

# 电感耦合等离子体质谱法测定 地质样品中稀土元素

赵伟, 张春法, 郑建业

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

**摘要:**采用酸溶-敞开溶矿技术, 等离子体质谱法测定地质样品中的稀土元素。该方法选用高氯酸和硫酸, 试验发现, 硫酸的溶矿效果明显优于高氯酸, 且硫酸的存在有利于消除 Ba 对稀土元素的质谱影响。用该方法对地质样品三类国家一级标样(GBW07401、GBW07103、GBW07309)进行验证, 准确率达 95%~105%, 结果令人满意。

**关键词:**等离子体质谱法; 稀土元素; 硫酸; 测定

**中图分类号:** O657.63; P575.9

**文献标识码:** B

## 0 引言

在稀土元素的分析中, 国内外分析工作者做了大量的研究工作。常用的分析方法有: 分离与富集方法、重量法和滴定法、电化学分光光度法、中子活化法(NAA)、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)、X-射线荧光光谱法(XRF)以及最新发展起来的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。

一般来说, 由于稀土元素在样品中含量较低, 化学性质又十分相似, 在测定之前需要分离富集(如共沉淀、离子交换分离、溶剂萃取), 分析方法十分繁琐, 而这些方法或多或少受到基体和共存元素干扰, 某些情况下其应用受到限制。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有线性范围宽、干扰少、检出限低、灵敏度高和多元素同时测定等特点, 现已广泛应用于生物、水、土壤、岩石和矿物等样品中稀土元素测定, 且具有不需要分离、富集, 直接测定等优点<sup>[1-6]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要试剂

(1) Thermo Fisher Scientific X-2 型等离子体质谱仪。

(2) 聚四氟乙烯坩埚。

(3) 硝酸(分析纯)、氢氟酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、硫酸(分析纯), 配制 1+1(体积比)硫酸溶液。

(4) 市售稀土标准溶液。

### 1.2 试样分解

称取均匀试料 0.200 0g 于 18 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用几滴水润湿, 加入 6 mL 盐酸, 后于 140 °C 电热板上加热 30 min, 分别加入 2 mL 的硝酸, 6 mL 氢氟酸, 2 mL(1+1)硫酸后, 盖上坩埚盖, 关掉电源, 放置过夜。次日, 将电热板温度提至 160~180 °C, 溶矿 2 小时, 继续提高温度至 220~260 °C 至冒烟, 再提高温度 310~320 °C 至白烟冒尽。趁热加入 8 mL 1+1 王水复溶提取, 用去离子水冲洗坩埚内壁, 加热溶解盐类, 用去离子水定容至 25 mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管, 摇匀, 澄清。测试前, 移取上述清液 2.5 mL 于 25.0 mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管, 加 1.0 mL HNO<sub>3</sub>, 用去离子水定容至 25.0 mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管中, 摇匀, 备上机测定。

### 1.3 测定

#### 1.3.1 稀土标准曲线绘制

该方法所用工作曲线由标准工作液提供, 标准工作液由 1 000 μg/mL 标准溶液逐级稀释, 各元素标准溶液具体浓度见表 1。

\* 收稿日期: 2011-07-27; 修订日期: 2011-09-30; 编辑: 王秀元

项目支持: 2008 年度山东省地质勘查项目(鲁勘字[2008] 54 号)。

作者简介: 赵伟(1982—), 女, 山东济南人, 工程师, 主要从事岩矿测试工作; E-mail: workzhaowei@163.com。

表 1 单标、混合标准溶液浓度 (ng/mL)

元素	Ce	La Nd Y	Pr	Sm Gd Dy Er Yb	Eu Tb Ho Tm Lu
Std1(空白)	0	0	0	0	0
Std2	1	0.5	0.2	0.1	0.025
Std3	10	5	2	1	0.25
Std4	100	50	20	10	2.5

1.3.2 内标元素

该方法选用 Rh 元素作为内标,配制 5.00 ng/mL 的溶液,由三通器在线加入。

2 结果与讨论

2.1 硫酸对样品分解的影响

在敞开酸溶体系中,高沸点酸的选择对溶矿效果具有重要意义,一般生产中往往选择高氯酸。该文选择高氯酸、硫酸 2 种酸对所选择的 6 个标样进行溶矿,稀土测试结果见表 2。

表 2 高氯酸/硫酸溶矿结果对比 (10<sup>-6</sup>)

元素	GBW07401		GBW07401		GBW07401		GBW07103		GBW07103		GBW07309		GBW07309		GBW07309	
	高氯酸	硫酸	参考值	高氯酸	硫酸	参考值	高氯酸	硫酸	参考值	高氯酸	硫酸	参考值	高氯酸	硫酸	参考值	
Y	21.3	24.6	25	55.3	62.1	62	23.8	27.1	27							
La	33.5	34.2	34	53.2	53.9	54	38.6	39.6	40							
Ce	68.5	69.8	70	105.1	107.8	108	76.5	78.2	78							
Pr	7.12	7.81	7.5	12.5	12.8	12.7	9.12	9.18	9.2							
Nd	26.5	28.1	28	46.5	47.2	47	33.5	34.1	34							
Sm	5.11	5.18	5.2	9.56	9.73	9.7	6.15	6.28	6.3							
Eu	1.12	0.96	1.0	0.89	0.84	0.85	1.42	1.36	1.33							
Gd	4.11	4.62	4.6	9.11	9.32	9.3	5.23	5.48	5.5							
Tb	0.55	0.74	0.75	1.12	1.68	1.65	0.65	0.89	0.87							
Dy	4.12	4.62	4.6	9.01	10.12	10.2	4.36	5.11	5.1							
Ho	0.51	0.86	0.87	1.56	2.03	2.05	0.82	0.94	0.96							
Er	2.31	2.63	2.6	6.02	6.52	6.5	2.38	2.83	2.8							
Tm	0.31	0.41	0.42	0.86	1.05	1.06	0.31	0.44	0.44							
Yb	2.11	2.73	2.7	7.02	7.42	7.4	2.32	2.81	2.8							
Lu	0.31	0.42	0.41	1.03	1.16	1.15	0.36	0.46	0.45							

测试结果表明,对大多数稀土元素,高氯酸、硫酸 2 种溶矿方式均得到较为满意的结果,硫酸溶矿结果更为接近样品参考值。而对于 Y 和重稀土元素,高氯酸溶矿结果偏低 20%~40% 左右,而硫酸溶矿的结果要明显优于高氯酸溶矿。造成这种结果主要有 2 个原因:其一,由于硫酸的沸点(317℃)高,在加热蒸至近干时样品能够被有效的消解,从而达到溶矿的目的,而高氯酸的沸点(203℃)低,导致蒸干过程时间偏短,因而达不到有效消解样品的目的;其二,由于采用 HF 溶矿,稀土元素容易与 HF 形成氟化稀土沉淀,从而导致测量结果偏低,而采用硫酸

溶矿,可以使 HF 冒烟更为完全,避免氟化稀土沉淀的形成,从而得到更好的测试结果。

2.2 硫酸对消除钡干扰的影响

在地质样品稀土测定中,Ba 对稀土元素 Eu 的干扰是不可忽略的,其中 Ba<sup>135</sup>O<sup>16</sup> 与 Ba<sup>138</sup>O<sup>16</sup> 分别对 Eu<sup>151</sup> 与 Eu<sup>153</sup> 产生质谱干扰。配制含有钡 1 ng/mL 的标准溶液,分别加入不同量的钡,钡的浓度分别为 0 ng/mL,50 ng/mL,100 ng/mL,200 ng/mL,500 ng/mL,1 000 ng/mL,2 000 ng/mL,5 000 ng/mL,测试钡的氧化物对钡的同位素的干扰,试验结果见表 3。

表 3 氧化钡干扰钡试验 (%)

Ba(ng/mL)	<sup>151</sup> Eu(回收率)	<sup>153</sup> Eu(回收率)
50	95.40	132.40
100	104.50	193.20
200	113.60	327.10
500	136.40	604.10
1000	179.50	1062.00
2000	251.10	2036.00
5000	496.60	5524.00

由表 3 看出,<sup>153</sup>Eu 比 <sup>151</sup>Eu 受到氧化钡干扰严重<sup>151</sup>。Eu 同位素在钡含量 200 ng/mL 以下,即相当于地质样品含钡 1.25 μg/g,钡含量 250 μg/g 以下(DF=1 250),干扰可以忽略不计。而<sup>153</sup>Eu 同位素需要进行氧化物校正。样品测定采用<sup>151</sup>Eu 同位素,钡样品含量 250 μg/g 以下干扰可以忽略不计,含量高则需要进行氧化物校正。

实际地质样品的测定中,如果采用硫酸溶矿,将大大降低 Ba 对<sup>151</sup>Eu 和<sup>153</sup>Eu 的干扰,这是因为:在硫酸冒烟过程中,钡会形成硫酸钡沉淀,消耗了溶液中大量的钡,造成对钡的干扰大大降低。试验结果也已证明这一点,对国家一级标样 GBW07401、GBW07103、GBW07309,对于 Eu 的测定,采用硫酸溶矿结果明显优于高氯酸(表 2)。

3 结语

采用酸溶-敞开溶矿体系,选用高氯酸和硫酸 2 种高沸点酸,等离子体质谱法测定地质样品中的稀土元素。通过对 3 类国家一级标样(GBW07401、GBW07103、GBW07309)溶矿试验发现,硫酸的溶矿效果明显优于高氯酸,且硫酸的存在有利于消除 Ba 对稀土元素 Eu 的质谱影响。

## 参考文献:

- [1] 刘湘生. 电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的状况与展望[J]. 分析化学, 1995, 23(10):1218 - 1224.
- [2] 李冰, 尹明. 电感耦合等离子体质谱法进展[J]. 岩矿测试, 1995, 14(4): 254 - 273.
- [3] 尹明, 符廷发, 袁玄晖. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土的研究[J]. 岩矿测试, 1989, 8(2): 81 - 85.
- [4] 李冰, 尹明. 电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中超痕量稀土时氧化物干扰的研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(2): 101 - 105.
- [5] 曹心德, 赵贵文, 查立新, 等. 沉淀分离富集—电感耦合等离子原子发射光谱测定土壤中可溶态稀土元素[J]. 环境科学, 1998, 19(2): 66 - 70.
- [6] 张增奇. 鲁西早前寒武纪花岗岩-绿岩地体稀土元素地球化学[J]. 山东国土资源, 1991, 7(2): 76 - 88.

# Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ZHAO Wei, ZHANG Chunfa, ZHENG Jianye

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract:** By using acid-soluble and open dissolved mineral technology, rare earth elements in geological samples have been determined by using acid digestion and plasma mass spectrometry. By using perchloric acid and sulfuric acid, it is found that the dissolved sulfate was better than mine perchloric acid in the experiment, and the presence of sulfuric acid will help eliminate the impact of Ba to mass spectra of rare earth elements. By using this method, geological samples using three types of country level standard sample (GBW07401, GBW07103, GBW07309) have been tested. The verify accuracy rate is 95% to 105% with satisfactory results.

**Key words:** Inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth elements; sulfuric acid; determination