.001	0.14	0.19	1.8	2.2	2.2	-1.3
6	Ti	0.11	0.07	13	4.3	3201	3219	3726	-14
7	V	0.51	0.24	3.7	4.6	58	67	77	-13
8	Cr	0.28	0.32	5.8	7.5	62	76	91	-16
9	Mn	0.06	44	48	205	275	572	626	-8.7
10	Co	0.004	0.05	0.26	3.6	7.7	11.6	13	-11
11	Ni	0.05	0.1	0.59	5.9	18	25	29	-13
12	Cu	0.34	0.56	8.5	6.2	27	42	47	-10
13	Zn	0.12	1.67	20	40	50	111	124	-10
14	Ga	0.002	0.001	0.03	0.46	15	15	17	-12
15	Rb	0.05	0.63	0.11	1.02	80	81	94	-14
16	Sr	3.5	46	14	80	210	353	360	-2.0
17	Mo	0.13	0.04	0.05	0.02	0.63	0.9	1.02	-12
18	Cd	0.0012	0.03	0.02	0.09	0.08	0.2	0.24	-17
19	Sb	0.04	0.03	0.11	0.04	1.09	1.3	1.47	-12
20	Cs	0.0004	0.04	0.01	0.05	5.18	5.3	6.1	-13
21	Ba	0.48	39	12	71	585	708	749	-5.5
22	Y	0.002	0.007	1.4	2.1	14	18	21	-13
23	La	0.002	0.007	1.3	2.6	26	30	35	-16
24	Ce	0.005	0.014	3.2	3.9	49	56	67	-15
25	Pr	0.001	0.001	0.36	0.49	6.3	7.1	8.3	-14
26	Nd	0.002	0.007	1.43	1.96	23	27	31	-15
27	Sm	0.0004	0.0018	0.32	0.41	4.5	5.2	5.8	-10
28	Eu	0.0004	0.021	0.07	0.12	1.1	1.3	1.5	-11
29	Tb	0.0001	0.0002	0.05	0.07	0.64	0.80	0.83	-3.6
30	Dy	0.0003	0.001	0.26	0.38	2.9	3.5	3.9	-10
31	Ho	0.0001	0.0002	0.05	0.08	0.59	0.70	0.79	-11
32	Er	0.0002	0.0006	0.12	0.18	1.60	1.90	2.06	-7.8
33	Tm	0	0.0001	0.02	0.02	0.21	0.20	0.26	-23
34	Yb	0.0002	0.0004	0.11	0.12	1.53	1.8	1.96	-8.2
35	Lu	0.0001	0.0001	0.02	0.02	0.22	0.20	0.28	-29
36	Ta	0.001	0.0002	0.002	0.004	0.95	1.0	1.04	-3.8
37	W	0.093	0.045	0.18	0.03	1.82	2.2	2.31	-4.8
38	Tl	0.0004	0.011	0.01	0.02	0.37	0.40	0.47	-15
39	Pb	0.12	0.18	7.2	19	26	52	62	-16
40	Bi	0.001	0.001	0.03	0.17	0.92	1.1	1.5	-26
41	Th	0.001	0.001	0.58	0.02	9.4	10	11	-11
42	U	0.009	0.051	0.34	0.1	1.9	2.4	2.6	-8.4
43	Sc	0.001	0.001	0.3	0.03	9.4	9.8	11.1	-12
44	Nb	0.004	0.002	0.07	0.05	12	12	14	-13
45	Gd	0.001	0.003	0.46	0.65	6.0	7.1	8.4	-15
46	Mg *	0.01	0.09	0.03	0.61	1.1	1.8	2.0	-8.2
47	Al *	0.0003	0.0002	0.03	0.27	13	13	14	-7.2
48	K *	0.01	0.03	0.004	0.03	1.9	1.9	2.1	-10
49	Ca *	0.04	0.71	0.09	3.0	1.1	5.0	5.3	-5.8
50	Fe *	0.0002	0.0001	0.05	0.13	3.5	3.7	4.3	-14

注:带×的单位为×10⁻⁹,带*的单位为%。

20%、20%~30%、大于30%四段统计出各段数据占比量,从统计结果可以看出各相测定结果的精密度均较好,至少有50%的精密度结果小于10%,有多于96.4%的精密度数据小于30%。

3.4 顺序提取准确度验证

选取一个国家级土壤形态成分分析标准物质GBW07442(GSF2),按照实验拟定的提取条件,进行水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态的顺序提取,每个样品平行制备8份;并将残渣采用酸溶(HNO₃+HF+HClO₄),制备成样品溶液。在选定的仪器工作参数下,测定水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态、残渣态(RM)中的元素含量,计算各元素8次测定结果的平均值,然后将每一个元素水提取态(WEM)、黏土吸附态(CAM)、有机结合态(OBM)、铁锰氧化物态(MM)、残渣态(RM)的含量加和(SUM= WEM+ CAM+

OBM + MM + RM)与该样品的全量(Total Content)相比较,并计算相对误差[RE = $\frac{SUM - Total\ content}{Total\ Content} \times 100$],结果见表8。

由于残渣态是采用硝酸、氢氟酸和高氯酸分解样品,其中一部分元素不能被酸溶或经过酸溶后挥发,例如:As、Au、Hg和Si等几个元素就不能被准确定量;另外P和Na在有机结合态中被提取剂沾污,也不能被准确定量;因此实验结果只列出其中50种元素的加和结果,结果表明:可提取元素的含量主要集中在有机结合态(OBM)和铁锰氧化物态(MM),残渣态(RM)中残留元素的量也较多,经过加和验证相对误差集中在-29%~-1.3%,也表明大部分元素的提取结果的可信度较高。其中Ag和Bi的误差较大,主要是因为这两个元素的含量很低,顺序提取结果可信度低。

表9 本研究元素活动态方法精密度与文献报道对比

RSD(%)	水提取态		黏土吸附态		有机结合态		铁锰氧化物结合态	
	本研究	文献	本研究	文献	本研究	文献	本研究	文献
Cd	8.7~22.2	19.0~27.5	6.3~6.4	7.6~10.6	6.6~19.3	10.5~52.8	5.6~8.4	21.5~38.5
Cr	4.8~5.9	22.7~32.7	9.3~9.3	8.9~46.6	10.2~10.5	7.7~14.6	9.6~11.1	10.5~54.2
Cu	5.0~13.2	27.2~43.1	7.3~7.4	9.8~38.2	3.7~7.9	5.6~15.3	6.1~8.2	28.3~54.1
Mn	10.0~13.6	6.1~11.6	8.5~11.0	3.5~13.2	6.0~8.6	4.7~6.9	7.9~10.3	8.7~58.1
Mo	6.5~9.3	26.4~27.4	7.3~8.5	7.7~30.3	7.7~9.7	12.6~30.7	12.6~14.1	5.5~31.0
Ni	5.1~8.9	14.3~33.8	4.6~5.2	11.7~14.1	4.1~4.3	7.1~15.1	3.1~8.4	9.8~15.2
Pb	8.7~10.4	17.9~21.2	5.9~8.0	13.5~46.2	6.8~11.0	1.2~3.7	6.8~9.6	25.8~41.3

3.5 方法对比

本法通过和文献(Lu Yinxiu et al.,2000)报道的数据(能够和本方法对比的数据量比较有限)相对比,发现本实验方法的测定结果精密度有较大改善。

4 结语

通过对HR-ICP-MS仪器系统条件优化的基础上,采用HR-ICP-MS法测定了水提取态和黏土吸附态中的59种元素,有机结合态和铁锰氧化物态中的57种元素,对各相态的提取条件进行了系统研究,得到如下主要结论:

(1)在HR-ICP-MS仪器条件优化过程中,引入响应面分析法对辅助气流量、样品气流量和采样深度等主要仪器条件进行优化。该方法不仅简化了通常仪器条件优化所需的大量试验安排,同时因其提供了响应面区域内的必要信息,扩展了有限的数据资源,使仪器条件间的交互作用可通过有限次试验进行评估。

(2)在对水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物态的提取条件优化的基础上,建立了HR-ICP-MS对四种元素活动态的测定方法。该测定方法将活动态测定元素拓展至50多种元素,分别得到了四种活动态中元素的方法检出限,且该检出限结果远远优于勘查地球化学所要求的方法检出限,通过对实际样品的分析,得到了满意的测定精密度;同时,通过对土壤形态标准物质GBW07442(GSF2)的顺序连续提取,并对实际测量结果进行加和,加和的相对误差在-29%~-1.3%,表明该方法准确可靠,将来有望将该方法进一步升华——形成国家标准或行业标准。

5 存在问题及建议

(1)元素活动态提取方法及测定方法目前尚未形成国家或行业标准方法,实验室日常工作缺乏专业文件指导,该方法应该尽快形成正式的国家标准或行业标准。

(2)元素活动态缺乏有效的标准物质作质量监控样,导致分析结果的再现性较差。若该方法形成正式的国家标准或行业标准后,需要加大力度研究该方法的国家一级标准物质。

References

Angela Milnea, William Landinga, Michael Bizimisb, Peter Mortona. 2010. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta*, 665(2): 200~207.

Bai Jinfeng, Lu Yinxiu. 2001. Filter optimization and application in momeo survey. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 25(4):272~278 (in Chinese with English abstract).

Bai Jinfeng, Lu Yinxiu, Wen Xueqin. 2006. The analytical method for mobile forms of gold and its application. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 30(5):410~413 (in Chinese with English abstract).

Bai Jinfeng, Zhang Qin, Sun Xiaoling, Wang Haiyin. 2011. Determination of Sc, Y and rare earth elements in geochemical samples by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 31(1):17~22 (in Chinese with English abstract).

Bai Jinfeng, Bo Wei, Zhang Qin, Dong Yongsheng, Fan Hui, Xu Jinli, Liu Yaxuan. 2012. Determination of 36 elements in geochemical samples by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 31(5):814~819 (in Chinese with English abstract).

Gao Jianfeng, Lu Jianjun, Lai Mingyuan, Lin Yuping, Pu Wei. 2003. Analysis of trace elements in rock samples using HR-ICP-MS. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 39(6): 844~850 (in Chinese with English abstract).

Gu Xue, Xu Jinli, Wang Qi, Bai Jinfeng, Zhang Qin, Liu Yaxuan. 2017. Application of response surface methodology on the optimization of HR-ICP-MS parameters. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 39(6):841~847 (in Chinese with English abstract).

Liang Banghong, Li Bing, Sun Peng, Li Yicai, Chen Yunming, Yang Bin. 2016. Determination of uranium in environmental samples by HR-ICP-MS. *Chemical Research and Application*, 28(1):134~138 (in Chinese with English abstract).

Liu Hongyan, Wang Xueqiu. 2006. Application of selective leaching of mobile metal forms on the exploration for sandstone type uranium deposit in Shihongtan, Xinjiang, China. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 36(2):185~186 (in Chinese with English abstract).

Liu Yaxuan, Li Qingxia, Dong Yongsheng, Sun Xiaoling, Zhang Qin. 2010. The application of ICP-MS to the analysis of active state elements. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 34(4):503~507 (in Chinese with English abstract).

Lu Yinxiu, Bai Jinfeng. 2000. The analytical technique for determination of active state elements. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 24(1):28~33 (in Chinese with English abstract).

Markusa A A, Krystekd P, Trompe P C, Parsons J R, Roexa E W M, de Voogt P, Laane R W P M. 2018. Determination of metal-based nanoparticles in the river Dommel in the Netherlands via ultrafiltration, HR-ICP-MS and SEM. *Science of the Total Environment*, (631~632):485~495.

Paul M C, Toia R F, von Nagy-Felsobuki Ellak I. 2003. A novel method for the determination of mercury and selenium in shark tissue using high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 58(9): 1687~1697.

Sambuddha Misra, Robert Owen, Joanna Kerr, Mervyn Greaves, Henry Elderfield. 2014. Determination of $\delta^{11}\text{B}$ by HR-ICP-MS

from mass limited samples; application to natural carbonates and water samples. *Geochimica et Cosmochimica*, (140):531~552.

Wang Xueqiu. 1998. Leaching of mobile form metals in overburden: development and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 61(1~3):39~55.

Wang Xueqiu, Liu Zhanyuan, Bai Jinfeng, Sun Binbin. 2005. Deep-penetration geochemistry-comparison studies of two concealed deposits. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 27(3):250~255.

Wen Xueqin. 2006. Application of selective leaching of mobile metal forms in forestry terrain, Daxing'anling, Heilongjiang. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 28(4):45~48 (in Chinese with English abstract).

Xie Xuejin. 1995. Surficial and superimposed geochemical expressions of giant ore deposits. In: Clark A H, ed. *Giant Ore Deposits*. Kingston: Queen's University, 475~485.

Xie Xuejin. 1998. Tactical and strategic deep-penetration geochemical surveys. *Earth Science Frontiers*, 5(1~2):171~183 (in Chinese with English abstract).

Xie Xuejin, Wang Xueqiu. 2003. Recent developments on deep-penetrating geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 10(1):225~238 (in Chinese with English abstract).

Xie Hualin, Huang Kelong, Nie Xidu, Tang Yougen. 2007. Quantification of trace amounts of impurities in high purity cobalt by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rare Metals*, 26(3): 286~291.

Yoshiki Sohrina, Shun-ichi Iwamoto, Shoji Akiyamab, Takeshi Fujitac, Toyokazu Kugiic, Hajime Obatad, Eiichiro Nakayamad, Shiro Godac, Yukiyo Fujishimaa, Hiroshi Hasegawab, Kazumasa Uedaa, Masakazu Matsui. 1998. Determination of trace elements in seawater by Fluorinated metal alkoxide glass-immobilized 8-hydroxyquinoline concentration and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Analytica Chimica*, (363): 11~19.

Zang Xiaolong, Gu Qingbao, Meng Ke, Sadia Qayyum, Peng Changsheng. 2017. Influence of heavy metal speciation in soils on chemical extraction. *Environmental Protection and Technology*, 23(1):1~7 (in Chinese with English abstract).

Zhang Zhong, Zhou Liyi, Zhang Qin. 1997. Speciation of selenium in geochemical samples by partial dissolution technique. *Rock and Mineral Analysis*, 16(4):255~261 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

白金峰,薄玮,张勤,董永胜,范辉,徐进力,刘亚轩. 2012. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的 36 种元素. *岩矿测试*, 31(5):814~819.

白金峰,卢荫麻. 2001. 活动态测量中滤材的选择及其应用. *物探与化探*, 25(4):272~278.

白金峰,卢荫麻,文雪琴. 2006. 金的活动态分析方法及其应用. *物探与化探*, 30(5):410~413.

白金峰,张勤,孙晓玲,王海鹰. 2011. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钪和稀土元素. *岩矿测试*, 31(1):17~22.

高剑峰,陆建军,赖鸣远,林雨萍,濮巍. 2003. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析. *南京大学学报(自然科学)*, 39(6): 844~850.

顾雪,徐进力,王琦,白金峰,张勤,刘亚轩. 2017. 响应面分析法在 HR-ICP-MS 仪器参数优化中的应用. *物探化探计算技术*, 39(6):841~847.

梁帮宏,李兵,孙鹏,李己才,陈云明,杨彬. 2016. 环境样品中铀的 HR-ICP-MS 测定. *化学研究与应用*, 28(1):134~138.

刘红艳,王学求. 2006. 金属活动态提取技术在十红滩钨矿的应用. *吉林大学学报(地球科学版)*, 36(2):185~186.

刘亚轩,李庆霞,董永胜,孙晓玲,张勤. 2010. ICP-MS 法在元素活动

态分析中的应用. 物探与化探, 34(4):503~507.
卢荫麻, 白金峰. 2000. 元素活动态测量的分析方法. 物探与化探, 24(1):28~33.
王学求, 刘占元, 白金峰, 孙彬彬. 2005. 深穿透地球化学对比研究两例. 物探化探计算技术, 27(3):250~255.
文雪琴. 2006. 金属活动态提取法及其在黑龙江大兴安岭森林覆盖区的应用. 地球科学与环境学报, 28(4):45~48.
谢学锦. 1998. 战术性与战略性的深穿透地球化学方法. 地学前缘, 5

(1~2):171~183.
谢学锦, 王学求. 2003. 深穿透地球化学新进展. 地学前缘, 10(1):225~238.
臧小龙, 谷庆宝, 孟柯, Sadia Qayyum, 彭昌盛. 2017. 土壤中重金属形态分布对化学提取的影响. 环保科技, 23(1):1~7.
张忠, 周丽沂, 张勤. 1997. 地球化学样品中硒的循序提取技术. 岩矿测试, 16(4):255~261.

Application research on extraction conditions and analysis methods of active state elements

XU Jinli^{* 1, 2)}, XING Xia^{1, 2)}, ZHANG Pengpeng^{1, 2)}, HU Mengying^{1, 2)},
BAI Jinfeng^{1, 2)}, ZHANG Qin^{1, 2)}, WANG Xueqiu^{1, 2)}

1) *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei, 065000*; 2) *UNESCO International Centre on Global-Scale Geochemistry, Langfang, Hebei, 065000*
** Corresponding author; 80368070@qq.com*

Abstract

As a new method of deep-penetrating geochemistry, the analytical technique of active state element has been widely used in searching for concealed ore bodies. This study systematically investigated extract condition for four types of element active states, such as Water Extractable Metals (WEM), Clay Absorption Metals (CAM), Organically Bound Metals (OBM), Occluded Metals in Iron-manganese Oxides (MM). The experiments tested effects of extraction time, liquid-solid ratio, centrifugal rotating speed and extracting solution storage time on the extraction efficiency. The extraction conditions of four types of active state elements were improved and the optimum extraction conditions were determined; the extraction time was 24 h, the liquid-solid ratio was 10 : 1, and the centrifugal rotating speed was 4000 rpm. The liquid was extracted using new high resolution ICP-MS, which is equipped with excellent dynamic linear range ($10^{-12} \sim 10^{12}$) and high sensitivity and can be used to analyze more than 50 elements. This study also optimized the HR-ICP-MS working condition, including auxiliary flow, Sample gas flow and sampling depth, etc. Finally, we established the HR-ICP-MS method for the analysis of the four types of active state elements and obtained the detection limits and precision of each element in four active states respectively. The precision ranges of elements in WEM, CAM, OBM and MM are 3.4%~38.1%, 3.78%~35.7%, 2.41%~35.9%, 2.26%~32.5%, respectively. By sequential extraction, we added the amount of elements extracted from four phase states and residues in the residue, and obtained the sum results of 50 elements. The accuracy (RE) of this method is -29% ~ -1.3%, which meets the current requirements of analysis and determination of active state elements.

Key words: active state elements; water extractable metals; clay absorption metals; organically bound metals; occluded metals in iron-manganese oxides; High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry