

地质样品中稀土元素的分析方法研究进展

孙朝阳, 贺颖婷, 龚祖星, 郑存江

(浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007)

摘要:对近年来地质样品中稀土元素的分析方法进行了评述,指出了各方法的特点、适应性和存在的问题。特别对电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的干扰及样品处理和引入方法作了介绍,激光烧蚀进样和高分辨电感耦合等离子体质谱联用技术是今后稀土分析的方向。

关键词:地质样品;稀土元素;研究进展

中图分类号:P595 **文献标识码:**B

引文格式:孙朝阳,贺颖婷,龚祖星,等.地质样品中稀土元素的分析方法研究进展[J].山东国土资源,2015,31(11):63-68.SUN Chaoyang, HE Yingting, GONG Zuxing, etc. Research Progress of Analysis Method on Rare Earth Elements in Geological Samples[J]. Shandong Land and Resources, 2015, 31(11): 63-68.

0 引言

稀土元素是指化学元素周期表中镧系元素——镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、及镱(Lu),以与镧系的15个元素密切相关的钇(Y)共16种元素。通常把镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕称为轻稀土元素(铈组稀土),钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱称为重稀土元素(钇组稀土),其中钷(Pm)为合成元素。

稀土元素具有相似的地球化学特性,作为研究岩石和矿物地球化学的“示踪剂”,广泛应用于现代地质科学领域。地球科学工作者认为地球的原始物质成分与球粒陨石相似,岩石或矿物与球粒陨石之间稀土元素各组分的相对比值可为研究地质年龄,揭示岩石矿物成因、成岩成矿的地球化学条件、物质来源、岩浆分异演化等提供有用信息^[1-2]。因此,准确测定地质样品中的稀土元素含量显得非常重要。该文将对地质样品中的稀土元素测试方法进行介绍,并对可能存在的问题进行讨论。

1 分光光度法

分光光度法是稀土元素的常用测试方法,广泛应用于各类样品中稀土元素的分析测试。所选用的显色剂大都是有机试剂,主要有三苯甲烷类试剂、偶氮类试剂、安替比林类试剂。由于合成技术的提高,许多新的稀土元素显色剂得以应用,使得测定的灵敏度和准确度大大提高,大多数方法的摩尔吸光系数在 10^5 以上,在表面活性剂存在下,利用形成多元络合物和离子缔合物进行测定,也使得灵敏度和选择性进一步提高,稳定性增强^[3]。作为经典的稀土元素测试方法,由于设备简单,曾广泛应用于地质样品中稀土元素(稀土总量、轻重稀土分组及镧铈等部分分量)的测定^[4-5]。传统分光光度法的最大缺陷是难以实现稀土多元素的同时测定,给批量样品的测试带来极大麻烦,近年来在地质样品的稀土元素分析测试中已较少应用。王洪艳等^[6]和杨冰等^[7]采用遗传光度法对地质样品中稀土多组分实现了同时测定,方法需要结合化学计量学等手段,比较繁琐,因此实际应用受限。

收稿日期:2015-08-24;修订日期:2015-10-20;编辑:王敏

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项资助(2011YQ06010009)

作者简介:孙朝阳(1971—),男,浙江诸暨人,高级工程师,从事岩石矿物分析工作;E-mail:scy.71@163.com

2 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法在稀土元素测试中应用很少,近年来未见报导,这与稀土元素化合物原子化效率低有关。使用氧化亚氮-乙炔火焰及无火焰技术能使灵敏度得以提高,但严重的干扰效应限制了这一技术的应用^[8]。

3 X射线荧光光谱法(XRF)

采用XRF法,试样可不经化学前处理直接测定。梁述廷^[9]利用XRF快速测定岩石、土壤及水系沉积物中的稀土元素总量,方法检出限 $17\ \mu\text{g/g}$ 。该方法仅适用于轻稀土为主的样品,对不符合球粒陨石标准化模式的样品,测试结果不理想。程泽、刘晓光等^[10]采用XRF直接测得轻重稀土含量,由于需采用人工合成的标准样品,适用范围受限。文献^[11]通过化学预分离富集手段改善分析方法的检出限,操作过程繁琐,且检出限并不理想。文献^[12]采用CPA-mA纤维分离富集,并制成薄样XRF法测定岩石中稀土元素。总的来说,XRF法测定稀土元素的最大缺点是灵敏度低,难以应用于地质样品中痕量稀土的分析测试。

KAZUYA TANAKA等^[13]使用X射线吸收近边结构(XANES)测定碳酸盐主相中稀土元素,同样需采用人工合成的标准样品,因此,在实际生产应用中受到限制。采用全反射-XRF技术可使方法的检出限降低至 $0.1\ \mu\text{g/g}$,但这样的检出限不能满足地质样品分析测试要求,且必须预先将试样处理成溶液;另一种方法是质子感生-X射线发射光谱法(PIXE)^[14]。这些方法都需要进行样品化学前处理,已失去XRF法本身的优越性,因此,在地质样品的稀土元素分析测试中很少应用。

4 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES),具有线性范围宽和多元素同时测定的优点,目前已成为稀土元素分析中的主要手段之一。使用ICP-AES直接测定地质样品中的稀土元素,存在的主要问题是:(1)分析灵敏度和检出限不能满足要求;(2)较为严重的基体效应;(3)光谱干扰问题;大量共存元素产生光谱干扰,更为严重的是由于稀

土元素电子层结构的特殊性,其光谱异常复杂导致稀土元素间的光谱干扰。

使用ICP-AES直接测定地质样品中稀土元素的仅有少量报道^[15-16]。艾军等^[16]采用 Na_2O_2 碱熔,沉淀分离部分共存元素直接ICP-AES测定地质样品稀土元素,检出限为 $0.01\sim 1.1\ \mu\text{g/g}$ 。文章报道以三乙醇胺及EGTA为络合掩蔽剂,沉淀分离后ICP-AES直接测定岩石、土壤及水系沉积物国家一级标准物质,分析值与推荐值吻合。但Francisco Ardini等^[17]实验表明,使用ICP-AES直接测定稀土元素,即使采用超声雾化系统,由于谱线干扰和灵敏度不足,Pr, Tb, Ho, Tm, Lu等元素无法获得可信数据。

为改善检出限,解决基体效应及共存元素的干扰,使用ICP-AES测定地质样品中稀土元素,须采用分离富集手段。田晓娅、张宏志^[18]采用沉淀分离,沉淀物酸溶后经强酸型阳离子树脂交换,然后使用ICP-AES测定岩石、矿物、土壤样品中稀土元素,采用干扰系数校正法校正稀土元素间的光谱干扰,方法检出限 $0.001\sim 0.05\ \mu\text{g/g}$;郭振华等^[19]采用 Na_2O_2 熔融,三乙醇胺、EGTA为络合掩蔽剂,经强酸型阳离子树脂分离富集,使用ICP-AES测定地质样品中的稀土元素,检出限 $0.008\sim 0.40\ \mu\text{g/g}$;王汇彤、张蒂嘉^[20]采用 HNO_3 , HF, HClO_4 分解样品;HCl提取后经732型阳离子树脂分离富集后ICP-AES测定沉积岩中的稀土元素,文章认为,对于一般沉积岩中稀土元素间的光谱干扰可不予考虑;倪敏等^[21]对稀土元素间的光谱干扰问题作了研究,认为稀土元素间存在较强的光谱干扰,并提出了校正方法。

目前,采用碱熔沉淀分离,阳离子交换树脂分离富集,ICP-AES测定稀土元素,方法成熟可靠,列入稀土矿石测定方法国标^[22]。但总的来说,方法操作繁琐。尽管采用沉淀分离解决了共存元素产生的光谱干扰,但由于稀土元素间复杂的光谱干扰,采用干扰系数法校正影响测试结果的准确性,在实际样品分析时检出限受到极大影响,且对仪器分辨率有较高要求。采用激光烧蚀进样装置^[23]可以简化分析流程,由于存在严重的基体效应和元素的分馏效应,目前技术不成熟,难以应用于地质样品中稀土元素的分析,这方面应用报道不多。

5 中子活化法(NAA)

中子活化分析具有灵敏度高、多元素同时测定

等优点。一般地质样品中稀土元素含量低,干扰因素多,尤其是铀,经中子辐射产生一系列裂变产物干扰测定,因此需要采用预分离富集手段。潘素京等^[24]采用 TBP 萃淋树脂分离铀、钍和铁等干扰元素,富集的稀土元素经中子辐射后再用 P₅₀₇ 萃取色谱柱将稀土分成 La-Tb 和 Ho-Lu 两组,再测定稀土元素。R.Ravisankar 等^[25]采用中子活化法测定海滩岩石中稀土元素,直接固体测定,结果令人满意,但样品测定时间很长,不利于生产测试中的应用。

对地质样品中稀土元素的分析,相对于 ICP-AES 而言,采用 NAA 并无优势,加之仪器价格昂贵,操作技术比较复杂,又有严格的核安全法规限制,因此 NAA 在地质样品中稀土元素分析方面的应用报道很少。

6 电感耦合等离子体质谱法

1983—1984 年,电感耦合等离子体(ICP-MS)作为离子源引入到商业质谱计中,该方法逐渐成为地质科学领域最重要的无机质谱技术。由于灵敏度高、检出限低,能进行多元素的同时快速测定,成为目前地质样品中稀土元素分析最有效的方法。ICP-MS 作为一项新兴的技术,存在信号波动、基体效应、多原子离子干扰等问题^[26]。分析工作者为此作了大量研究,一般选用合适的内标元素校正仪器信号波动;控制测试溶液中的含盐量,通过内标补偿,减轻基体效应;采用干扰系数校正法或预分离等手段,解决多原子离子干扰问题。

有关 ICP-MS 在稀土元素分析测试中的应用已有不少报道。早在 1989 年,尹明、符廷发等^[27]采用 HNO₃, HF, HClO₄ 分解样品;使用 ICP-MS 测定地质样品中痕量稀土元素。实验中被测溶液盐分控制在 0.1% 以下以避免堵塞采样锥孔,酸度控制在 5% 以下以避免腐蚀采样锥,采用内标(Re)校正技术补偿灵敏度下降。文章还对稀土元素各种离子的干扰情况及扣除作了研究。限于当时仪器条件,方法检出限并不十分理想。符廷发、尹明等^[28]采用强酸型离子交换树脂分离稀土,再通过 P₅₀₇ 萃淋树脂分离钍,使用超声波雾化去溶进样装置测定地质样品中超痕量元素,方法能检测稀土总量 ng/g 级的地质样品中的 15 个稀土分量。Marc Ulrich 等^[29]也作了这方面研究。

近年来,由于 ICP-MS 仪器性能的提高,在地

质样品中稀土元素测试方面的应用越来越广泛。何红蓼等^[30]和王蕾等^[31]分别采用封闭压力酸溶和碱熔沉淀分离 ICP-MS 对地质样品中稀土元素的测定作了研究,均取得了理想的测定结果。王君玉等^[32]采用 HCl, HNO₃, HF, HClO₄, H₂SO₄ 敞口酸溶; ICP-MS 测定地质样品中稀土元素,方法检出限 0.006~0.074 μg/g。周国兴等^[33]采用 Na₂O₂ 碱熔沉淀分离,沉淀经 HNO₃ 复溶, ICP-MS 测定岩石中的稀土元素,方法检出限 0.005~0.1 μg/g。胡圣虹等^[34]研究了碳酸盐岩中超痕量稀土元素的 ICP-MS 分析方法,采用模拟碳酸盐岩样品中稀土元素天然组成比例的校正溶液,利用 ¹¹⁵In-¹⁰³Rh 双内标校正信号的动态漂移,方法检出限 0.1~1.26 ng/g。杨小丽等^[35]采用 Na₂O₂ 碱熔沉淀分离-强酸型阳离子交换树脂分离富集, ICP-MS 测定多金属矿中痕量稀土元素,方法检出限 0.001~0.009 μg/g。上述方法不少已应用于批量样品的生产测试。

表 1 分析同位素及质谱干扰

测定元素	同位数	存在的干扰	质谱干扰校正
Y	89		
La	139		
Ce	140		
Pr	141		
Nd	146	¹³⁰ Ba ¹⁶ O	
Sm	147		
Eu	153	¹³⁷ Ba ¹⁶ O	¹³⁷ Ba ¹⁶ O
Gd	157	¹⁴¹ Pr ¹⁶ O, ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H	¹⁴¹ Pr ¹⁶ O, ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H
Tb	159	¹⁴³ Nd ¹⁶ O	¹⁴³ Nd ¹⁶ O
Dy	163	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O	
Ho	165	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O	
Er	167	¹⁵¹ Eu ¹⁶ O	
Tm	169	¹⁵³ Eu ¹⁶ O	
Yb	172	¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O	
Lu	175	¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O	

在 ICP-MS 测定地质样品中稀土元素时,多原子分子离子质谱的重叠造成的干扰是最主要的^[36-37],直接影响分析准确度。这其中包括轻稀土氧化物和氢氧化物对重稀土的干扰,以及钍的氧化物对轻稀土的干扰。现代 ICP-MS 采用冷却雾化系统,已减小氧化物的干扰,但在稀土元素分析中,部分氧化物干扰仍比较严重。胡圣虹等^[38]和张保科等^[39]对此作了研究,提出采用干扰系数校正法予以扣除。根据地质样品的特点,表 1 列出了测定时应考虑的氧化物干扰,未列入“质谱干扰校正”栏的

干扰由于干扰元素(除Ba外)和被干扰元素含量差异并不太大,因此其干扰一般情况下可忽略,而 $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}$ 对 ^{146}Nd 的干扰,由于 ^{130}Ba 的丰度很低(0.106%),一般情况下不予考虑,但应注意监控钡含量。对部分钡含量较高的样品由于干扰元素相对被干扰元素的含量高几个数量级,钡对被测元素的干扰不能忽略,应予以扣除。

质谱干扰校正会带来误差,当干扰物质浓度特别高,而被干扰元素含量又比较低时,便容易引起较大的校正误差。为解决这一问题,白金峰,张勤等^[40]使用高分辨ICP-MS(HR-ICP-MS)测定地球化学样品中的稀土元素,无须进行干扰校正,方法简便、快速、结果准确,检出限0.003~0.013 $\mu\text{g/g}$ 。由于仪器价格昂贵,影响其推广应用。

在样品前处理方面,Margareth S. Navarro等^[41]认为,使用ICP-MS测定玄武岩中稀土元素,采用HF-HNO₃微波消解样品是合适的,消解液中没有发现稀土氟化物沉淀。N.N.Fedyunina等^[42]研究了ICP-MS测定岩石中稀土的样品分解技术,比较了HF-HNO₃微波消解、HF-HNO₃-HCl高压消解和LiBO₂熔融分解,实验表明,采用HF和HNO₃微波消解,部分类型岩石样品分解不完全,测定结果偏低。A.K.Singh等^[43]研究认为,采用ICP-MS测定锆石中的稀土元素,Na₂O₂熔融和KHF₂-NaF熔融都能使样品分解完全,但采用KHF₂-NaF熔融操作更简单方便。

此外,为避免繁琐的化学消解过程,文献^[44-45]报道采用激光剥蚀-ICP-MS(LA-ICP-MS)测定固体样品中的稀土元素,但目前仍存在一些难点,始终阻碍着该方法的迅速发展与广泛应用,主要集中在元素的分馏效应以及校准方面^[46]。

7 结语

ICP-MS在解决地质样品中稀土元素测定问题方面卓有成效,目前已成为最有效的分析方法。

在样品前处理方面,一般敞开式酸溶法用酸量大,污染不易控制,因此封闭酸溶法得到广泛应用。对一般样品而言,封闭酸溶法分解完全,试剂用量小,保证了很低的空白值,减小了环境污染;对部分难溶样品,须采用碱熔法,尽管碱熔法引入较多盐类,试剂空白值较高,影响方法检出限。

使用高分辨ICP-MS(HR-ICP-MS),可利用待测元素与干扰物离子质量数的微小差别将它们的质量分离,无须进行干扰校正,简便、准确。影响其推广应用的障碍是仪器价格昂贵,检测速度慢。随着激光剥蚀-ICP-MS(LA-ICP-MS)机理研究的深入,仪器性能的改善,以及标准物质的完善,LA-ICP-MS应该具有极佳的应用前景。

参考文献:

- [1] Shinotsuka, K., and M. Ebihara. Precise determination of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorites by inductively coupled plasma mass spectrometry—A comparative study with radiochemical neutron activation analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 338: 237-246.
- [2] Halicz, L. I. Segal, and O. Yoffe. Direct REE determination in fresh waters using ultrasonic nebulization ICP-MS [J]. *Anal. At. Spectrom*, 1999, 14: 1579-1581.
- [3] 赵霞, 曹秋娥, 李祖碧. 近10年吸光光度法测定稀土元素的进展 [J]. *云南化工*, 2002, 29(2): 24-27.
- [4] 地矿部科技司实验管理处. 岩石和矿石分析规程 (DZG93-02) [S]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1994: 141-189.
- [5] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析 (第三分册) [M]. 第四版. 北京: 地质出版社, 2011: 446-483.
- [6] 王洪艳, 咸容禹, 杨冰, 等. 遗传光度法用于地质样品中多组分同时测定 [J]. *分析化学*, 1999, 27(8): 953-956.
- [7] 杨冰, 王洪艳. 遗传-因子分析光度法用于地质样品中15个稀土元素同时测定的研究 [J]. *分析实验室*, 2002, 21(2): 53-56.
- [8] 穆家鹏. 原子吸收分析方法手册 [M]. 北京: 原子能出版社, 1989: 44-93.
- [9] 梁述廷. XRF法快速测定岩石、土壤及水系沉积物中的稀土元素总量 [J]. *痕量分析*, 1993, 9(1-2): 48-51.
- [10] 程泽, 刘晓光, 谭玉娟, 等. X射线荧光光谱法测定矿物中轻重稀土 [J]. *岩矿测试*, 2005, 24(1): 79-80.
- [11] 逯义. X射线荧光光谱法测定稀土精矿中的稀土分量 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 277-281.
- [12] 弓振斌, 姜桂兰, 王多禧. 岩石中稀土元素的分离富集及荧光X射线光谱法测定 [J]. *光谱学与光谱分析*, 1995, 15(1): 101-104.
- [13] KAZUYA TANAKA, YOSHIO TAKAHASHI and HIROSHI SHIMIZU. Determination of the host phase of rare earth elements in natural carbonate using X-ray absorption near-edge structure [J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43: 143-149.
- [14] 汪祖成, 胡诚. 稀土元素分离和测定方法的新进展 [J]. *分析科学学报*, 1995, 11(2): 62-73.
- [15] 李素芝, 方金东. 感耦等离子体发射光谱法直接测定地质样品中15个微量稀土元素 [J]. *地质实验室*, 1999, 15(4): 226-228.
- [16] 艾军, 陶德刚, 李素芝. ICP-AES直接测定地质样品微量稀土

- 元素[J].武汉化工学院学报,2001,23(1):18-20.
- [17] Francisco Ardini, Francesco Soggia, Francesco Rugi, Roberto Udristi, Marco Grotti. 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.
- [18] 田晓娅, 张宏志. ICP-AES 法同时测定岩石、矿物、土壤等样品中十五稀土元素的方法研究[J]. *光谱实验室*, 1996, 13(5): 57-63.
- [19] 郭振华, 张立英, 杜百娟. 单道扫描电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的微量稀土元素[J]. *化工矿产地质*, 2003, 25(1): 57-60.
- [20] 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*, 2002, (2): 17-19.
- [21] 倪敏, 张霖霖, 杨毅云, 等. ICP-AES 法中稀土元素间的相互干扰的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 1999, 19(1): 67-69.
- [22] GB/T17417.1-2010, 稀土矿石化学分析方法; 阳离子交换树脂分离富集电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土分量[S].
- [23] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 376-377.
- [24] 潘素京, 高月英, 文真君. 中子活化分析测定岩石中 13 个稀土元素[J]. *岩矿测试*, 1989, 8(4): 276-279.
- [25] R. Ravisankar, E. Manikandan, M. Dheenathayalu, Brahmaji Rao, N.P. Seshadreesan, K.G.M. Nair. Determination and distribution of the rare elements in the beach rock samples using instrumental neutron activation analysis (INAA) [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, 251: 496-500.
- [26] 陈克勋. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 及其在稀土分析中的应用[J]. *湖北化工*, 2001, (3): 38-40.
- [27] 尹明, 符廷发, 袁玄晖. 感耦等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的研究[J]. *岩矿测试*, 1989, 8(2): 81-85.
- [28] 符廷发, 尹明, 袁玄晖. 超痕量稀土元素测定的等离子体质谱法研究[J]. *分析化学*, 1991, 19(6): 625-630.
- [29] Marc Ulrich, Sarah Bureau, Catherine Chauvel and Christian Picard. Accurate measurement of rare earth elements by ICP-MS after ion-exchange separation; application to ultra-depleted samples[J]. *Geostandards and Geoanalytical research*, 2012, 36(3): 7-20.
- [30] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. *分析实验室*, 2002, 21(5): 8-12.
- [31] 王蕾, 何红蓼, 李冰. 碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中多元素[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(2): 86-92.
- [32] 王君玉, 吴葆存, 李志伟, 等. 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.
- [33] 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, 3(2): 120-124.
- [34] 胡圣红, 李清澜, 林守麟, 等. 感耦等离子体质谱法直接测定碳酸盐岩中超痕量稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2000, 19(4): 149-253.
- [35] 杨小丽, 崔森, 杨梅, 等. 碱熔离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿中痕量稀土元素[J]. *冶金分析*, 2011, 31(3): 11-16.
- [36] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 113-123.
- [37] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 3-21.
- [38] 胡圣红, 林守麟, 刘勇胜, 等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(3): 368-372.
- [39] 张保科, 王蕾, 马生凤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铜锌镉钨的干扰校正[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 253-257.
- [40] 白金峰, 张勤, 孙小玲, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钪钇和稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(1): 17-22.
- [41] Margareth S. Navarro, Sandra Andrade, Horstpeter Ulbrich, Celso B. Gomes. The direct determination of Rare Earth Elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures [J]. *Geostandards and Geoanalytical research*, 2008, 32(6): 167-180.
- [42] N.N. Fedyunina, I.F. Seregina, M.A. Bolshov, O.I. Okina, S.M. Lyapunov. Investigation of the sample pretreatment stage for the determination of the Rare Earth Elements in sample by the inductively coupled plasma mass spectrometry technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 713: 97-102.
- [43] A.K. Singh, V. Padmasubashini, Leela Gopal. Determination of uranium, thorium and rare-earth elements in zircon samples using ICP-MS [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 294: 19-25.
- [44] 刘先国, 张亚峰, 方金东, 等. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃 LA-ICP-MS 法测定岩石样品中微量痕量稀土元素[J]. *国外分析仪器*, 2002, (4): 54-56.
- [45] 姜劲锋, 徐鸿志, 郭伟, 等. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融玻璃-激光剥蚀等离子体质谱法测定水系沉积物国家标准定值样品中微量元素[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(3): 171-175.
- [46] 余兴. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱新进展[J]. *中国无机分析化学*, 2012, 2(1): 9-16.

Research Progress of Analysis Method on Rare Earth Elements in Geological Samples

SUN Chaoyang, HE Yingting, GONG Zuxing, ZHENG Cunjiang

(Zhejiang institute of Geology and Mineral Resources, Zhejiang Hangzhou 310007, China)

Abstract: Methods on analyzing rare earth elements in geological samples in recent years have been reviewed. Characteristics, adaptability and existing problems of each method have been pointed out. Inductively coupled plasma mass spectrometry determination of rare earth element interference and sample processing have been introduced especially. Laser ablation sampling and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry technology is the direction of rare earth analysis in the future.

Key words: Geological samples; rare earth elements; research progress