

文章编号: 0254 - 5357(2014)02 - 0186 - 06

混合酸敞开或高压密闭溶样 - ICPMS 测定地质样品中稀土元素

贾双琳, 赵平, 杨刚, 孙霞, 何海
(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

摘要: 测定地质样品中的稀土元素时,用碱熔法处理样品过程繁琐,混合酸敞开酸溶法的酸种类多,用量较大,而微波消解法批次处理样品少,效率不高。本文比较了7种混合酸敞开酸溶体系、硝酸-氢氟酸高压密闭体系对样品溶样的效果,采用电感耦合等离子体质谱测定15个稀土元素的含量,建立了一套样品前处理体系简单、酸用量少、相对快捷的测定地质样品中稀土元素的方法。通过对59件国家标准物质的测试分析,结果表明硫酸-氢氟酸敞开酸溶和硝酸-氢氟酸高压密闭溶样两套体系的方法检出限、精密度、准确度均能达到地质行业相关标准测试要求。硫酸-氢氟酸敞开酸溶体系对于样品中钡含量较高,或样品量较少时适用;硝酸-氢氟酸高压密闭溶样体系的检出限更低,适用于大批量样品的分析测试。两套体系均不需要进行数学干扰校正,且酸用量少(最多6 mL),分析效率高(平均每日分析测试300件),有较大的推广应用价值。

关键词: 地质样品; 稀土元素; 电感耦合等离子体质谱法; 混合酸敞开酸溶; 高压密闭溶样

中图分类号: O614.33; O657.63 **文献标识码:** A

在地质样品分析中,稀土元素的含量值在岩石学及指导地质工作中起到积极作用,如Eu/Sm、Sm/Nd及总轻稀土/总重稀土(质量比)可作为岩石成因的标志^[1]。贵州有较为丰富的稀土资源,包括织金、遵义、铜仁等地磷块岩伴生稀土矿^[2-3],因此结合贵州区域地质资源特点研究地质样品中稀土元素的快速测试方法,对于开发利用贵州稀土矿资源具有现实意义。

测定样品中稀土元素的常用方法有化学法^[4]、碱熔法^[5-6]、微波消解法^[7-8]、混合酸溶矿法及高压密闭酸溶法^[9-10]。化学法是采用树脂分离-偶氮胂Ⅲ光度法对稀土分量进行分组测定,步骤繁多,各元素需要不同的分析流程方能完成15个稀土元素的测定;李献华等^[5]建立的碱熔法,采用偏硼酸锂和硼酸熔剂用铂金坩埚对样品进行熔融后测定,但所用器皿昂贵,操作过程也比较复杂;微波消解法目前已得到了一些应用,但常用的微波消解仪单批只能处理8~10件样品且样品冷却时间长,不适用于实际分析工作。从实际分析的角度考虑,混合酸敞开酸溶法及高压密闭酸溶法是可以选用的方法。但是混合酸敞开酸溶法有多种用酸体系,称样量及消

耗试剂较多,如王君玉等^[11]选择盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸五种混合酸(共19 mL)分解样品(称样量0.2500 g),使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地质样品中稀土元素,此法称样量大,混合酸用量大,相对来说成本较高。

本文通过尝试使用7种混合酸体系(硝酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-盐酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-硫酸、硫酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-盐酸-硫酸-高氯酸)敞开溶样,对样品进行前处理,同时还使用硝酸-氢氟酸混合酸高压密闭溶样法(以下简称高压密闭溶样法)对样品进行前处理,建立了一套溶样体系相对简单,适用于测定土壤、水系沉积物、岩石样品中稀土元素的ICP-MS分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),仪器工作参数见表1。

自制可调温电热板,自制密闭溶样罐。

收稿日期: 2013-10-27; 接受日期: 2013-11-21

基金项目: 贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目(黔地矿科合(2012)14号)

作者简介: 贾双琳, 硕士, 工程师, 主要从事岩石矿物分析测试工作。E-mail: shuanglin0070@163.com。

表1 ICP-MS仪器工作参数

Table 1 Operation parameters of the ICP-MS instrument

| 工作参数 | 设定条件 | 工作参数 | 设定条件 |
|-----------|-------------|-----------|--------|
| 射频功率 | 1404 W | 采样锥(Ni)孔径 | 1.0 mm |
| 反向功率 | <8 W | 截取锥(Ni)孔径 | 0.7 mm |
| 冷却气(Ar)流量 | 13.02 L/min | 测量方式 | 跳峰 |
| 辅助气(Ar)流量 | 0.70 L/min | 扫描次数 | 50 |
| 雾化气(Ar)流量 | 0.80 L/min | 驻留时间 | 10 s |

1.2 标准和主要试剂

混合标准工作液:Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;使用时用2%硝酸逐级稀释至所需浓度。

质谱最佳调谐液:2 $\mu\text{g/L}$ 的 Li、Be、Co、In、Bi、U 标准溶液。

内标溶液:10 $\mu\text{g/L}$ 的 Rh 溶液,测试时由微型三通在线加入。

氢氟酸、硫酸、高氯酸均为优级纯。硝酸、盐酸由市售的优级纯试剂亚沸蒸馏制得。实验用水为18.25 M $\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯水(AWL-6000-U型超纯水仪,重庆 Aquapro 公司)。

1.3 样品处理和分析方法

在 ICP-MS 多元素分析中,选用合适的样品前处理方式,使样品中待测元素完全分解溶出,且被测元素不会挥发损失是十分重要的。因地质样品中稀土元素含量通常较低,在使用碱熔法时,常需要对样品进行分离富集处理后进行测定,过程繁琐。微波消解法虽然溶样效果较好,但批次处理样品件数过少,效率不高,无法应用于大批量样品的测试。本文尝试采用7种混合酸体系敞开酸溶及高压密闭酸溶两套方案对样品进行前处理。

1.3.1 混合酸敞开酸溶溶样

称取试样(0.0500 \pm 0.0005) g 于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用几滴水润湿,加入混合酸 3 mL,将聚四氟乙烯坩埚置于 200 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上蒸发至酸烟冒尽;稍冷后用少量水冲洗坩埚边缘,加入 2.5 mL 新配制王水,在电热板上加热溶解 5 min 后,取下冷却,将溶液转入 10 mL 塑料管中,定容,摇匀,澄清。移取澄清溶液 1 mL 于 10 mL 塑料管中,用 2% 的硝酸稀释至 10 mL,摇匀,备上机测定。按 ICP-MS 仪器工作条件对空白溶液、标准溶液、样品溶液进行测定。

以上涉及的混合酸敞开酸溶体系有 7 种,说明如下。

体系 1:硝酸-氢氟酸(体积比 7:5)。

体系 2:硝酸-氢氟酸-盐酸(体积比 2:1:1)。

体系 3:硝酸-氢氟酸-高氯酸(体积比 7:4:1)。

体系 4:硝酸-氢氟酸-硫酸(体积比 3:2:1)。

体系 5:硫酸-氢氟酸(体积比 5:1)。

体系 6:硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸(体积比 7:2:2:1)。

体系 7:硝酸-氢氟酸-盐酸-硫酸-高氯酸(体积比 5:2:2:2:1)。

1.3.2 硝酸-氢氟酸高压密闭溶样

称取试料(0.0500 \pm 0.0005) g 于自制聚四氟乙烯溶样罐中,用几滴水润湿,加入 1 mL 硝酸、1 mL 氢氟酸、3 mL 水,盖上盖,装入钢套中,拧紧钢套盖。将溶样器置于 195 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中保温 48 h。取出,冷却后开盖,取出聚四氟乙烯溶样罐,在电热板上于 180 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发近干。加入 1 mL 硝酸蒸发近干,此步骤重复两次。加入 1 mL 硝酸、4 mL 水,再次封于钢套中,置于 135 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中保温 6 h。冷却后开盖,将试样溶液转入塑料瓶中,用水稀释至 10 mL,摇匀后分取 1 mL 溶液,稀释至 5 mL,再次摇匀后待 ICP-MS 上机测定。

为有效地克服基体效应、仪器的接口效应以及仪器波动产生的影响,需在 ICP-MS 测定过程中通过微型三通在线加入内标元素对其进行校准。

2 结果与讨论

2.1 溶样体系结果分析

2.1.1 不同混合酸敞开酸溶体系

为更好地试验不同混合酸体系溶出地质样品中稀土元素的效果,在 59 件国家一级标准样品中挑选稀土元素含量低、中、高三件样品(GBW 07122、GBW 07108、GBW 07430)进行试验。7 种混合酸敞开酸溶实验结果以 $\Delta\text{lgC}(\text{GBW})$ 表示。

按照 7 种酸体系及设定的各酸用量,对样品进行分析测试。为了放大稀土元素溶出效果,各体系样品称样量改为 0.1000 g,各种酸用量总和为 6 mL。不同酸体系溶样试验结果见表 2。分析表 2 可以看出,敞开酸溶时,体系 3 对地质样品的溶出程度高低不够一致,使测定结果或偏低或偏高,不够理想。体系 1、2、6 不能将稀土完全溶出,尤其对稀土元素含量高的 GBW 07430,体系 1、2 对其溶出率约为 38%,此三体系均没有加入硫酸。体系 4、5、7 的测定结果相对较为理想,其中体系 5 优于体系 4,体系 7 最佳,此三体系均加有硫酸。由此可见采用敞开

酸溶体系溶解地质样品时,硫酸能比较有效地溶解稀土元素。考虑到在体系4、5、7三体系中,体系5(硫酸-氢氟酸体系)用酸种类少,引入的背景干扰相对较少,体系相对简单,故敞开酸溶体系使用硫酸-氢氟酸对样品进行前处理。

2.1.2 硝酸-氢氟酸高压密闭溶样体系

分析表2还可以得出,体系1(硝酸-氢氟酸敞开体系)除了存在不能完全分解高含量稀土样品的

缺陷外,对低、中稀土含量样品中的稀土元素能有效分解溶出,而高压密闭溶样体系能充分利用高压特点,使溶剂不断循环回流达到有效分解样品的效果,因此高压密闭溶样体系选用硝酸-氢氟酸混合酸体系。(鉴于学者对高压密闭法研究的较多,本文未对其进行详细的条件试验研究,仅给出方法的检出限、准确度、精密度等指标。)

表2 不同敞开酸溶体系溶样的准确度结果

Table 2 Accuracy tests of the method with different open acid digestion systems

| 标准物质 | 对数差 | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| GBW 07122(体系1) | 0.01 | 0.03 | 0.07 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | -0.08 | -0.43 | -0.24 | 0.08 | 0.00 | -0.11 | 0.05 | 0.01 | 0.04 |
| GBW 07108(体系1) | 0.04 | 0.02 | 0.11 | 0.04 | 0.09 | 0.05 | 0.06 | 0.03 | 0.00 | 0.15 | 0.10 | 0.07 | 0.06 | 0.13 | 0.17 |
| GBW 07430(体系1) | -0.64 | -0.58 | -0.49 | -0.44 | -0.44 | -0.37 | -0.26 | -0.43 | -0.40 | -0.37 | -0.43 | -0.38 | -0.35 | -0.37 | -0.32 |
| GBW 07122(体系2) | -0.02 | -0.01 | 0.02 | -0.02 | -0.01 | -0.02 | -0.11 | -0.45 | -0.27 | 0.04 | -0.05 | -0.15 | 0.01 | -0.02 | 0.00 |
| GBW 07108(体系2) | 0.05 | 0.03 | 0.12 | 0.04 | 0.08 | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 0.01 | 0.17 | 0.11 | 0.09 | 0.06 | 0.13 | 0.17 |
| GBW 07430(体系2) | -0.63 | -0.59 | -0.50 | -0.45 | -0.45 | -0.40 | -0.29 | -0.42 | -0.40 | -0.41 | -0.47 | -0.41 | -0.41 | -0.41 | -0.37 |
| GBW 07122(体系3) | 0.12 | 0.11 | 0.09 | 0.07 | 0.06 | 0.07 | -0.03 | -0.37 | -0.17 | 0.15 | 0.07 | -0.04 | 0.14 | 0.1 | 0.13 |
| GBW 07108(体系3) | 0.14 | 0.08 | 0.16 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | 0.09 | 0.06 | 0.21 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.19 | 0.23 |
| GBW 07430(体系3) | -0.07 | 0.03 | 0.30 | 0.07 | 0.04 | 0.05 | 0.09 | 0.07 | 0.06 | 0.01 | -0.06 | 0.04 | -0.02 | -0.02 | 0.00 |
| GBW 07122(体系4) | -0.04 | 0.03 | 0.01 | -0.05 | -0.06 | -0.08 | -0.15 | -0.49 | -0.32 | -0.02 | -0.10 | -0.18 | 0.02 | 0.00 | 0.06 |
| GBW 07108(体系4) | 0.01 | -0.01 | 0.05 | -0.02 | 0.03 | -0.02 | 0.04 | 0.02 | -0.04 | 0.10 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.09 | 0.11 |
| GBW 07430(体系4) | -0.01 | -0.04 | 0.25 | 0.00 | -0.04 | -0.03 | -0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | -0.01 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.05 |
| GBW 07122(体系5) | -0.04 | 0.02 | 0.03 | -0.02 | -0.04 | -0.06 | -0.12 | -0.46 | -0.29 | 0.00 | -0.08 | -0.16 | 0.03 | 0.02 | 0.06 |
| GBW 07108(体系5) | -0.14 | -0.07 | -0.03 | -0.13 | -0.12 | -0.17 | -0.08 | -0.09 | -0.18 | -0.08 | -0.11 | -0.12 | -0.13 | -0.02 | 0.03 |
| GBW 07430(体系5) | -0.04 | -0.09 | 0.22 | -0.02 | -0.06 | -0.04 | -0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | -0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.03 |
| GBW 07122(体系6) | 0.14 | 0.11 | 0.11 | 0.08 | 0.07 | 0.09 | -0.01 | -0.35 | -0.15 | 0.16 | 0.07 | -0.02 | 0.17 | 0.12 | 0.14 |
| GBW 07108(体系6) | 0.03 | -0.02 | 0.06 | -0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.07 | 0.04 | 0.01 | 0.13 | 0.06 | 0.05 | 0.01 | 0.11 | 0.13 |
| GBW 07430(体系6) | -0.32 | -0.24 | -0.17 | -0.15 | -0.17 | -0.13 | -0.05 | -0.09 | -0.11 | -0.19 | -0.26 | -0.14 | -0.23 | -0.19 | -0.18 |
| GBW 07122(体系7) | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | -0.04 | -0.38 | -0.20 | 0.10 | 0.06 | -0.08 | 0.09 | 0.07 | 0.08 |
| GBW 07108(体系7) | -0.08 | -0.08 | -0.01 | -0.08 | -0.06 | -0.09 | 0.00 | -0.02 | -0.09 | 0.02 | -0.05 | -0.03 | -0.10 | 0.01 | 0.04 |
| GBW 07430(体系7) | -0.03 | -0.08 | 0.24 | -0.03 | -0.07 | -0.04 | -0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.08 | -0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |

注:测试结果以地质行业标准中准确度参数(即测试结果与标准值的对数差)表示,为负值时表示测试结果低于标准值,为正值时表示测试结果高于标准值。行业标准中,对数差的绝对值小于0.13满足标准要求。

2.2 样品称样量及酸用量试验

对于硫酸-氢氟酸敞开酸溶体系,用单因素试验法对GBW 07449进行分析测试。从图1结果可以得出,在硫酸-氢氟酸体系中硫酸和氢氟酸的用量不同,对丰度值较高的Y、La、Ce的影响稍大,对其他元素的影响则不明显,其中系列5效果最好,因此选用硫酸用量为1 mL,氢氟酸的用量为2.5 mL,作为后续实验的酸用量。

关于密闭酸溶取样量和酸用量的问题,何红蓼等^[10]做过详尽的实验研究,表明样品取样量在0.0500 g时效果较好,不同酸的用量对分析测试结果无明显影响,故本试验选用硝酸和氢氟酸的用量

均为1 mL,作为后续实验的酸用量。

2.3 各元素测量的同位素及方法检出限

在稀土元素分析测定时,选择合适的同位素可在一定程度上避开轻质量同位素的氧化物对重稀土元素所产生的干扰^[12],结合各同位素在地球中的同位素丰度^[13]选择合适的同位素。针对稀土分量中可能产生质谱干扰的同位素,则可根据实测样品结果进行选择。

对Eu、Yb、Lu三元素同位素的选择,根据测试结果的准确度选取其同位素分别为¹⁵³Eu、¹⁷⁴Yb、¹⁷⁵Lu。本方法确定的测定同位素、硫酸-氢氟酸敞开酸溶体系和硝酸-氢氟酸密闭酸溶体系的检出限

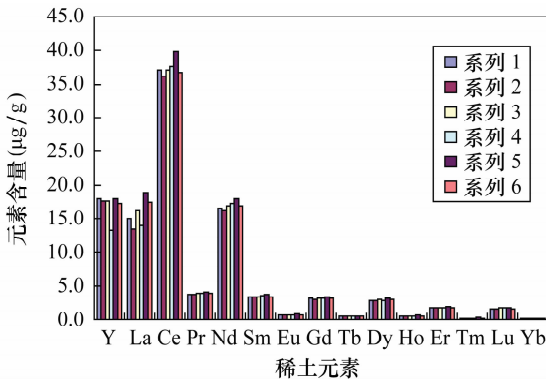


图 1 硫酸-氢氟酸敞开酸溶体系酸用量试验
Fig. 1 The results of different acid concentration of H₂SO₄-HF

系列 1:0.5 mL 硫酸 + 2 mL 氢氟酸; 系列 2:0.5 mL 硫酸 + 2.5 mL 氢氟酸; 系列 3:0.5 mL 硫酸 + 3 mL 氢氟酸; 系列 4:0.5 mL 硫酸 + 2.5 mL 氢氟酸; 系列 5:1 mL 硫酸 + 2.5 mL 氢氟酸; 系列 6:1.5 mL 硫酸 + 2.5 mL 氢氟酸。

结果列于表 3。由于硝酸-氢氟酸密闭酸溶体系的试剂用量更少,加之该体系的基体杂质峰较少,因此检出限更低,如钹、钐、铈、钆、铽、镱、铟、铪、铋、镨、镱的检出限明显优于王君玉等^[11]研究的五酸敞开溶样法。

表 3 测量同位素及检出限
Table 3 The isotopes of the determined elements and the detection limits of the elements

| 测量同位素 | 检出限 (µg/g) | |
|-------------------|-------------|-------------|
| | 硫酸-氢氟酸敞开酸溶法 | 硝酸-氢氟酸密闭酸溶法 |
| ⁸⁹ Y | 0.100 | 0.020 |
| ¹³⁹ La | 0.110 | 0.030 |
| ¹⁴⁰ Ce | 0.180 | 0.069 |
| ¹⁴¹ Pr | 0.020 | 0.007 |
| ¹⁴⁴ Nd | 0.060 | 0.020 |
| ¹⁵² Sm | 0.020 | 0.005 |
| ¹⁵³ Eu | 0.004 | 0.002 |
| ¹⁵⁵ Gd | 0.020 | 0.005 |
| ¹⁵⁹ Tb | 0.003 | 0.001 |
| ¹⁶² Dy | 0.020 | 0.003 |
| ¹⁶⁵ Ho | 0.004 | 0.001 |
| ¹⁶⁸ Er | 0.010 | 0.004 |
| ¹⁶⁹ Tm | 0.003 | 0.001 |
| ¹⁷⁴ Yb | 0.010 | 0.003 |
| ¹⁷⁵ Lu | 0.003 | 0.001 |

2.4 方法准确度

将 59 件国家标准物质按 1.3 节方法制备溶液,在仪器最佳工作条件下进行测定,由于测试的数据多(2655 个),无法一一列出,本文只给出三类样品各元素的准确度合格率统计结果,见表 4。

表 4 方法的准确度合格率结果统计

Table 4 The correct rate of the measurement

| 元素 | 合格率(%) | |
|----|-------------|-------------|
| | 硫酸-氢氟酸敞开酸溶法 | 硝酸-氢氟酸密闭酸溶法 |
| Y | 95.2 | 98.3 |
| La | 100 | 100 |
| Ce | 100 | 98.3 |
| Pr | 100 | 98.3 |
| Nd | 100 | 98.3 |
| Sm | 100 | 98.3 |
| Eu | 96.8 | 93.1 |
| Gd | 91.9 | 84.5 |
| Tb | 98.4 | 96.6 |
| Dy | 100 | 96.6 |
| Ho | 100 | 96.6 |
| Er | 98.4 | 100 |
| Tm | 100 | 96.6 |
| Yb | 100 | 98.3 |
| Lu | 100 | 98.3 |

混合酸敞开酸溶及密闭溶样两种样品处理体系的准确度试验中,钐的准确度结果稍差,其余标准物质的其他元素准确度合格率均大于 95%。但超差元素的样品无规律可循,故可排除非系统误差所致,疑为偶然误差或样品自身较为特殊造成,有待开展更多的工作进行试验研究。

2.5 方法精密度

选用各稀土元素含量适中的国家标准物质 GBW 07404 做方法精密度实验,将其制成 12 份待测溶液进行测定,计算得出本方法各元素的精密度结果见表 5。由表 5 可以看出,两体系所测稀土元素的精密度均小于 10%,而硫酸-氢氟酸敞开酸溶体系因受 Ba 的氧化物干扰较少,因此方法的精密度更优。硝酸-氢氟酸密闭溶样体系中,Gd 的精密度已接近 10%,这是由于 Gd 的 12 个测试结果中有一个离群值 6.21(标准值 4.70)所致。

2.6 ICP-MS 分析稀土的干扰问题

在 ICP-MS 分析中,常见的干扰有同质异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰以及仪器非谱干扰(即基体效应)等类型。同质异位素的干扰,可以结合自然界待测元素的丰度及实际测试结果选择同位素,一般选择丰度较大、干扰相对较少的同位素。而多原子离子峰比较明显地存在于 m/z 82 以下,因此在稀土测试中可不考虑多原子离子干扰。在测试稀土元素时优化仪器的工作参数,可以降低复杂基体样品多原子离子的产率,一定程度上减轻难熔氧化物干扰。在减小基体效应方面,采用内标校正法,在线输入内标元素,可减小基体干扰。因为

在所有基体中,硝酸中的多原子离子峰与去离子水获得的峰基本相同,因此选用硝酸作为稀释用酸。

表5 方法精密度

Table 5 Precision tests of the method

| 测量 同位素 | RSD(%) | |
|-------------------|-------------|-------------|
| | 硫酸-氢氟酸敞开酸溶法 | 硝酸-氢氟酸密闭酸溶法 |
| ⁸⁹ Y | 4.1 | 3.4 |
| ¹³⁹ La | 2.2 | 3.4 |
| ¹⁴⁰ Ce | 1.5 | 3.1 |
| ¹⁴¹ Pr | 1.8 | 2.9 |
| ¹⁴⁴ Nd | 1.8 | 3.0 |
| ¹⁵² Sm | 1.7 | 2.6 |
| ¹⁵³ Eu | 1.8 | 8.5 |
| ¹⁵⁵ Gd | 3.1 | 9.2 |
| ¹⁵⁹ Tb | 3.6 | 3.6 |
| ¹⁶² Dy | 3.6 | 3.7 |
| ¹⁶⁵ Ho | 3.6 | 4.0 |
| ¹⁶⁸ Er | 3.2 | 3.8 |
| ¹⁶⁹ Tm | 3.8 | 4.3 |
| ¹⁷⁴ Yb | 3.5 | 4.1 |
| ¹⁷⁵ Lu | 4.0 | 3.7 |

在稀土元素分量测定过程中,不可避免地存在某些轻稀土元素的氧化物(如钡的氧化物^[14])或氢氧化物对相应重稀土元素的质谱重叠干扰,如¹³⁵Ba¹⁶O对¹⁵¹Eu、¹⁴¹Pr¹⁶O对¹⁵⁷Gd、¹⁴³Nd¹⁶O对¹⁵⁹Tb均会产生干扰。但本实验中敞开酸溶法使用硫酸溶矿,样品中的钡已大部分转化为硫酸钡而除去。通过对59件国家标准物质的稀土测试结果准确度、精密度数据分析,表明在测试的土壤、水系沉积物、岩石样品中未发现显著的¹⁴¹Pr¹⁶O对¹⁵⁷Gd、¹⁴³Nd¹⁶O对¹⁵⁹Tb两种干扰。两体系可不必进行数学干扰校正即可满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[15-16]相关要求。

3 结语

本方法采用硫酸-氢氟酸敞开酸溶体系及硝酸-氢氟酸高压密闭溶样体系,对土壤、水系沉积物、岩石系列国家标准物质进行前处理后采用ICP-MS测定稀土元素。两套体系的方法检出限、精密度、准确度均能达到地质行业相关标准测试要求。对于硫酸-氢氟酸敞开酸溶体系,酸种类少,与文献^[11]报道的五酸敞开酸溶体系准确度、精密度指标相当;当样品中钡含量较高、样品量相对较少时,可选用此体系测试样品中稀土元素含量,体现其处理时间上的优势。对于硝酸-氢氟酸高压密闭溶样体系,检

出限更低,酸用量为5 mL,对环境污染程度小,但其单批次样品溶样时间较长,约48 h,因此更适用于大批量样品稀土含量的测试。

本工作研究的两套方法均不需要进行数学干扰校正,且酸用量少(最多6 mL),分析效率高(平均每日分析测试300件),有较大的推广应用价值。本工作仍需要针对准确度稍差的个别标准样品开展试验研究工作,以进一步完善本方法。

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所漆亮研究员的悉心指导,同时对参与本项目研究的同事表示衷心感谢。

4 参考文献

- [1] 王人镜. 稀土元素在岩石学上的应用[J]. 地质科技情报, 1983(3): 32-39.
- [2] 王敏, 孙晓明, 马名扬. 黔西新华大型磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(3): 323.
- [3] 王建蕊, 张杰. 织金含稀土白云质磷块岩物质组成及稀土元素特征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2011, 87(1): 25-27.
- [4] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 448-476.
- [5] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 胡光黔, 曾文. 硅酸盐岩石化学组成的ICP-AES和ICP-MS准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 289-294.
- [6] 周国兴, 刘玺祥, 崔德松. 碱熔ICP-MS法测定岩石中稀土等28种金属元素[J]. 质谱学报, 2010, 31(2): 120-124.
- [7] 帅琴, 杨薇, 胡圣虹, 卢爱明, 郑楚光. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定大气颗粒物中痕量稀土元素[J]. 分析科学学报, 2005, 21(4): 375-377.
- [8] 陈永欣, 黎香荣, 韦新红, 吕泽娥, 谢毓群, 蔡维专. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 560-565.
- [9] Qi L, Hu J, Gegoire C D. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasmas mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [10] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 孙德忠, 王淑贤, 李松. 封闭压力酸溶ICP-MS法分析地质样品中47个元素的评价[J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.
- [11] 王君玉, 吴葆存, 李志伟, 韩敏, 钟莅湘. 敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中45个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 440-445.

- [12] 王冠,李华玲,任静,杨波,胡志中. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素的氧化物干扰研究[J]. 岩矿测试,2013,32(4):561-567.
- [13] Raut N M, Huang L S, Aggarwal S K. Uncertainty propagation through correction methodology for the determination of rare earth elements by quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*,2005,530:91-103.
- [14] Smirnova E V, Mysovskaia I N, Lozhkin V I, Sandimirova G P, Pakhomova N N, Smagunova A A. Spectral interference from polyatomic barium ions in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*,2006,73(6):911-917.
- [15] DZ/T 0130.4—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范 第4部分:多目标地球化学调查(1:50000和1:200000)土壤样品化学成分分析[S].
- [16] DZ/T 0130.5—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范 第5部分:区域地球化学调查(1:250000)样品化学成分分析[S].

Quick Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples with Open Acid Digestion or High-pressure Closed Digestion by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

JIA Shuang-lin, ZHAO Ping, YANG Gang, SUN Xia, HE Hai

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, China)

Abstract: Common pretreatment such as alkali fusion, open acid digestion and microwave digestion are unsuitable for the determination of rare earth elements (REEs) in geological samples. The process of the alkali fusion method is complicated. The open acid digestion system often contains 3, or even 5 kinds of acid, and the reagent consumption is large. The microwave digestion pretreatment only treats 8 to 9 samples per batch. A method with the advantages of simple pretreatment, small acid consumption and rapid determination for digestion of geological samples and determination of 15 Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) is proposed here. Seven different acid digestion methods and the pressurized acid digestion method were studied by using 59 national standard reference materials. The analysis results show that the mixed acids of H_2SO_4 and HF under open system and the pressurized acid digestion with HNO_3 and HF method dissolved the samples effectively. The accuracy and precision of the proposed method match well with the geological standard. This method also demonstrates that the results are satisfied without mathematical calibration. The H_2SO_4 -HF open acid digestion is suitable for less sample weight or high Ba content samples. The pressurized acid digestion of HNO_3 and HF method with lower detection limit is good for large quantities of samples. Both methods are reliable for REEs determination without mathematical interference correction. The acid consumption is less than 6 mL and up to 300 samples per day can be analyzed.

Key words: geological samples; rare earth elements; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; open acid digestion; high-pressure closed digestion