

应用 XRF 与 ICP-MS 研究陨石样品的元素分布

李文翠¹,于湛¹,付玉¹,吴优¹,辛士刚²,吕勇¹,赵震¹,王莹^{1*}

1. 沈阳师范大学化学化工学院,辽宁沈阳 110034

2. 沈阳师范大学实验中心,辽宁沈阳 110034

摘要 分别采用 X 射线荧光光谱无标样全定量分析法(XRF)和微波消解/电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对铁陨石和石陨石样品进行了元素分析。XRF 法检测陨石样品中的常量元素,ICP-MS 检测陨石中的微量元素。实验结果表明:XRF 法可以检测出陨石样品中含量在 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的所有金属和非金属元素,得出两类陨石中共同含有的 6 种常量元素是 Fe, Mg, Si, Na, Al 和 Ca。不同地区的铁陨石中均含有大量的 Fe, 石陨石中含有大量的 Si。ICP-MS 法检测陨石中的 24 种元素,选出共同存在的 9 种元素 V, Ni, Mo, Ag, Sn, La, Gd, Hg 和 Pb 进行对比分析,得出铁陨石中的重金属元素和稀土元素的含量远高于石陨石。所有的铁陨石样品中 Sn 元素的含量大约是石陨石的 10~25 倍,铁陨石中稀土元素 La 和 Gd 的含量大约是石陨石的 6 倍,新疆的 5A 号和 6A 号铁陨石中 Pb 的含量比来自山东的铁陨石(1A, 2A, 3A, 4A)多 5~13 倍,来自内蒙古的石陨石(9B, 10B)比来自新疆的石陨石(7B, 8B)多了三种元素 La, Mo 和 Gd。

关键词 铁陨石;石陨石;电感耦合等离子质谱;X 射线荧光光谱;元素分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2018)10-3261-03

引言

陨石是数亿年前形成的宇宙流星或粉尘碎块散落到地球表面的未燃尽的石质、铁质或石铁混合物,其作为宇宙形成的唯一见证者,是人类认知宇宙过程中珍贵、稀有的实际样本,也是我们最容易接触到的除了地球以外的宇宙物质,因此,对其进行元素分析就显得十分必要。

目前,很多学者利用不同的方法从不同的角度对陨石进行了大量的分析研究,为太阳系演化的早期历史及地球的演化史提供了有力的证据^[1-5]。本文采用两种不同的分析技术:XRF 法和 ICP-MS 法研究两类陨石样品^[6-7],根据元素种类和含量的差别确定铁陨石与石陨石的元素分布。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(7900 型)(美国安捷伦有限公司);微波消解仪(意大利 Anton Paar 公司),微波消解仪的

工作参数如表 1 所示;加热板(BHW 型)(上海博通化学科技有限公司);X 射线荧光光谱仪(ARLTM PERFORM'X Sequential X-Ray 型)(美国赛默飞世尔有限公司)。

硝酸、盐酸、氢氟酸(均为优级纯)、硼酸、无水乙醇(国药集团化学试剂沈阳有限公司)。

标准储备液:V, Ni, Mo, Ag, Sn, La, Gd, Hg 和 Pb 的标准溶液均为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,国家钢铁材料测试中心冶金部钢铁研究总院。

混合标准溶液:将 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准储备液用去离子水稀释,混合后标准液的浓度分别为 0.00, 2.00, 4.00, 8.00 和 $10.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

陨石样品来源:1A—4A(铁陨石,山东);5A 和 6A(铁陨石,新疆乌鲁木齐);7B 和 8B(石陨石,新疆);9B 和 10B(石陨石,内蒙古赤峰)。

1.2 测定方法

1.2.1 XRF 法

将陨石样品用粉碎机磨成粉末,在 105°C 烘烤 2 h,准确称取 2.0000 g 样品与 2.0000 g 硼酸在玛瑙研钵充分研磨混匀,装入模具摊平,用硼酸垫底镶边,40 t 压力下保压时间

收稿日期:2017-10-15,修订日期:2018-02-07

基金项目:国家自然科学基金项目(21205080),辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2015105),沈阳市科技计划项目(17-76-1-00)资助

作者简介:李文翠,女,1993 年生,沈阳师范大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: 15942384386@163.com

* 通讯联系人 e-mail: wy0339@126.com

60 s, 压制成试样直径为 32 mm 和镶边外径为 40 mm 的圆片。样品压片后在干燥无污染的环境中贴签保存, 进行无标样全定量分析法分析。

1.2.2 ICP-MS 法

准确称取 0.100 0 g 陨石样品放入聚四氟乙烯消解罐中, 加入 6 mL 盐酸, 2 mL 硝酸, 2 mL 氢氟酸, 按照微波消解仪工作参数(表 1)进行消解。待消解完毕后放到加热板上 130 °C 赶酸 3 h 至溶液体积为黄豆粒大小。冷却, 用去离子水定容于 50 mL 容量瓶中。

表 1 微波消解工作参数

Table 1 Operating parameters for microware digestion

参数	升温功率/W	运行温度/°C	运行时间/min
阶段 1	500	70	10
阶段 2	500	70	5
阶段 3	1 000	125	5
阶段 4	1 000	125	30

表 2 XRF 法分析陨石中元素含量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 2 Analysis of element content in meteorites by XRF($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品号	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7B	8B	9B	10B
Fe	941.8	985.9	969.0	936.6	969.2	977.0	177.9	139.6	38.00	105.1
Mg	18.80	2.120	5.090	24.00	7.660	3.620	365.7	36.63	229.1	7.580
Al	7.030	1.610	—	6.390	2.630	1.610	3.080	9.550	32.80	—
Si	3.550	3.860	16.10	6.070	9.330	6.340	446.2	376.0	499.7	868.4
Na	3.260	3.140	3.080	3.330	3.000	2.940	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	1.230	190.9	4.330

注: “—”表示未检出

表 3 ICP-MS 法分析陨石元素含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 3 Analysis of element content in meteorites by ICP-MS($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	铁陨石						石陨石			
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7B	8B	9B	10B
V	8.141	—	39.56	7.758	8.005	3.479	—	73.29	4.413	1.344
Ni	8.045	4.013	158.6	16.87	14.24	7.742	16.13	58.51	3.628	31.72
Mo	315.3	2.133	16.59	247.2	13.04	14.31	—	—	0.612	2.013
Ag	2.475	4.131	2.672	0.796	16.65	2.837	5.789	3.085	2.692	0.532
Sn	579.5	349.3	424.24	785.9	604.6	325.3	16.33	31.54	21.41	18.14
La	15.97	12.14	5.738	16.02	7.814	16.99	—	—	1.090	0.903
Gd	2.526	7.835	6.409	3.426	6.973	5.954	—	—	0.235	1.426
Hg	0.079	0.234	0.004	0.117	0.189	0.439	—	—	—	—
Pb	16.23	13.09	15.40	16.71	218.1	92.15	—	—	—	—

注: “—”表示未检出

由表 3 可以看出, 铁陨石中微量元素含量普遍高于石陨石, 所有的铁陨石样品中 Sn 元素的含量大约是石陨石的 10~25 倍, 来自新疆和内蒙古的石陨石中都未检测到重金属元素 Hg 和 Pb, 铁陨石中稀土元素 La 和 Gd 的含量大约是石陨石的 6 倍。新疆的 5A 号和 6A 号铁陨石中 Pb 的含量比来自山东的铁陨石(1A, 2A, 3A, 4A)多 5~13 倍, 来自内蒙古的石陨石(9B, 10B)比来自新疆的石陨石(7B, 8B)多

了三种元素 La, Mo 和 Gd。

3 结 论

使用 XRF 和 ICP-MS 两种分析方法对铁陨石和石陨石的元素进行检测。XRF 法检测出陨石样品中含量在 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的所有金属和非金属元素, 得出两类陨石共同含有

的六种常量元素是 Fe, Mg, Si, Na, Al 和 Ca, 不同地区的铁陨石中均含有大量的 Fe, 石陨石中含有大量的 Si。ICP-MS 法检测陨石中的 24 种元素, 选出共同存在的九种元素

V, Ni, Mo, Ag, Sn, La, Gd, Hg 和 Pb 进行对比分析, 得出铁陨石中的重金属元素和稀土元素的含量远高于石陨石。

References

- [1] Scott P, Asplund M, Grevesse N. Astronomy & Astrophysics, 2015, (573): 26.
- [2] Ehmann W D, Setser. Science, 2017, 139(3555): 594.
- [3] LIN Yang-ting(林杨挺). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2016, 61(32): 3428.
- [4] José J, Iliadis C. Reports on Progress in Physics, 2011, 74(9): 096901.
- [5] Pizzarello S, Williams L B, Lehman J. PNAS, 2011, 108(11): 4303.
- [6] LI Xiao-li, ZHANG Li-juan, ZENG Jiang-ping(李小莉, 张莉娟, 曾江萍). Analysis Laboratory(分析试验室), 2012, 11(31): 82.
- [7] ZHOU Wei, YU Jie, ZHOU Jian-bin(周伟, 喻杰, 周建斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(7): 2242.

Study on Element Distribution in Meteorite Samples by XRF and ICP-MS

LI Wen-cui¹, YU Zhan¹, FU Yu¹, WU You¹, XIN Shi-gang², LÜ Yong¹, ZHAO Zhen¹, WANG Ying^{1*}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

2. Experimental Center, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

Abstract In this paper, X-ray fluorescence spectrometry (XRF), no standard complete quantitative analysis and microwave digestion/inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to perform the elemental analysis of two types of meteorites. Determination of macro-element in meteorite samples by XRF method, and determination of micro-element in meteorite samples by ICP-MS method. Experimental results show that: The XRF method can be used to detect the meteorite samples content in $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ above all metal and nonmetal elements, it is concluded that the 6 major elements in the two types of meteorites are Fe, Mg, Si, Na, Al, Ca. Iron meteorites in different regions contain large amounts of Fe, stone meteorites contain a large amount of Si. Determination of 24 elements in meteorites by ICP-MS, by comparing and analyzing the 9 elements of V, Ni, Mo, Ag, Sn, La, Gd, Hg, Pb, the content of heavy metals and rare earth elements in iron meteorite is much higher than that in stone meteorite. The content of Sn in all iron meteorite samples is about 10~25 times as much as that in stony meteorites, the contents of rare earth elements La and Gd in iron meteorites are about 6 times as much as those of stony meteorites. The content of Pb in 5A and 6A iron meteorites in Xinjiang is 5~13 times more than that in iron meteorites from Shandong (1A, 2A, 3A, 4A). The stone meteorites from Inner Mongolia (9B, 10B) have more than three elements La, Mo and Gd from the stone meteorites (7B, 8B) from Xinjiang.

Keywords Iron meteorites; Stone meteorites; ICP-MS; XRF; Elemental analysis

(Received Oct. 15, 2017; accepted Feb. 7, 2018)

* Corresponding author