

基于五酸溶样体系-ICP-MS 同时测定地质样品中稀土等 46 种元素

张亚峰, 冯 俊, 唐 杰, 龙军桥, 王 飞, 杨 峰, 刘伟洪

(中国人民武装警察部队黄金第九支队, 海南 海口 571127)

摘要: 采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ 5 种混合酸溶样体系, 敞口一次溶解不同类型的地质样品, 逆王水提取, 以¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re 为内标元素, 三通在线进样方式, 建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定地质样品中 46 种微量、痕量元素及稀土元素的方法。采用五酸溶样体系既避免了三酸或四酸体系对难溶元素的分解不完全, 又可消除易挥发元素对测定结果稳定性造成的不良影响。实验结果表明, 该方法准确度高、精密度好、检出限低, 测定结果与标准物质所提供的参考值基本一致, 二者的对数误差绝对值($\Delta \lg C$)均在 0.1 以内, 相对标准偏差(RSD, $n=12$)均小于 5%。该方法操作简单、快速、准确, 适用于大批量地质样品中多元素的同时测定。

关键词: 地质样品; 五酸溶样体系; 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 稀土元素

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2016)02-0186-07

doi: 10.7538/zpxb.2016.37.02.0186

Simultaneous Determination of 46 Species of Micro, Trace and Rare Earth Elements by ICP-MS Based on the System of Five-Acids Dissolution of Sample

ZHANG Ya-feng, FENG Jun, TANG Jie, LONG Jun-qiao, WANG Fei,
YANG Feng, LIU Wei-hong

(No. 9 Geological Part of CAPF, Haikou 571127, China)

Abstract: Rare earth elements (REEs) are widely used in electronics, petrochemical, metallurgy, machinery, textile, ceramic, glass, permanent magnetic material energy, light industry, environmental protection, agriculture and other fields. With the development of science and technology and breakthrough in applied technology, the application of rare earth elements will continue to expand, and the value of rare earth oxides will become more and more large. Therefore, it is of importance to establish a rapid and accurate determination method for comprehensive utilization of rare earth elements. A method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed for

收稿日期: 2015-06-18; 修回日期: 2015-10-13

作者简介: 张亚峰(1977—), 男(汉族), 甘肃会宁人, 高级工程师, 从事化学分析研究。E-mail: 1054323259@qq.com

通信作者: 刘伟洪(1986—), 男(汉族), 广西玉林人, 工程师, 从事化学分析研究。E-mail: liuweihong16@163.com

simultaneously determining 46 species of micro, trace and rare earth elements in geological samples. The geological samples were dissolved with $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ and extracted by inverse aqua regia. ^{103}Rh and ^{187}Re were used as the internal standard elements, and the National Primary Reference Material (GBW07359, GBW07363, GBW07430 and GBW07457) instead of standard solution of the measured elements was employed to make the standard work curve. By choosing internal elements, the deviations caused by matrix effect and instrument fluctuation were effectively eliminated. By improving conditions of atomizer velocity, auxiliary gas flow rate and integration time, the optimum experiment conditions were acquired. The influences on test results of refractory and volatile elements of solvent systems were also discussed. Under the optimum test conditions, the method has good accuracy and reproducibility. The correlation coefficient is more than 0.999 0, $\Delta\lg C < 0.1$, and the relative standard deviation (RSD, $n=12$) is less than 5.0%. The obtained results are consistent with the reference analytical values. This method is accurate, simple, sensitive and rapid, which can be used for simultaneous determination of multielement in geology samples.

Key words: geological samples; five acid dissolution system; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); rare earth elements

稀土元素广泛应用于电子、石油化工、冶金、机械、能源、轻工、环境保护、农业等领域。随着科技的进步和应用技术的不断突破,稀土氧化物的应用价值越来越大。因此,建立一种快速、准确地测定稀土元素含量的方法对稀土元素的综合利用具有重要意义。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法具有灵敏度高、精密度好、谱线相对简单、动态线性范围宽、可同时进行多元素分析等特点^[1-5],现已成为分析稀土元素的主要方法。张乃英等^[6]采用四酸溶样法测定土壤中的 10 种稀土元素,但测定的元素种类有限,且对某些难溶元素的测定效果不理想。周国兴等^[7]采用碱熔法测定岩石样品中 28 种稀土元素,其缺点是前处理复杂,碱熔会增加溶液的盐度,降低雾化器的雾化效率,不利于 ICP-MS 的测定。Fedyunina 等^[8]采用酸溶与碱熔的方法处理不同性质的样品,通过加入碘基水杨酸预富集,测定岩石样品中的稀土元素,该方法同样需要进行繁琐的前处理,且对于不同性质的样品需要采用不同的预处理方法,不利于大批量样品的快速测定。

为充分发挥 ICP-MS 的优势,增加测定元素种类,解决难溶元素测定效果不佳的问题,本研究拟建立基于 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 5 种混合酸的溶样体系,敞口一次溶解样品,

ICP-MS 同时测定 46 种元素的方法,并对实验条件进行优化,希望为大批量地质样品中的多元素同时测定提供方法参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器

iCAP-Qc 型电感耦合等离子体质谱仪:美国 Thermo 公司产品,主要工作参数列于表 1。

表 1 ICP-MS 主要工作参数
Table 1 Working parameters of ICP-MS

工作参数	设定值
射频功率/W	1550
冷却气流量/(L/min)	14.0
辅助气流量/(L/min)	0.8
雾化气流量/(L/min)	1.03
采样锥孔径/mm	1.0
截取锥孔径/mm	0.7
进样流速/(r/min)	40
扫描方式	跳峰

1.2 主要材料与试剂

HCl 、 HNO_3 、 HF 、 HClO_4 、 H_2SO_4 : 均为优级纯,广州西陇化工有限公司产品;国家标准物质水系沉积物(GBW07359、GBW07360、GBW07363、

GBW07305、GBW07308、GBW07309、GBW07312、GBW07317),岩石(GBW07105),土壤(GBW07432、GBW0740、GBW07457):均由地球物理地球化学勘查研究所提供;实验用水为去离子水。

1.3 样品处理

准确称取 0.250 0 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿,加入 3 mL HCl、5 mL HNO₃、8 mL HF、2 mL HClO₄、2 mL H₂SO₄,在电热板上缓慢升温溶解;待样品彻底溶解后,稍冷,用 10 mL 逆王水低温加热 5~10 min,冷却后定容至 25 mL 比色管中,再稀释 10 倍,待测。

本方法选择一级地球化学标准物质(GBW07359、GBW07363、GBW07430、GBW07457),按照前述样品处理方法制备溶液后,同样品空白一起绘制工作曲线,用于实际样品的定量分析。

2 结果与讨论

2.1 雾化气流速的选择

雾化气是等离子体的内管气流,其作用是在等离子体中打开一条通道,携带和输送样品进入等离子体中。对于所有实测元素,雾化气流速在 0.5~1.5 L/min 范围内,一般都有脉冲计数从低到高再到低的影响曲线,但是各元素达到最大值时的雾化气流速是不一致的,总体趋势是质量数越大,积分计数达到最大值时的雾化气流速越高。雾化气流速对等离子体中观测区谱线强度的影响很大,本实验中,雾化气流速对灵敏度、稳定性以及干扰程度的影响示于图 1。由图 1 可见,雾化气流速为 1.03 L/min 时,灵敏度趋于最高,而氧化率开始急剧升高(氧化率越高,质谱干扰越严重)。综合考虑,本实验选择雾化气流速为 1.03 L/min。

2.2 辅助气流速的选择

仪器辅助气流速的变化对各待测元素积分计算的影响是完全不同的。低质量数的元素采用 Low 的辅助气流速,积分计数低,且随着辅助气流速的增大而增大;高质量数的元素则相反,在 Low 的辅助气流速下有较高的积分计数,但积分计数随着辅助气流速的增大而减小;而中间质量数元素的积分计数受辅助气流速的影响较小。如果同时测定 46 种元素,辅助气流速的设置只能采取折中的办法。通过大量实验考察,将

辅助气流速设为 Medium,即 0.8 L/min。

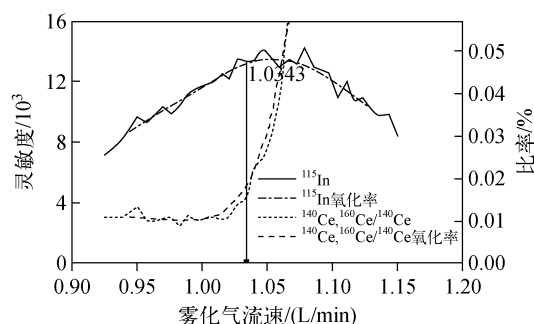


图 1 雾化气流速对实验的影响

Fig. 1 Effect of atomization gas flow rate on the experiment

2.3 积分时间的选择

积分时间 = (元素数目 × 停留时间 × 点/峰 × 扫描次数 × 重复次数) + (静置时间 × 扫描次数 × 重复次数)。

其中,停留时间为实际有效的测量时间;静置时间为非有效的测量时间。实际上,非测量时间与测量时间相比小很多,而且是固定的,所以可忽略不计。如果要获得最大的测量效率,非测量时间应该最小,因此必须充分利用有效的积分时间。使用 ICP-MS 进行定量分析时,要尽量避免采用每峰多点以及较长的静置时间。一般情况下,较长的积分时间可以获得较低的检出限,在背景噪音不增加的前提下,可采集到更多的离子。但积分时间增加是有限度的:当积分时间为 0.1 s 时,测定精密度极差;超过 0.1 s 时,测定精密度可以得到明显改善;超过 0.2 s 时,能够满足测定要求。综合考虑,本实验选择的积分时间为 0.5 s。此外,通过条件优化实验,选择扫描次数为 100,重复次数为 3。

2.4 内标元素的选择

ICP-MS 内标元素的选择原则是:被测溶液中所选择的内标元素,内标元素受到的干扰因素尽可能少,质谱行为电离电位尽可能与被测元素一致,内标元素的质量数最好与目标元素接近等。基本符合以上条件的内标元素的同位素有 ¹¹⁵In、¹⁸⁷Re 和 ¹⁰³Rh。其中,In 在样品中的含量有时较高,且不恒定,¹¹⁵In 受 ¹¹⁵Cd 的干扰较为严重;而 ¹⁸⁷Re 和 ¹⁰³Rh 在一般地球

化学样品中的含量极低,作为 ICP-MS 测定所有元素的内标元素,可有效地减小基体效应产生的干扰。因此,本实验选取¹⁸⁷Re和¹⁰³Rh作为内标元素。

2.5 溶样体系对测定的影响

2.5.1 溶样体系对难溶元素的影响 当前大多采用四酸体系(HCl-HNO₃-HF-HClO₄)溶解样品,其结果是 W、La 等元素溶解不完全,从而造成分析结果偏低。本研究在四酸的基础上加入 H₂SO₄ 形成五酸溶样体系,两种溶样体系下的测定结果列于表 2。由表 2 可见,加入

H₂SO₄ 后,溶样效果明显改善,W、La 的测量值接近标准值。

2.5.2 溶样体系对易挥发元素的影响 在四酸体系溶样过程中,V、Cr、Cd、Ga、Sb 等元素在 HCl 介质中会形成易挥发的氯化物,导致测定结果偏低;加入 H₂SO₄ 后,这些元素转化为硫酸盐,提高了熔点,消除了因挥发引起的结果偏低。采用王水、逆王水提取的测定结果列于表 3。可见,采用逆王水提取时,由于 Cl⁻ 含量降低,消除了 Cl⁻ 对 Cr 等元素的影响,测定结果较好。

表 2 四酸和五酸溶样体系下的测定结果

Table 2 Analytical results of four acid and five acid dissolution

标准物质名称	La			W		
	四酸体系	五酸体系	标准值	四酸体系	五酸体系	标准值
GBW07308	41.3	45.3	45.0	3.00	3.32	3.30
GBW07305	38.6	40.6	41.0	5.00	5.43	5.50
GBW07317	22.8	24.0	24.0	0.450	0.510	0.500
GBW07312	30.2	32.9	32.7	30.6	36.6	37.0
GBW07309	37.8	40.2	40.0	1.62	1.81	1.80

表 3 王水提取与逆王水提取的测定结果

Table 3 Analytical results of aqua regia extraction and inverse aqua regia extraction

标准物质名称	V			Cd			Sb			Cr			Ga		
	提取方式		标准值	提取方式		标准值	提取方式		标准值	提取方式		标准值	提取方式		标准值
	逆王水	王水		逆王水	王水		逆王水	王水		逆王水	王水		逆王水	王水	
GBW07308	31.3	28.3	31	0.150	0.110	0.16	0.380	0.320	0.38	11.2	9.71	11.6	18.2	15.6	18.5
GBW07305	98.7	92.1	99	1.36	1.18	1.37	8.80	7.92	8.90	68.3	52.9	68	18.9	16.2	18.7
GBW07317	18.8	18.3	19	0.0440	0.0390	0.045	0.200	0.150	0.19	10.5	9.34	10.7	11.3	8.80	11.1
GBW07312	47.2	42.6	47	3.98	3.71	4.0	23.2	77.3	24	34.9	28.8	35	13.9	12.3	14.1
GBW07309	97.4	90.8	97	0.270	0.210	0.26	0.830	0.720	0.81	86.1	72.5	85	14.1	11.9	14.0

2.6 基质效应、质谱干扰及校正

当测定可溶性固体总量(TDS)大的样品时,基质效应主要表现为:1) 对分析信号的抑制;2) 长时间测定时,基质元素沉积在截取锥顶部表面造成锥孔堵塞,由此产生信号漂移。因此,在测定基质复杂的地球化学样品时,要求测定溶液的稀释因子在 500~1 000 以上,确保样品的 TDS 小于 0.1%,同时选用适当的内标元素对结果进行校正,以保证基质抑制效应

和信号漂移最小,以及进样系统的稳定性。

¹³⁷Ba、⁹Be、²⁰⁹Bi、¹¹¹Cd、⁵⁹Co、¹³³Cs、⁷Li、⁹⁵Mo、⁹³Nb、⁶⁰Ni、²⁰⁸Pb、⁸⁵Rb、¹²¹Sb、⁸⁸Sr、²³²Th、²⁰⁵Tl、²³⁸U、⁹⁰Zr等都是无质谱干扰的同位素,理论上,⁵²Cr、⁶⁵Cu、¹⁷⁸Hf、⁴⁵Sc、¹⁸¹Ta、⁵¹V、¹⁸⁴W、⁶⁶Zn等受双电荷离子的干扰。但是,新型 QCell ICP-MS 的核心部件四极杆可以在只有射频电压的条件下工作,产生低质量数切断效应,从而消除(或降低)低质量数区域元素产生的干扰。

2.7 方法检出限

按照样品分析程序,以样品空白值的3倍标

准偏差计算方法检出限,结果列于表4。可见,各元素的检出限均能满足地球化学调查的要求。

表4 方法检出限

Table 4 Detection limit of method

元素	检出限/($\mu\text{g/g}$)	元素	检出限/($\mu\text{g/g}$)	元素	检出限/($\mu\text{g/g}$)	元素	检出限/($\mu\text{g/g}$)
^7Li	0.37	^{66}Zn	0.61	^{133}Cs	0.012	^{166}Er	0.0040
^9Be	0.14	^{71}Ga	0.052	^{139}La	0.022	^{169}Tm	0.0010
^{24}Mg	0.0050	^{85}Rb	0.11	^{140}Ce	0.029	^{172}Yb	0.0060
^{44}Ca	0.0090	^{88}Sr	0.17	^{141}Pr	0.0070	^{175}Lu	0.0010
^{45}Sc	0.088	^{89}Y	0.030	^{146}Nd	0.026	^{181}Ta	0.038
^{48}Ti	0.083	^{93}Nb	0.12	^{147}Sm	0.0070	^{182}W	0.020
^{51}V	0.23	^{95}Mo	0.011	^{153}Eu	0.0020	^{205}Tl	0.034
^{52}Cr	0.78	^{111}Cd	0.011	^{157}Gd	0.0060	^{208}Pb	0.097
^{55}Mn	0.55	^{115}In	0.0010	^{159}Tb	0.0020	^{209}Bi	0.0050
^{59}Co	0.15	^{118}Sn	0.051	^{163}Dy	0.0060	^{232}Th	0.049
^{60}Ni	0.78	^{121}Sb	0.010	^{165}Ho	0.0040	^{238}U	0.010
^{63}Cu	0.33	^{125}Te	0.0090				

2.8 方法的准确度和精密度

选取岩石标准物质 GBW07105(GSR-3)进行12次平行测定,考察方法的精密度和准确度,结果列于表5。可以看出,本方法的测定平

均值与标准值基本一致,二者的对数误差绝对值($\Delta\lg C$)均在0.1以内,相对标准偏差(RSD)均小于5%。

表5 方法的准确度与精密度

Table 5 Accuracy and precision of the method

元素	测定平均值	标准值	精密度 RSD/%	准确度 $\Delta\lg C$
^7Li	9.50	9.5	4.10	0
^9Be	2.54	2.5	3.30	0.006
$^{24}\text{Mg}^*$	7.60	7.77	3.63	0.01
$^{44}\text{Ca}^*$	8.87	8.81	4.28	0.003
^{45}Sc	15.4	15.2	4.48	0.005
^{48}Ti	14235	14200	3.81	0.001
^{51}V	167	167	4.69	0
^{52}Cr	135	134	3.84	0.002
^{55}Mn	1310	1310	3.70	0
^{59}Co	46.6	46.5	4.31	0.001
^{60}Ni	141	140	3.52	0.003
^{63}Cu	48.8	49	1.04	0.002
^{66}Zn	154	150	2.59	0.012

续表 5

元素	测定平均值	标准值	精密度 RSD/%	准确度 ΔlgC
⁷¹ Ga	24.5	24.8	2.60	0.006
⁸⁵ Rb	37.2	37	4.57	0.002
⁸⁸ Sr	1150	1100	3.76	0.012
⁸⁹ Y	22.3	22	4.61	0.005
⁹³ Nb	67.2	68	4.24	0.005
⁹⁵ Mo	2.48	2.6	1.64	0.021
¹¹¹ Cd	0.0680	0.067	2.99	0.007
¹¹⁵ In	0.0630	0.064	3.56	0.004
¹¹⁸ Sn	2.09	2	3.76	0.019
¹²¹ Sb	0.0790	0.08	4.83	0.005
¹²⁵ Te	0.0240	0.022	4.59	0.032
¹³³ Cs	0.710	0.7	4.01	0.003
¹³⁹ La	58.0	56	0.90	0.019
¹⁴⁰ Ce	102	105	2.63	0.099
¹⁴¹ Pr	13.1	13.2	2.78	0.087
¹⁴⁶ Nd	54.9	54	2.83	0.08
¹⁴⁷ Sm	10.50	10.2	2.71	0.09
¹⁵³ Eu	3.11	3.2	2.94	0.019
¹⁵⁷ Gd	8.48	8.5	2.91	0.091
¹⁵⁹ Tb	1.17	1.2	2.75	0.088
¹⁶³ Dy	5.26	5.6	3.01	0.013
¹⁶⁵ Ho	0.850	0.88	2.35	0.008
¹⁶⁶ Er	2.04	2	2.74	0.021
¹⁶⁹ Tm	0.330	0.28	3.07	0.066
¹⁷² Yb	1.52	1.5	3.00	0.084
¹⁷⁵ Lu	0.170	0.19	3.14	0.05
¹⁸¹ Ta	4.28	4.3	0.89	0.09
¹⁸² W	0.430	0.4	4.14	0.019
²⁰⁵ Tl	0.110	0.12	4.00	0.028
²⁰⁸ Pb	7.03	7	0.97	0.002
²⁰⁹ Bi	0.0500	0.05	1.17	0.007
²³² Th	6.18	6	3.29	0.013
²³⁸ U	1.42	1.4	2.93	0.037

注:带 * 数据含量为 10⁻² 量级,其余均为 10⁻⁶ 量级

3 结论

本 工 作 采 用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ 5 种混合酸溶样体系,敞口一次溶解样

品,逆王水提取,ICP-MS 法同时测定地质样品中 46 种元素。通过优化雾化气流速、辅助气流速、积分时间,得到最佳的实验条件;通过选择

适当的内标元素,最大限度地消除了基质效应的干扰;同时,考察了溶样体系对难溶、易挥发元素测定结果的影响,并进行了大量的实验比对。结果表明,本方法准确度高、精密度好、检出限低、操作简单,适用于大批量地质样品中多元素的同时测定。

参考文献:

- [1] 侯振辉,王晨香. 电感耦合等离子质谱法测定地质样品中 35 种微量元素[J]. 中国科技大学学报, 2007, 37(8): 940-944.
HOU Zhenhui, WANG Chenxiang. Determination of 35 trace elements in geological samples by ICP-MS[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2007, 37(8): 940-944 (in Chinese).
- [2] 林松. 微波消解-电感耦合等离子质谱法同时测定土壤样品中八种重金属元素[J]. 福建分析测试, 2008, 17(3): 21-23.
LIN Song. Determination of heavy metal elements in soil samples by ICP-MS and microwave digestion for sample preparation[J]. Fujian Analysis Test, 2008, 17(3): 21-23 (in Chinese).
- [3] 韩丽荣,李冰,马新荣. 乙醇增强-电感耦合等离子质谱法直接测定地质样品中的碲[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 98-102.
HAN Lirong, LI Bing, MA Xinrong. Direct determination of tellurium by ICP-MS with ethanol as a signal enhancer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(2): 98-102 (in Chinese).
- [4] 郝冬梅,张翼明,许涛,等. ICP-MS 法测定稀土铌钽矿中铍、铀、铈、钽、钨、钼、铅量[J]. 稀土, 2010, 5(31): 67-69.
HAO Dongmei, ZHANG Yiming, XU Tao, et al. Determination of beryllium, uranium, niobium, tantalum, zirconium and hafnium in rare earth-niobium-tantalum mineral by ICP-MS[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 5(31): 67-69 (in Chinese).
- [5] 曾艳,王玮. ICP-MS 在高纯稀土氧化物分析中的应用[J]. 武汉科技大学学报:自然科学版, 2006, 29(5): 473-477.
ZENG Yan, WANG Wei. ICP-MS in analysis of high purity rare earth oxides[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2006, 29(5): 473-477 (in Chinese).
- [6] 张乃英,范广鹏. ICP-MS 同时测定土壤中 10 种稀土元素[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26(4): 51-52.
ZHANG Naiying, FAN Guangpeng. Simultaneous determination of 10 kinds of rare earth elements in soil by ICP-MS[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2009, 26(4): 51-52 (in Chinese).
- [7] 周国兴,刘玺祥,崔德松. 碱熔 ICP-MS 测定岩矿样品中稀土等 28 种元素[J]. 质谱学报, 2010, 31(2): 120-124.
ZHOU Guoxing, LIU Xixiang, CUI Desong. Determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS in alkali melted rock sample[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(2): 120-124 (in Chinese).
- [8] FEDYUNINA N N, SEREGINA I F, BOLSHOV M A, et al. Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 713(3): 97-102.