

文章编号: 0254- 5357(2003)01- 0061- 03

等离子体发射光谱法直接测定海洋沉积物中的微量稀土元素

陈道华, 张欣

(广州海洋地质调查局实验测试所, 广东 广州 510760)

摘要: 应用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法对海洋沉积物中微量稀土元素的测定进行了研究, 选择了最佳的仪器工作条件, 采用多谱线拟合技术进行校正, 样品的加标回收率为94.0%~110.0%。方法采用海底沉积物国家一级标准物质进行验证, 测定结果与标准值较吻合, 各元素10次测定的RSD \leq 11.3%。

关键词: 海洋沉积物; 稀土元素; 电感耦合等离子体发射光谱

中图分类号: O657.31; O614.3 **文献标识码:** B

21世纪是科学技术高速发展的世纪,也是资源竞争日趋激烈的世纪,稀土元素在航天、冶金、制造业、农业等许多领域都起到不可或缺的作用,对稀土元素的应用研究已变得越来越广泛。对于陆地稀土元素的测定方法已有较多的报道^[1-4],其中有不少方法先采用阳离子交换树脂进行稀土元素的分离富集,再用等离子体发射光谱法(ICP-AES)进行测定。对于海洋沉积物中稀土元素的测定方法研究比较少。本文利用ICP-AES全谱直读仪准确度高、测定速度快、抗干扰能力强等优点,结合海洋沉积物中的稀土元素含量比较高的特点,选择最佳的仪器工作条件,用ICP-AES直接测定海洋沉积物中的微量稀土元素,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

PERKIN-ELMER OPTIMA 4300DV 全谱直读等离子体发射光谱仪,高频发生器功率1.3 kW,冷却气流量15 L/min,载气流量0.8 L/min,辅助气流量0.2 L/min,自动积分时间0.1~5 s,观测方式轴向或径向。分析波长和观测方向见表1。

1.2 试剂

稀土元素标准储备液:1.000 g/L(国家标准物质中心)。

试剂:优级纯HNO₃、H₂SO₄、HF,二次去离子水。

1.3 样品分析步骤

准确称取0.250 0 g样品置于铂坩埚中,用少许水润湿,加入1 mL H₂SO₄、10 mL HF、5 mL HNO₃,置于电热板上加热分解,蒸发至白烟冒尽。取下冷却,加入4 mL 8 mol/L HNO₃和热水20 mL,煮沸使盐类溶解。取下,冷却,移入50 mL容量瓶中,用水洗净坩埚,并稀释至刻度,摇匀;上机测定。

2 结果与讨论

2.1 光谱干扰

采用ICP-AES直接测定海洋沉积物中的微量稀土元素时,一些常量元素会对测定元素产生谱线干扰,较明显的是Fe、Mn、Ti对Lu、Sm、Tm和Dy产生谱线干扰,采用多谱线拟合技术(MSF)进行校正可以消除这部分干扰。MSF是基于ICP发射光谱输出信号的可加和性,用纯组分光谱轮廓的线性组合模拟来拟合未知的光谱图,然后用最小二乘法求解该模型方程,从而校正光谱干扰并使检出限和精

收稿日期:2002-06-05; 修订日期:2002-09-02

作者简介:陈道华(1968-),男,广东省广州市人,工程师,从事化学分析和仪器分析工作,现为南京大学在读硕士生。

密度得到改善^[5]。选取干扰较严重的 Lu、Sm、Tm 和 Dy 谱线,采用 MSF 法处理后的结果对比见表 2。

表 1 分析波长和观测方向
Table 1 Wavelength and observation direction

| 元素 | λ/nm | 观测方向 | 分辨率 | $t_{\text{积分}}/\text{s}$ | 元素 | λ/nm | 观测方向 | 分辨率 | $t_{\text{积分}}/\text{s}$ |
|----|---------------------|------|-----|--------------------------|----|---------------------|------|-----|--------------------------|
| Ce | 413.764 | 轴向 | 高 | 0.1~5 | Nd | 430.358 | 轴向 | 高 | 0.1~5 |
| Dy | 353.170 | 轴向 | 高 | 0.1~5 | Pr | 422.293 | 轴向 | 高 | 0.1~5 |
| Er | 349.910 | 轴向 | 高 | 0.1~5 | Sm | 359.260 | 轴向 | 高 | 0.1~5 |
| Eu | 381.967 | 轴向 | 高 | 0.1~5 | Tb | 350.917 | 轴向 | 高 | 0.1~5 |
| Gd | 342.247 | 轴向 | 高 | 0.1~5 | Tm | 346.220 | 轴向 | 高 | 0.1~5 |
| Ho | 345.600 | 轴向 | 高 | 0.1~5 | Y | 371.029 | 径向 | 正常 | 1~5 |
| La | 408.672 | 径向 | 正常 | 1~5 | Yb | 328.937 | 轴向 | 高 | 0.1~5 |
| Lu | 261.542 | 轴向 | 高 | 0.1~5 | | | | | |

表 2 采用 MSF 法后的结果对比

Table 2 Comparison of the analytical results

| 元素 | 推荐值 | with and without MSF $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | | | |
|----|-----------|--|-------|---------|-------|
| | | 用 MSF 后 | | 用 MSF 前 | |
| | | 测定值 | RSD/% | 测定值 | RSD/% |
| Lu | 1.46±0.19 | 1.35 | 7.83 | 1.17 | 22.1 |
| Sm | 21.5±1.3 | 21.2 | 1.41 | 16.8 | 24.5 |
| Tm | 1.54±0.14 | 1.65 | 6.90 | 1.97 | 24.5 |
| Dy | 19.9±1.8 | 20.0 | 0.50 | 16.1 | 21.1 |

表 3 测定元素的检出限

Table 3 The detection limits of the elements

| 元素 | $L_{Dl}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | 元素 | $L_{Dl}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | 元素 | $L_{Dl}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ |
|----|--|----|--|----|--|
| Ce | 0.50 | Ho | 0.09 | Sm | 0.29 |
| Dy | 0.24 | La | 0.05 | Tb | 0.07 |
| Er | 0.27 | Lu | 0.08 | Tm | 0.22 |
| Eu | 0.08 | Nd | 0.63 | Y | 0.06 |
| Gd | 0.17 | Pr | 0.07 | Yb | 0.02 |

2.2 方法的检出限

采用拟定的分析步骤,对样品空白溶液连续测定 12 次,同时考虑到样品的稀释倍数,用 6 s 来计算方法的检出限,结果见表 3。

2.3 样品加标回收试验

为了考查测定结果的准确性,在样品中加入稀土标准溶液,按上述方法及条件对样品进行测定,其回收率结果见表 4。

表 4 加标回收试验结果

Table 4 The results of standard recovery

| 元素 | $m_B/\mu\text{g}$ | | | 回收率 $R/\%$ | 元素 | $m_B/\mu\text{g}$ | | | 回收率 $R/\%$ |
|----|-------------------|-----|-------|---------------|----|-------------------|-----|-------|---------------|
| | 样品 | 加入 | 实测 | | | 样品 | 加入 | 实测 | |
| Ce | 82 | 100 | 178.3 | 96.3 | Nd | 75 | 100 | 173.7 | 98.7 |
| Dy | 17 | 30 | 46.7 | 99.0 | Pr | 17 | 30 | 46.9 | 99.7 |
| Er | 9.8 | 20 | 30.7 | 104.5 | Sm | 18 | 30 | 50 | 106.7 |
| Eu | 4.5 | 10 | 15.2 | 107.0 | Tb | 3.1 | 10 | 13.5 | 104.0 |
| Gd | 18 | 30 | 49.6 | 105.3 | Tm | 1.4 | 5 | 6.1 | 94.0 |
| Ho | 3.6 | 10 | 13.9 | 103.0 | Y | 98 | 100 | 194.7 | 96.7 |
| La | 62 | 100 | 164.7 | 102.7 | Yb | 8.9 | 20 | 28.6 | 98.5 |
| Lu | 1.3 | 5 | 6.8 | 110.0 | | | | | |

2.4 方法的精密度与准确度

按上述方法及条件,对海洋沉积物国家一级标

准物质 GBW 07313 进行了 10 次连续测定,其结果见表 5。

表 5 样品分析结果

Table 5 Analytical results of samples

| 元素 El. | $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | | RSD/ % | 元素 El. | $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | | RSD/ % |
|-----------|---------------------------------------|------|--------|-----------|---------------------------------------|-------|--------|
| | 标准值 | 平均值 | | | 标准值 | 平均值 | |
| Ce | 92 ± 14 | 93.7 | 1.50 | Nd | 91.8 ± 5.4 | 90.6 | 2.13 |
| Dy | 19.9 ± 2.5 | 20.0 | 5.66 | Pr | 20.1 ± 2.5 | 21.1 | 3.34 |
| Er | 11.0 ± 1.0 | 10.8 | 7.71 | Sm | 21.5 ± 2.0 | 21.2 | 6.87 |
| Eu | 5.3 ± 0.5 | 5.3 | 8.73 | Tb | 3.4 ± 0.5 | 3.2 | 9.43 |
| Gd | 22.0 ± 1.6 | 21.7 | 3.59 | Tm | 1.54 ± 0.17 | 1.7 | 11.3 |
| Ho | 4.3 ± 0.2 | 4.2 | 8.16 | Y | 104 ± 9 | 106.0 | 4.12 |
| La | 67.8 ± 5.7 | 71.8 | 1.32 | Yb | 9.8 ± 1.6 | 9.8 | 6.58 |
| Lu | 1.46 ± 0.28 | 1.3 | 8.67 | | | | |

3 参考文献

- [1] 王汇彤, 张蒂嘉. ICP-AES 法对沉积岩中稀土元素的测定[J]. 现代科学仪器. 2000, 2: 17—20.
- [2] 田晓娅, 张宏志. ICP-AES 法同时测定岩石、矿物、土壤等样品中十五种稀土元素的方法研究[J]. 光谱实验室. 1996, 13(5): 57—63.
- [3] 孙振华, 李冰, 孙大海, 等. 稀土元素原子发射光谱及其谱线干扰的高分辨率 ICP-AES 研究[J]. 光谱学与光谱分析. 2001, 21(1): 57—61.
- [4] 王家风, 默丽萍, 周正敏. 高纯氧化钷中 14 种稀土杂质元素的柱色谱分离 ICP-AES 法测定[J]. 光谱实验室. 1998, 15(1): 98—101.
- [5] 李芳, 杨秀环, 唐宝英, 等. ICP-AES 直接测定土壤、沉积物中常、微量元素的光谱干扰和校正方法研究[J]. 光谱学与光谱分析. 2000, 20(4): 501—506.

Determination of Rare-earth Elements in Ocean Sediments by ICP-AES

CHEN Dao-hua , ZHANG Xin

(Experiment Institute of Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: A method for the determination of rare-earth elements in ocean sediments by ICP-AES is developed. The operation condition for the instrument was optimized and the multi-component spectral fitting (MSF) method was used for the analytical data correction. The method has been successfully applied to the determination of rare earth elements in ocean sediment GBW 07313 and the results are in agreement with certified values with precision of $\leq 11.3\%$ RSD ($n=10$). The recovery of standard addition is 94.0% ~ 110.0%.

Key words: ocean sediment; rare-earth elements; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry