

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 Na, XU Tie - min, WEI Shuang, 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.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201904010043】

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

王娜^{1,2}, 徐铁民¹, 魏双¹, 王家松¹, 曾江萍¹, 张楠¹

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;
2. 中国地质调查局泥质海岸带地质环境重点实验室, 天津 300170)

摘要:应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析岩石和土壤样品中稀土元素的含量,取样量可低至数毫克级,但 200 目样品粒度要求分析取样 100mg 才能保证代表性,导致 ICP-MS 灵敏度高、取样量小的优势难以得到充分发挥。本文研究了研磨方式、研磨时间、物料比对超细粒度土壤和岩石样品制备的影响,结果表明采用乙醇作为分散剂进行湿法球磨,200 目粒度的土壤、岩石样品分别研磨 10min 和 15min,土壤样品的物料比采用物料 7g、研磨球 500 个、分散剂 45mL,岩石样品的物料比选取物料 5g、研磨球 500 个、分散剂 45mL,细化程度最佳。在此条件下制备的超细粒度土壤标准物质 GBW07404、GBW07447 的粒径分布 D_{95} 可低至 7.51 μm 、7.05 μm ,超细粒度岩石标准物质 GBW07104、GBW07121 的 D_{95} 可低至 8.42 μm 、8.30 μm 。在硝酸-氢氟酸-过氧化氢酸溶体系中微波消解处理超细粒度岩石标准物质 GBW07104,取样量减少至 5mg,总用酸量减少至 0.25mL,消解时间降低为 25min,稀土元素的测定值与认定值基本一致,相对标准偏差在 1.64%~5.21% 之间。该方法用于分析其他超细粒度标准物质(GBW07404、GBW07447 和 GBW07121)中的稀土元素,相对误差为 0.17%~6.60%,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》的一级标准。

关键词: 岩石; 土壤; 稀土元素; 超细样品制备; 湿法球磨; 乙醇; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 采用微波消解溶样,ICP-MS 法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素。
- (2) 研究了研磨方式、研磨时间、物料比对超细粒度样品制备的影响。
- (3) 取样量 5mg,酸 0.25mL,微波消解 25min,可准确测定超细粒度样品中的稀土元素。

中图分类号: O657.63; P585 文献标识码: A

稀土元素包括元素周期表中镧系元素以及同族的铈和钇共 17 种元素。准确测定土壤和岩石样品中稀土元素的含量,对于研究岩石沉积成因、寻找稀土矿床和保护生态环境具有重要意义^[1-3]。稀土元素测试方法主要有分光光度法^[4]、重量法^[5]、中子活化分析法^[6]、原子吸收光谱法^[7]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[8-9]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10-11]。岩石和土壤中的稀土元素含量低,基体干扰严重,高灵敏度的 ICP-MS 经过干扰校正和内标校正可准确测定其中的稀土元素。常规地质样品加工粒度为 74 μm (200 目),取样量为 100mg 才能保证样品代表性,而 ICP-MS 技术

收稿日期: 2019-04-01; 修回日期: 2019-05-28; 接受日期: 2019-07-16

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订”(DD20190472)和“地质调查标准制修订与升级推广”(DD20160094)

作者简介: 王娜,硕士,工程师,主要从事岩石矿物分析研究。E-mail: hmilywna@163.com。

从灵敏度角度要求取样量可低至数毫克级,取样代表性问题严重制约了 ICP-MS 高灵敏度、高精度技术效能的发挥,超细样品的采用可使这一问题得到有效解决。王晓红等^[12]、王毅民等^[13]将超细粒度岩石样品应用于 ICP-OES/MS 分析技术中,孙德忠等^[14]采用封闭压力酸溶 ICP-MS 测定超细地质样品中的 42 个元素,但二者采用的超细样品粒度较大(500 目),侧重于样品消解条件和最小取样量的确定,未详细阐明超细粒度地质样品的制备过程及影响因素。

应用 ICP-MS 法测定超细粒度岩石和土壤中的稀土元素,样品前处理是影响测试准确度的重要因素。ICP-MS 常用的溶样方法有敞开式酸溶^[15]、高温碱熔^[16]、封闭压力酸溶^[17]、微波消解^[18]等。敞开式酸溶对于部分样品分解并不完全,稀土元素分析结果偏低;高温碱熔的过程复杂,空白值高,总盐度大,基体干扰严重;封闭压力酸溶法的流程繁琐,耗时过长;微波消解的操作简便、消解时间短、节省化学试剂、空白值低,且在密闭体系下进行消解,可有效防止样品污染及挥发性组分损失。

本工作探讨了样品研磨方式、研磨时间、物料比对土壤和岩石超细粒度样品制备的影响,优化了超细样品的微波消解实验条件,确立了最小取样量,建立了采用微波消解 ICP-MS 测定超细粒度土壤和岩石中稀土元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司),仪器的主要参数为:射频功率 1350W,冷却气流量 15.4L/min,辅助气流量 0.80L/min,雾化气流量 0.86L/min,采样锥孔径 1.0mm,截取锥孔径 0.8mm,扫描方式为跳峰,数据采集时间 36s。

Mars6 高通量密闭微波消解仪器(美国 CEM 公司);超高速行星式超细粉碎制样机(德国 Fritsch

公司);S3500 型激光粒度仪(美国 Mirotrac 公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

多元素混合标准储备液:由单个标准溶液(100μg/mL)分成轻、重稀土元素组合,逐级稀释而得,介质为 2% 的硝酸。

调节液:10ng/mL,介质为 2% 硝酸,包含 Li、Co、In、U 等代表性元素。

内标溶液:Rh、Re(10ng/mL),介质为 2% 硝酸,由光谱纯金属氧化物配制而成的储备液($\rho = 100\mu\text{g/mL}$)稀释得到。

超纯水:由 Elix 5 型超纯水系统(美国密理博公司)制得。

硝酸、氢氟酸、过氧化氢溶液均为优级纯试剂(天津市风船化学试剂科技有限公司)。

1.3 样品处理

分别称取于 105℃ 烘干至恒重的样品 50mg、10mg、5mg(精确至 0.00001g),置于聚四氟乙烯消解罐中,加入不同量的硝酸、氢氟酸和过氧化氢溶液(表 1),用 2~4mL 蒸馏水冲洗罐壁后盖套,置于转盘中,放入微波消解仪炉腔内,设定消解程序(三个阶梯升温时间均为 5min,120℃、150℃、180℃ 消解功率分别采用 600W、1000W、1200W),根据样品量设定不同消解时间(表 1),待程序执行完毕,冷却开盖,将消解液转移至聚四氟乙烯烧杯中,置于 150℃ 的电热板上加热至近干,依据定容体积加入适量 50% 的浓硝酸(定容后溶液酸浓度为 2%),130℃ 加热溶液至清亮,冷却,定容(定容体积见表 1),摇匀后采用 ICP-MS 测定 16 个稀土元素。

2 结果与讨论

2.1 超细样品的制备

2.1.1 样品研磨方式的选择

干法和湿法球磨是超细样品制备的两种常用研磨方法^[19],选取粒度为 200 目的土壤国家标准物质 GBW07404、GBW07447 和岩石国家标准物质 GBW07104、GBW07121,分别采用干磨、湿磨(水和

表 1 超细样品消解条件
Table 1 Digestion conditions of ultra-fine sample

条件	称样量 (mg)	样品溶解加酸量	消解温度保持时间(min)			定容体积 (mL)
			120℃	150℃	180℃	
条件 1	50	1.5mL 硝酸,0.5mL 氢氟酸,0.5mL 双氧水	3	5	10	100
条件 2	10	0.3mL 硝酸,0.1mL 氢氟酸,0.1mL 双氧水	2	4	8	20
条件 3	5	0.15mL 硝酸,0.05mL 氢氟酸,0.05mL 双氧水	2	3	5	10

乙醇作分散剂)的方式,以粒径体积分数 D_{50} 、 D_{75} 、 D_{95} 来表示样品的细化程度。称取 6g 样品放入碳化钨罐中(内含 400 个直径为 3mm 碳化钨研磨球),加入分散剂 40mL,在行星式碎样机上以 950r/s 研磨 10min。样品的粒径分布结果列于表 2,湿磨时样品的 D_{50} 、 D_{75} 、 D_{95} 粒径均远小于干磨时的粒径,这是因为干磨过程中超细粉末易产生自发凝并、团聚现象,而湿磨能降低颗粒间的黏附性,克服团聚和打实、粘壁现象,使制得的超细样品粉末粒径减小、形状规则、粒径均匀^[20]。

湿磨时采用乙醇作分散剂,样品的 D_{50} 、 D_{75} 、 D_{95} 粒径略小于以水作分散剂时的粒径,因为有机溶剂能降低表面张力,粒子表面的羟基易被有机溶剂的官能团代替,可降低研磨时产生的毛细管力和增大空间位阻效应^[21],而且超细粉末在乙醇中聚沉速度较慢,其分散性优于在水中的分散性^[22]。因此,超细样品的制备采用乙醇作为分散剂的湿法球磨。

2.1.2 样品研磨时间的确定

研磨方式确定的条件下,研磨时间是影响超细样品制备的另一重要因素^[23],将 6g 粒度为 200 目的样品放入碳化钨罐中,加入乙醇 40mL,在行星式碎样机上以 950r/s 分别研磨样品 5min、10min、15min、20min。不同研磨时间下样品的粒径分布情

表 2 不同研磨方法下超细样品的粒径分布

Table 2 Particle size distributions of ultra – fine samples under different grinding methods

标准物质编号	干磨			湿磨(水作分散剂)			湿磨(乙醇作分散剂)		
	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{75}(\mu\text{m})$	$D_{95}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{75}(\mu\text{m})$	$D_{95}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{75}(\mu\text{m})$	$D_{95}(\mu\text{m})$
GBW07404(石灰岩土)	4.58	6.93	17.53	2.92	4.37	9.15	2.85	3.91	8.90
GBW07447(盐碱土)	4.40	6.64	19.61	2.86	4.15	8.62	2.76	3.93	8.71
GBW07104(安山岩)	5.15	7.85	19.96	4.17	6.08	13.56	2.83	4.27	9.79
GBW07121 (花岗质片麻岩)	5.39	8.01	20.53	4.26	6.25	12.24	2.96	4.3	10.13

注: D 表示粒径体积分数统计分布。例如 $D_{95}=8.90$ 表示 95% 的样品粒径小于 8.90 μm 。

表 3 不同研磨时间下超细样品的粒径分布

Table 3 Particle size distributions of ultra – fine samples under different grinding time

标准物质编号	研磨 5min			研磨 10min			研磨 15min			研磨 20min		
	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{75}(\mu\text{m})$	$D_{95}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{75}(\mu\text{m})$	$D_{95}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{75}(\mu\text{m})$	$D_{95}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{75}(\mu\text{m})$	$D_{95}(\mu\text{m})$
GBW07404 (石灰岩土)	3.39	5.17	12.36	2.85	3.91	8.90	3.09	4.51	10.23	3.17	4.96	10.98
GBW07447 (盐碱土)	3.14	5.06	10.75	2.76	3.93	8.71	2.93	4.60	9.68	3.15	4.71	9.34
GBW07104 (安山岩)	3.32	5.30	11.26	2.83	4.27	9.79	2.73	3.86	8.64	2.91	4.15	9.57
GBW07121 (花岗质片麻岩)	3.44	5.85	12.15	2.96	4.3	10.13	2.90	4.01	9.01	3.05	4.22	10.03

况列于表 3,当研磨 5min 时,因研磨时间不充分使样品粒径未达到最小值;当研磨 10min 时,土壤标准物质 GBW07404 和 GBW07447 的 D_{50} 、 D_{75} 、 D_{95} 粒径最小,而岩石标准物质 GBW07104、GBW07121 在研磨 15min 时粒径达到最小,这可能是因为岩石矿物颗粒间具牢固的连接(结晶连接、胶结连接),强度高、不易变形,而土壤样品则缺乏颗粒间的连接或连接很弱,硬度较小,更容易被破碎^[24]。当研磨 20min 时,岩石和土壤超细样品粒径反而随研磨时间的增加而增大。因此,土壤和岩石样品的研磨时间分别选择 10min 和 15min。

2.1.3 物料比的选择

物料比是指物料、研磨球和分散剂之间的比重^[25],可直接影响出料物的粒度分布。采用正交实验考察物料质量(g)、研磨球数量(个)和分散剂体积(mL)三因素对制备超细粒度样品(D_{95})的影响。正交实验因素与水平条件如表 4 所示,按照三因素三水平设计正交实验。

选取粒度为 200 目的土壤标准物质 GBW07404、GBW07447 和岩石标准物质 GBW07104、GBW07121,以乙醇为分散剂,按照表 4 的 9 组参数进行正交实验(土壤和岩石样品分别研磨 10min 和 15min)。如表 5 所示,每组实验对应的

样品粒度分布以 D_{95} 表示,每个因素下样品粒度分布 D_{95} 的平均值以 K 表示,并对 K 值进行了极差(R)分析。

表 4 L9(33)正交实验设计

Table 4 Experimental design with L9(33) orthogonal array

实验编号	物料质量 (g)	研磨球数量 (个)	分散剂体积 (mL)
水平 1	5	300	15
水平 2	7	500	30
水平 3	10	700	45
1	5	300	15
2	5	500	30
3	5	700	45
4	7	300	30
5	7	500	45
6	7	700	15
7	10	300	45
8	10	500	15
9	10	700	30

由表 5 可以看出,三因素中分散剂的 R 值最大,说明其对超细粒度土壤和岩石样品制备的影响最大。经过正交实验分析^[26], K_1 、 K_2 、 K_3 中最小的 K 值对应的因素为较优因素,因此超细粒度土壤样品制备的较优组合为:物料 7g、研磨球 500 个、分散剂 45mL;超细粒度岩石样品制备的较优组合为:物料 5g、研磨球 500 个、分散剂 45mL。较优组合中研磨球和分散剂相同的条件下,岩石样品的物料质量要小于土壤样品,这是因为在乙醇中,岩石样品比土壤

表 5 L9(33)正交实验下超细样品的 D_{95} 粒径

Table 5 Particle sizes of ultra-fine samples under L9(33) orthogonal array

编号	$D_{95}(\mu\text{m})$											
	GBW07404			GBW07447			GBW07104			GBW07121		
1	12.64			12.85			13.65			14.01		
2	9.31			8.93			10.32			10.71		
3	9.94			9.53			8.57			8.63		
4	9.52			9.01			13.89			13.79		
5	7.51			7.05			9.23			9.55		
6	13.73			12.94			14.60			15.02		
7	11.62			11.90			13.60			13.97		
8	15.01			14.76			15.26			15.88		
9	10.96			11.02			14.05			14.75		
K_1	10.63	11.26	13.79	10.44	11.25	13.52	10.85	13.71	14.50	11.12	13.92	14.97
K_2	10.25	10.61	9.93	9.67	10.25	9.65	12.57	11.60	12.75	12.79	12.05	13.08
K_3	12.53	11.54	9.69	12.56	11.16	9.49	14.30	12.41	10.47	14.87	12.80	10.72
R	1.90	0.93	4.10	2.89	1.00	4.02	3.45	2.11	4.03	3.75	1.87	4.25

样品的分散性差,更易产生聚沉、结块。较优条件下制备的超细粒度土壤标准物质 GBW07404、GBW07447 的 D_{95} 可低至 7.51 μm 、7.05 μm ,超细粒度岩石标准物质 GBW07104、GBW07121 的 D_{95} 可低至 8.42 μm 、8.30 μm 。

2.2 样品消解方法的选择

土壤、岩石的结构较为复杂,实验选取硝酸-氢氟酸-双氧水酸溶体系进行消解^[27-29]。氢氟酸可有效破坏二氧化硅的晶体结构;硝酸是一种强氧化性酸,可将样品中的许多元素转化为可溶性的硝酸盐;双氧水的加入,可增强硝酸的氧化能力,完全破坏样品中的有机质,使样品消解更彻底。

按照表 1 中的三种条件消解超细粒度岩石标准样品 GBW07104,并将该法与常规的封闭压力酸溶法进行比对试验,结果列于表 6。超细样品的取样量越大,分析结果的重现性越好,但由于使用了超细样品,取样量减少至 5mg,总用酸量减少至 0.25mL,消解时间降低为 25min(包括升温时间 15min),仍能保证稀土元素的相对标准偏差在 1.64%~5.21%之间,满足了岩石样品中的稀土元素检测要求。

2.3 方法检出限和精密度

连续 11 次测定样品空白,测定值的 3 倍标准偏差对应的样品含量即为方法检出限^[30],本方法稀土元素检出限为 0.41~4.63ng/L。张楠等^[31]采用硝酸-氢氟酸溶矿,微波消解 ICP-MS 法测定海泡石中的稀土元素,检出限在 2.0~11ng/L 之间;李丽君等^[32]采用硝酸-氢氟酸-硫酸酸溶 ICP-MS 法测

定高岭土中的稀土元素,检出限在 30 ~ 90ng/L 之间。本方法使用超细粒度样品,用酸量少,试剂空白便于控制,检出限更低。

按照表 1 中条件 3 消解超细粒度 GBW07404、GBW07447、GBW07121 各 10 份进行测定,稀土元素测定值的相对标准偏差在 1.40% ~ 4.05% 之间,精密度良好。

表 6 不同条件超细标准样品 GBW07104 的分析结果

Table 6 Analytical results of ultra - fine standard sample GBW07104 with different preparation procedures

稀土元素	认定值 (μg/g)	表 1 中的条件 1		表 1 中的条件 2		表 1 中的条件 3		封闭压力酸溶法	
		6 次测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	6 次测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	6 次测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	6 次测定平均值 (μg/g)	RSD (%)
Sc	9.50 ± 0.7	9.35	3.71	9.63	4.85	9.58	5.09	9.41	4.10
La	22.0 ± 2.0	21.5	5.04	22.4	5.21	20.8	2.91	23.2	4.72
Ce	40.0 ± 3.0	42.3	4.25	39.5	4.83	40.6	3.20	43.1	4.11
Pr	4.90 ± 0.40	4.71	2.72	4.86	2.94	4.77	3.30	4.94	2.86
Nd	19.0 ± 2.0	19.8	4.43	17.9	4.36	18.4	4.93	19.2	4.35
Sm	3.40 ± 0.20	3.45	3.10	3.27	4.07	3.48	3.72	3.32	3.27
Eu	1.02 ± 0.05	0.98	3.52	1.15	3.91	1.10	4.17	1.07	2.65
Gd	2.70 ± 0.40	2.82	4.56	2.91	4.25	2.76	2.15	2.87	2.14
Tb	0.41 ± 0.05	0.43	3.03	0.38	3.35	0.45	3.32	0.42	3.32
Dy	1.85 ± 0.17	1.89	3.17	1.76	3.71	1.92	4.05	1.79	2.93
Ho	0.34 ± 0.03	0.32	3.92	0.35	4.62	0.31	5.21	0.37	4.05
Er	0.85 ± 0.13	0.89	4.71	0.91	2.11	0.79	1.64	0.82	4.41
Tm	0.15 ± 0.05	0.14	3.94	0.15	4.22	0.16	3.82	0.15	3.96
Yb	0.89 ± 0.13	0.85	3.81	0.79	4.43	0.83	4.50	0.90	3.40
Lu	0.12 ± 0.03	0.11	3.77	0.12	3.92	0.11	4.16	0.12	2.70
Y	9.30 ± 1.20	9.05	3.82	9.70	2.18	9.10	4.05	8.90	2.16

表 7 方法准确度

Table 7 Accuracy tests of the methods

稀土元素	GBW07404			GBW07447			GBW07121		
	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	相对误差 (%)
Sc	20.0 ± 2.0	18.2	4.00	9.70 ± 0.40	9.48	2.27	5.00 ± 4.0	5.22	4.40
La	53.0 ± 4.0	51.5	2.83	30.0 ± 1.0	28.6	4.67	25.0 ± 2.0	23.7	5.20
Ce	136 ± 11	132	2.94	57.0 ± 2.0	59.1	3.68	48.0 ± 3.0	49.5	3.13
Pr	8.40 ± 1.70	8.00	4.76	6.90 ± 0.30	6.75	2.17	5.80 ± 0.80	5.81	0.17
Nd	27.0 ± 2.0	27.2	0.74	26.0 ± 1.0	24.7	5.00	21.0 ± 4.0	21.9	4.29
Sm	4.40 ± 0.40	4.22	4.09	5.0 ± 0.2	5.20	4.00	3.30 ± 0.30	3.18	3.64
Eu	0.85 ± 0.07	0.88	3.53	1.06 ± 0.05	1.09	2.83	1.00 ± 0.20	0.98	2.00
Gd	4.70 ± 0.50	4.39	6.60	4.40 ± 0.20	4.63	5.23	2.40 ± 0.30	2.51	4.58
Tb	0.94 ± 0.09	0.91	3.19	0.74 ± 0.04	0.72	2.70	0.29 ± 0.03	0.30	3.45
Dy	6.60 ± 0.60	6.47	1.97	4.20 ± 0.20	4.11	2.14	1.52 ± 0.14	1.57	3.29
Ho	1.46 ± 0.12	1.38	5.48	0.84 ± 0.06	0.87	3.57	0.27 ± 0.03	0.28	3.70
Er	4.50 ± 0.70	4.38	2.67	2.40 ± 0.20	2.29	4.58	0.76 ± 0.08	0.73	3.95
Tm	0.70 ± 0.10	0.66	5.71	0.39 ± 0.03	0.38	2.56	0.11 ± 0.02	0.10	9.09
Yb	4.80 ± 0.60	4.69	2.29	2.50 ± 0.20	2.56	2.40	0.69 ± 0.08	0.71	2.90
Lu	0.75 ± 0.06	0.72	4.00	0.38 ± 0.03	0.39	2.63	0.11 ± 0.01	0.12	9.09
Y	39.0 ± 6.0	37.3	4.36	23.0 ± 2.0	24.1	4.78	7.30 ± 0.90	7.50	2.74

3 结论

系统研究了影响超细粒度土壤和岩石样品制备的三个因素,筛选出较优制备条件;选择硝酸-氢氟酸-过氧化氢混合酸处理超细粒度岩石和土壤样品,取样量减少至 5mg,总用酸量减至 0.25mL,微波消解时间降低为 25min,应用 ICP-MS 能快速、准确测定土壤和岩石中的稀土元素。本方法可为其他矿种的超细样品制备和稀土元素测定提供借鉴。

在超细样品制备过程中,分散剂、研磨球和样品量的比例须控制得当,研磨时间依据样品的性质酌情选择。为防止样品板结,粉碎后尽量采用真空低温烘干,烘干后可用玛瑙研钵进行二次研磨粉碎。

4 参考文献

[1] 牛英杰,刘威,高亚龙,等. 老挝爬奔金矿床稳定同位素、稀土元素地球化学特征[J]. 地质调查与研究, 2015,38(4):277-283.
Niu Y J, Liu W, Gao Y L. Geochemical characteristics of stable isotopes and REE at the Phapun gold deposit in Laos[J]. Geological Survey and Research, 2015,38(4): 277-283.

[2] Tranchide G, Oliveri E, Angelone M, et al. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (Western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(1):182-191.

[3] 王学锋,许春雪,顾雪,等. 典型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量及赋存形态研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2):137-146.
Wang X F, Xu C X, Gu X, et al. Concentration and fractionation of rare earth elements in soils surrounding rare earth ore area [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(2):137-146.

[4] 高英杰,柳玉英,陈娟平. 钇(Ⅲ)-钙黄绿素-吐温 80 体系荧光光度法测定痕量钇[J]. 冶金分析, 2012, 32(6):52-55.
Gao Y J, Liu Y Y, Chen J P. Determination of trace yttrium by fluorescence spectrophotometry with Y(Ⅲ)-calcein-Tween 80 system [J]. Metallurgical Analysis, 2012,32(6):52-55.

[5] 王宝磊,吴玉峰,章启军,等. 草酸盐重量法测定荧光粉废料中稀土氧化物的总量[J]. 稀土, 2016,37(5): 92-96.
Wang B L, Wu Y F, Zhang Q J, et al. Determination of total rare earth oxides content in waste phosphors with oxalate gravimetric method [J]. Chinese Rare Earth, 2016,37(5):92-96.

[6] 姜怀坤,吕振生,成学海,等. P₅₀₇ 负载泡膜吸附分离-中子活化法测定地质样品中的稀土元素[J]. 分析试验室, 2014,33(6):737-740.
Jiang H K, Lü Z S, Cheng X H, et al. Determination of rare earth elements in geological samples by adsorption and separation with P₅₀₇ foam loaded plastic-neutron activation analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014,33(6):737-740.

[7] 周仕林,刘芳,高明慧,等. 稀土元素测定方法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(3): 392-396.
Zhou S L, Liu F, Gao M H, et al. Recent advances of researches on determination of rare-earth element [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014,50(3):392-396.

[8] Khorge C R, Patwardhan A A. Separation and determination of REEs and Y in columbite-tantalite mineral by ICP-OES: A rapid approach [J]. Atomic Spectroscopy, 2018,39(2):75-80.

[9] 王斌,张江锋,温健昌,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定陶瓷色釉料中稀土元素[J]. 中国稀土学报, 2015,33(1):124-128.
Wang B, Zhang J F, Wen J C, et al. Determination of total rare earth element in ceramic color glaze by inductively coupled plasma optical emission spectrometer [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2015,33(1):124-128.

[10] Satyanarayanan M, Balaram V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018,39(1):1-15.

[11] Francisco A, Francesco S, Francesco R, et al. Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2010,678:18-25.

[12] 王晓红,何红蓼,王毅民,等. 超细样品的地质分析应用[J]. 分析测试学报, 2010,29(6):578-583.
Wang X H, He H L, Wang Y M, et al. Geoanalytical techniques using ultra-fine samples [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010,29(6):578-583.

[13] 王毅民,王晓红,高玉淑,等. 中国地质标准标准物质制备技术与方法研究进展[J]. 地质通报, 2010, 29(7):1090-1104.
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. Advances in preparing techniques for geochemical reference materials in China [J]. Geological Bulletin of China, 2010,29(7):

- 1090 – 1104.
- [14] 孙德忠,何红蓼. 封闭酸溶 – 电感耦合等离子体质谱法分析超细粒度地质样品中 42 个元素[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 21 – 25.
- Sun D Z, He H L. Determination of 42 elements in ultra-fine geological samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry with pressurized acid digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(1): 21 – 25.
- [15] 费书梅,杜士毅,庞振兴,等. 电感耦合等离子体质谱法测定钢中痕量酸溶铝[J]. 冶金分析, 2018, 38(3): 35 – 40.
- Fei S M, Du S Y, Pang Z X, et al. Determination of trace acid soluble aluminium in steel by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(3): 35 – 40.
- [16] 黎卫亮,程秀花,李忠煜,等. 碱熔共沉淀 – 电感耦合等离子体质谱法测定橄榄岩中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 468 – 473.
- Li W L, Cheng X H, Li Z Y, et al. Determination of rare earth elements in peridotite by inductively coupled plasma – mass spectrometry after alkali fusion and $Mg(OH)_2$ and $Fe(OH)_3$ coprecipitation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 468 – 473.
- [17] 马生凤,朱云,孙红宾,等. 封闭溶样 – 电感耦合等离子体质谱法测定硫化铅矿石中 40 种微量元素[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(3): 527 – 533.
- Ma S F, Zhu Y, Sun H B, et al. Determination of 40 elements in lead sulfide ores by inductively coupled plasma mass spectrometry with pressurized acid digestion of samples [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(3): 527 – 533.
- [18] 丁玉龙,宁曦,桂端,等. ICP – MS 测定海洋鲸豚的微量元素及其健康风险评估[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(9): 2407 – 2411.
- Ding Y L, Ning X, Gui D, et al. Determination of trace elements in marine cetaceans by ICP – MS and health risk assessment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(9): 2407 – 2411.
- [19] 吕乐福,李晓云,张红卫,等. 湿法超细研磨中磷块岩机械力化学效应[J]. 矿物学报, 2016, 36(3): 382 – 386.
- Lü L F, Li X Y, Zhang H W, et al. Mechano – chemical effects of phosphorite on superfine grinding in ball – stirring mill in wet[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(3): 382 – 386.
- [20] 王莉霄,钱天伟,丁庆伟,等. 球磨法制备黄铁矿粉末及其表征[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2014, 35(6): 729 – 733.
- Wang L X, Qian T W, Ding Q W, et al. Preparation and characterization of pyrite nanoparticles by ball milling [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2014, 35(6): 729 – 733.
- [21] 王觅堂,李梅,柳召刚,等. 超细粉体的团聚机理和表征及消除[J]. 中国粉体技术, 2008, 14(3): 46 – 59.
- Wang M T, Li M, Liu Z G, et al. Mechanism and characterization and countermeasures of agglomeration of ultrafine particles [J]. China Powder Science and Technology, 2008, 14(3): 46 – 59.
- [22] 王明,谌启明. 表面活性剂在超细硬质合金球磨工艺中的作用及研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(4): 49 – 52.
- Wang M, Chen Q M. The action and latest development of surfactants in the ball milling process of ultrafine cemented carbide [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2008, 36(4): 49 – 52.
- [23] 方建强,张林进,张方舒,等. 搅拌磨湿法粉磨制备超细 ZnO 及动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1045 – 1051.
- Fang J Q, Zhang L J, Zhang F S, et al. Research on wet preparation of ZnO superfine powder and grinding kinetics in stride mill [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(5): 1045 – 1051.
- [24] 高大钊,袁聚云. 土质学与土力学(第三版)[M]. 北京:人民交通出版社, 2006: 23 – 27.
- Gao D Z, Yuan J Y. Soil Geology and Soil Mechanics (The Third Edition) [M]. Beijing: China Communication Press, 2006: 23 – 27.
- [25] 张森森,李雄耀,冯俊明,等. 行星式球磨破碎 CLRS – 1 模拟月壤的粒度分布特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(1): 65 – 69.
- Zhang S S, Li X Y, Feng J M, et al. Particle size distribution characteristics of CLRS – 1 lunar soil stimulant processed by a planetary ball mill[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(1): 65 – 69.
- [26] 钟远,孙柏,李海军,等. 高含量氯化铷 ICP – OES 法分析测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 223 – 228.
- Zhong Y, Sun B, Li H J, et al. Determination of high concentrations rubidium chloride by ICP – OES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(1): 223 – 228.
- [27] 杨叶琴,赵昌平,赵杰. 微波消解 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 8 种重金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(1): 63 – 67.
- Yang Y Q, Zhao C P, Zhao J. Determination of eight

heavy metal elements in soil by microwave digestion – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(1): 63 – 67.

[28] 凤海元,马海萍. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定区域地球化学调查样品中 6 种元素的影响[J]. *冶金分析*, 2016, 36(8): 18 – 24.

Feng H Y, Ma H P. Influence of sample dissolution method on the determination of six elements in regional geochemical survey sample by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(8): 18 – 24.

[29] 孙晓慧,李章,刘希良. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤和水系沉积物中 15 种组分[J]. *冶金分析*, 2014, 34(11): 56 – 60.

Sun X H, Li Z, Liu X L. Determination of fifteen components in soil and stream sediment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(11): 56 – 60.

[30] 刘宇,魏双. 高压消解-电感耦合等离子体质谱法测定铌钽矿石中铌钽含量[J]. *地质调查与研究*, 2018, 41(3): 232 – 234.

Liu Y, Wei S. Determination of niobium and tantalum content in Nb – Ta ore by high pressure digestion – inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geological Survey and Research*, 2018, 41(3): 232 – 234.

[31] 张楠,徐铁民,吴良英,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定海泡石中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6): 644 – 649.

Zhang N, Xu T M, Wu L Y, et al. Determination of rare earth elements in sepiolite by ICP – MS using microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6): 644 – 649.

[32] 李丽君,王娜. 电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中的 15 种稀土元素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 53(6): 689 – 692.

Li L J, Wang N. Determination of rare earth elements in sepiolite by ICP – MS using microwave digestion [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(6): 689 – 692.

Determination of Rare Earth Elements in Ultra – fine Rock and Soil Samples by ICP – MS Using Microwave Digestion

WANG Na^{1,2}, XU Tie – min¹, WEI Shuang¹, WANG Jia – song¹, ZENG Jiang – ping¹, ZHANG Nan¹

- (1. Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;
2. Key Laboratory of Muddy Coast Geo – Environment, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

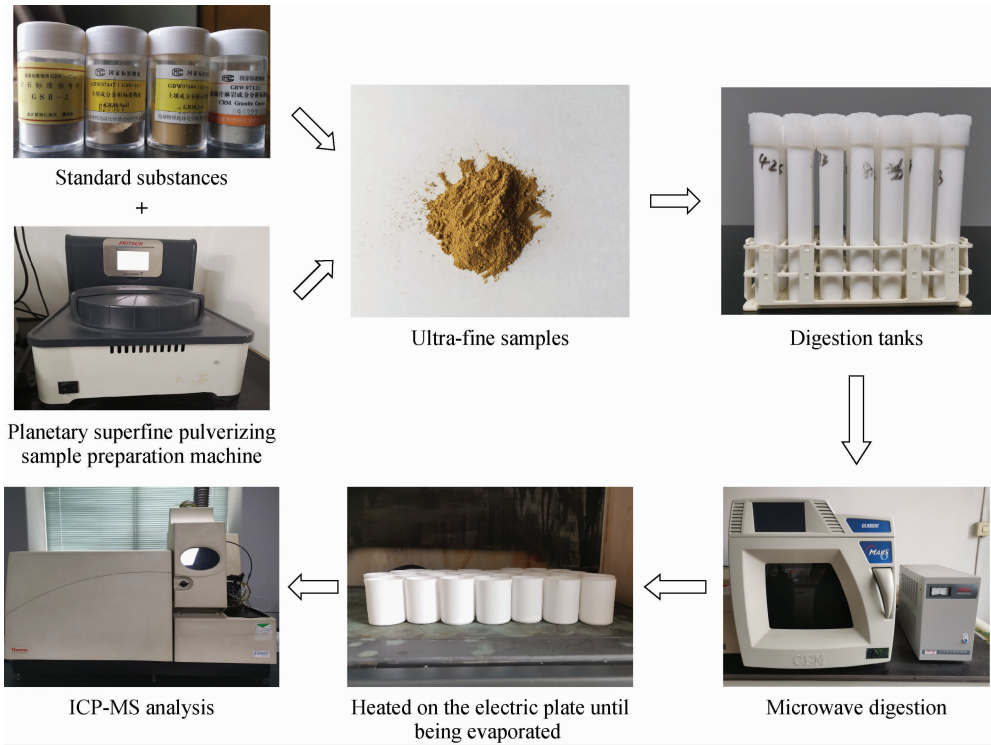
HIGHLIGHTS

- (1) The contents of rare earth elements in ultra – fine rock and soil samples were determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry with microwave digestion.
- (2) The effects of grinding method, grinding time and material ratio on the preparation of ultra – fine particle size samples were studied.
- (3) The contents of rare earth elements in ultra – fine particle size samples could be accurately determined.

ABSTRACT

BACKGROUND: The sampling weight can be as low as milligram level when the contents of rare earth elements in rock and soil samples are determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS). However, the size of 200 mesh samples requires 100mg to ensure representativeness, which makes it difficult for ICP – MS to make full use of its advantages of high sensitivity and small sampling volume.

OBJECTIVES: To establish the method for the determination of rare earth elements in ultra – fine rock and soil samples by ICP – MS with microwave digestion.



METHODS: A method was developed for the determination of rare earth elements in ultra – fine rock and soil samples by ICP – MS with microwave digestion. The ultra – fine rock and soil samples were prepared by the planetary superfine pulverizing machine with wet grinding. Some parameters influencing the preparation of ultra – fine rock and soil samples, including grinding method, grinding time and the proportion of grinding balls were optimized. Microwave digestion of ultrafine – grained rock and soil samples in a nitric acid – hydrofluoric acid – hydrogen peroxide solution system, the sampling amount was reduced to 5mg, the total acid amount was reduced to 0.25mL and the digestion time was reduced to 25 minutes.

RESULTS: The results indicated that the samples were best refined when the wet – milling was adopted with ethanol as a dispersant and the milling time was 10 minutes and 15 minutes for 200 mesh soil and rock samples, respectively. The material ratios were 7g materials, 500 grinding balls, 45mL dispersants for the preparation of ultra – fine soil samples, whereas 5g materials, 500 grinding balls, 45mL dispersants for the preparation of ultra – fine rock samples. The particle size distribution D_{95} of soil standard substance GBW07404 and GBW07447 can be as low as 7.51 μ m and 7.05 μ m, and the D_{95} of rock standard substance GBW07104 and GBW07121 can be 8.42 μ m and 8.30 μ m under the optimized conditions. Microwave digestion of ultrafine – grained rock sample GBW07104 in a nitric acid – hydrofluoric acid – hydrogen peroxide solution system, the sampling amount was reduced to 5mg, the total acid amount was reduced to 0.25mL, the digestion time was reduced to 25 minutes, and the measured value of rare earth elements was consistent with the certified value with the relative standard deviation is between 1.64% and 5.21%.

CONCLUSIONS: This method was used for the detection of rare earth elements in other ultra – fine standard materials (GBW07404, GBW07447 and GBW07121), which yielded the relative standard deviation of 0.17% – 6.60% , meeting the first criterion of Geology and Minerals Laboratory Testing Quality Management Standards.

KEY WORDS: rock; soil; rare earth elements; ultra – fine sample preparation; wet – milling; ethanol; microwave digestion; inductively coupled plasma – mass spectrometry