

门倩妮, 沈平, 甘黎明, 等. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP-MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铌钽锆铪[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 59-67.

MEN Qian-ni, SHEN Ping, GAN Li-ming, et al. Determination of Rare Earth Elements and Nb, Ta, Zr, Hf in Polymetallic Mineral Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Coupled with Open Acid Dissolution and Lithium Metaborate Alkali Fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 59-67. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201905100060】

## 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP-MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铌钽锆铪

门倩妮<sup>1</sup>, 沈平<sup>2</sup>, 甘黎明<sup>1</sup>, 冯博鑫<sup>1</sup>

(1. 中国人民武装警察部队黄金部队第五支队, 陕西 西安 710100;

2. 甘肃智广地质工程勘察设计院有限公司, 甘肃 兰州 730010)

**摘要:** 用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地质样品中的稀土及难熔元素,混合酸敞开酸溶法和碱熔融法是两种主要的溶样方法。但地质样品组分复杂,元素之间存在相互共生的现象,对于特殊元素、特殊样品用传统酸溶法会造成部分元素消解不完全,使测定结果不准确;而碱熔法的操作过程繁琐,且溶液盐度高,易产生基体干扰和堵塞仪器进样系统。本文改进了传统四酸和五酸体系,采用氢氟酸-硝酸-硫酸敞开酸溶体系,用国家一级标准物质制作标准曲线测定15种稀土元素,方法准确度( $\Delta\lg C$ )为0.001~0.027。同时改进了偏硼酸锂碱熔法,样品用偏硼酸锂碱熔提取,加入氢氧化钠调节溶液至碱性条件,所测元素与偏硼酸锂共沉淀后过滤分离熔剂,再用硝酸复溶测定15种稀土元素及铌钽锆铪。两种溶样方法的测定值与认定值的相对误差为1.09%~9.30%。将混合酸敞开酸溶法测定稀土元素、偏硼酸锂碱熔法测定铌钽锆铪的结果与其他实验室密闭酸溶法相比,两组数据的相对偏差为0.13%~15.32%。本实验表明,混合酸敞开酸溶法适用于测定地质样品中的稀土元素,偏硼酸锂碱熔法不仅适用于测定地质样品中的稀土元素及铌钽锆铪,也适用于测定如古老高压变质岩石及铝含量高的样品中的铌钽锆铪。

**关键词:** 多金属矿; 稀土元素; 铌; 钽; 锆; 铪; 氢氟酸-硝酸-硫酸敞开酸溶; 偏硼酸锂碱熔; 氢氧化钠; 电感耦合等离子体质谱法

**要点:**

(1) 改进了传统酸溶法,采用氢氟酸-硝酸-硫酸体系测定地质样品中的稀土元素。

(2) 改进了偏硼酸锂碱熔法,可测定地质样品中的稀土元素及铌钽锆铪。

(3) 改进的偏硼酸锂碱熔法也可测定古老高压变质岩石和铝含量高的样品中的铌钽锆铪。

中图分类号: O614.33; O657.63

文献标识码: B

稀土元素的化学性质稳定,常被作为地球化学示踪剂。Nb、Ta、Zr、Hf等元素的信息在岩石成因、构造演化、地球化学等地质环境研究中具有重要的意义。快速、准确、简便地测定地质样品中的稀土元素及Nb、Ta、Zr、Hf对于开发利用稀有、稀土资源具有现实意义。

随着仪器设备的发展和测试技术的提高,电感

耦合等离子体质谱法(ICP-MS)在灵敏度、精密度、多元素同时分析能力、线性动态范围等方面极具优势,特别适用于基体复杂、检测限低的多元素样品的检测分析<sup>[1-8]</sup>。ICP-MS测定样品稀土元素的前处理方法主要有碱熔法<sup>[9-13]</sup>、敞口酸溶法<sup>[14-16]</sup>、高压密闭酸溶法<sup>[17]</sup>和微波消解法<sup>[18-20]</sup>。碱熔法的工序繁琐,流程长,溶液盐度高,易产生基体干扰和堵塞

收稿日期: 2019-05-10; 修回日期: 2019-07-05; 接受日期: 2019-07-19

作者简介: 门倩妮, 硕士, 从事地质样品的分析测试工作。E-mail: menqianni-6019@163.com。

仪器进样系统。微波消解法的准确度高、高效快速、无污染、无损失,但因一次消解样品数太少,只适合少量样品的分析。敞口酸溶法易操作,但易造成待测元素的损失,Nb、Ta、Zr、Hf 由于赋存在少量难溶的副矿物相中而无法完全溶解,致使这些元素的测定结果严重偏低<sup>[21-23]</sup>。高压密闭酸溶法比常压敞开酸溶法有了显著的改进,但对于少数特殊样品,如铝含量高的样品等,存在溶矿不完全(Zr、Hf 等)或在稀释时析出稀土元素等,致使这些元素的测定结果偏低。

贾双琳等<sup>[24]</sup>通过实验得出,加入硫酸的混合酸敞开酸溶体系,对于测定稀土元素有比较理想的测定结果,说明硫酸能够有效地溶解稀土元素。曾惠芳等<sup>[25]</sup>用偏硼酸锂熔融法经高温熔融、酸提取,高倍稀释后测试的方法虽解决了铈、钽、钼、钨等难熔元素的分解问题,但又引入了较多的盐类,带来了基体干扰,也不利于仪器检测系统的维护。本文选择加入硫酸的混合酸敞开酸溶体系,在硫酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-硫酸、硝酸-氢氟酸-盐酸-硫酸-高氯酸体系中,为避免试剂用量过大并保证溶解效果,选取硝酸-氢氟酸-硫酸作为酸溶体系来消解样品,用国家一级标准物质随同样品同时溶解的产物制作标准曲线,通过消除基体干扰保证测定结果准确。同时对偏硼酸锂碱熔法进行改进,采用偏硼酸锂碱熔酸提取后补加氢氧化钠调节溶液至碱性的条件下与被测元素共沉淀,经过滤与熔剂分离,酸复溶滤渣后测定稀土及铈、钽、钼、钨等19种元素。将敞开混合酸溶体系应用于测定陕南柞水-商南地区地质调查样品中的稀土元素,将改进的偏硼酸锂熔融法应用于测定该地区地质调查样品中的稀土和铈、钽、钼、钨等难熔元素,结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

X-Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司),主要工作参数为:入射功率 1400W,雾化器流量 0.91L/min,冷却气流量 13.0 L/min,辅助气流量 1.0L/min,四极杆偏压 0.1V,六极杆偏压 -3.0V,采样深度 140mm,分辨率 125,测量方式:跳峰。

### 1.2 标准物质和主要试剂

水系沉积物、土壤、岩石国家一级标准物质 GBW07328、GBW07107、GBW07450、GBW07311(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所

研制)。

GSB 04-1789-2004、GSB 04-1768-2004 标准储备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心研制):浓度 100mg/L;用 3% 硝酸逐级稀释配制标准曲线系列。<sup>103</sup>Rh、<sup>185</sup>Re 混合内标溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心研制):浓度 10ng/mL,用 3% 硝酸逐级稀释配制。

氢氟酸、硝酸、硫酸、盐酸均为优级纯(成都市科隆化学品有限公司);30% 过氧化氢、过氧化钠、氢氧化钠均为分析纯(陕西省凯利化玻仪器有限公司);高纯水:电阻率 18.25MΩ·cm(北京双峰众邦科技发展有限公司)。

### 1.3 实验方法

混合酸敞开酸溶法:称取 0.1000g 样品于 50mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少量去离子水润湿,依次加入 5mL 氢氟酸放置于 180℃ 的电热板上蒸干、再加 5mL 硝酸于电热板蒸至近干、1mL 硫酸放置于 200℃ 的电热板蒸发至硫酸冒烟(2~3h),取下冷却;加入 5mL 氢氟酸,放置过夜,重复以上操作一次至硫酸烟冒尽;趁热加入 5mL 新配制的王水,在电热板上加热至溶液体积为 1~2mL,用约 10mL 去离子水冲洗杯壁,在电热板上微热 5~10min 至溶液清亮,取下冷却;用 3% 硝酸准确稀释至 100mL,摇匀后上机测定。

偏硼酸锂碱熔法:准确称取 0.1000g 样品于刚玉坩埚中,按 1:3 的质量比例加入 0.3g 偏硼酸锂混匀,覆盖 0.5g 偏硼酸锂,将坩埚放入已升温至 1050℃ 的高温炉中,保温熔融 15min,取出冷却后放入 200mL 烧杯中,加入 80.0mL 热水使熔块溶解提取,放置过夜。以慢速滤纸(42 号)过滤提取液,用 2% 氢氧化钠溶液洗沉淀 10 次,用 8mol/L 热硝酸溶解沉淀,定容至 25mL。稀释后用 ICP-MS 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体干扰和内标元素的选择

Siewers<sup>[26]</sup>对 ICP-MS 测定的溶液中总溶解固体量(TDS)所产生的基体干扰进行了详细的研究。当 TDS 为 500μg/mL 时,元素的分析信号在短时间内便会产生明显漂移,一般要求 TDS 最好小于 0.1%。但地质样品因为背景极其复杂,样品元素之间的比例差异也会引起基体效应。这种基体效应通过仪器最佳化和样品稀释<sup>[27]</sup>就能有效地减轻。

内标元素的选择及使用可监测和校正信号的短期和长期漂移<sup>[28]</sup>。一般地,选取内标元素的原则是

待测组分不含内标元素或对内标元素的干扰尽可能少。胡圣虹等<sup>[29]</sup>考察了<sup>115</sup>In、<sup>103</sup>Rh、<sup>187</sup>Re 作为内标元素在稀土分析中的行为及其对基体的补偿作用,并选取<sup>115</sup>In 和<sup>103</sup>Rh 作为双内标。但是由于 In 在样品中的含量有时较高,且<sup>115</sup>In 受<sup>115</sup>Cd 干扰较大,而<sup>103</sup>Rh 和<sup>187</sup>Re 在地球化学样品中的含量极低,因此本文选择<sup>103</sup>Rh-<sup>187</sup>Re 双元素作为内标,用国家一级标准物质随样品一同溶解制作的标准曲线来测试样品,补偿了基体效应,消除了背景偏差,使测试结果得到明显改善。

## 2.2 样品前处理方法比较

### 2.2.1 混合酸敞开酸溶法

本文使用氢氟酸-硝酸-硫酸敞开酸溶法对标准样品进行消解。实验考察了加酸步骤和溶解次数对测试结果的影响,测定结果见表 1。可以看出,对稀土元素来说,无论是分步骤加酸还是直接加入混合酸,都对测定结果的影响不大。而加入混合酸溶解两次要稍好于溶解一次的测定结果,但与认定值相比,敞开混合酸溶法的结果偏低。尤其是重稀土元素,直接加入混合酸法的测定值与认定值的相对

偏差为-46.4%~0%,结果不可靠。

采用国家一级标准物质与样品一起溶解制作标准曲线,一方面可以克服基体干扰,另一方面可以消除由于消解而引入的不确定误差,使测试结果偏低的现象得以解决。表 2 列出了采用直接加入混合酸的步骤,用国家一级标准物质制作标准曲线测定稀土元素的结果,测定值与认定值基本一致,无偏低现象,说明偏差已得到校正。考虑到实际样品的分析测试,加混合酸溶解两次的方法耗时较长,因而选择加混合酸溶解一次的方法,通过曲线校正,测定结果与认定值准确度( $\Delta\lg C$ )在三倍检出限以上均小于 0.11,满足规范 DZ/T 0011—2015 的要求。

铈、钽、铪、铪由于酸溶无法完全溶解,加之铈、钽的易水解性,使以上元素测试结果严重偏低,故混合酸敞开酸溶法不适合用于测定这四种元素。

### 2.2.2 偏硼酸锂碱熔法

常用的过氧化钠碱熔方法,需要经阳离子交换树脂柱进行分离,流程更长,测定元素不多。也有用偏硼酸锂熔融<sup>[13]</sup>,经高温熔融、酸提取、高倍稀释后用 ICP-MS 直接测定。但引入的盐类太多,不适合

表 1 混合酸敞开酸溶法的测定结果

Table 1 Analytical results of elements treated with the mixed acid open dissolution

元素	GBW07328					GBW07107					GBW07450					GBW07311				
	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	分步 骤加 酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	混合 酸溶 解两 次法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸 相对 误差 (%)	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	分步 骤加 酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	混合 酸溶 解两 次法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸 相对 误差 (%)	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	分步 骤加 酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	混合 酸溶 解两 次法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸 相对 误差 (%)	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	分步 骤加 酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸法 ( $\mu\text{g/g}$ )	混合 酸溶 解两 次法 ( $\mu\text{g/g}$ )	直接 加混 合酸 相对 误差 (%)
Y	15.3	12.1	11.9	12.5	-22.2	26	20.4	18.9	22.8	-27.3	27	21.1	21.7	24.3	-19.6	43	38.2	37.1	38.9	-13.7
La	32.5	28.4	27.0	28.4	-16.9	62	53.6	53.7	55.2	-13.4	26	21.4	22.7	25.5	-12.7	30	24.4	23.2	27.1	-22.7
Ce	60.5	60.2	60.5	60.3	0.0	109	123	108	109	-0.9	52	48.1	52.4	53.4	0.8	58	52.5	54.1	57.1	-6.7
Pr	6.94	6.69	6.68	6.72	-3.7	13.6	12.6	12.9	13.2	-5.1	6.4	5.55	6.23	6.34	-2.7	7.4	6.18	7.06	7.19	-4.6
Nd	25.7	26.1	26.6	25.7	3.5	48	52.8	53.5	54.9	11.5	25	24.7	27.5	26.5	10.0	27	26.6	25.4	26.4	-5.9
Sm	4.49	4.64	4.75	4.39	5.8	8.4	8.37	8.32	8.41	-1.0	5.1	5.11	5.37	5.86	5.3	6.2	6.27	6.17	6.30	-0.5
Eu	0.96	0.847	0.853	0.867	-11.1	1.7	1.61	1.67	1.71	-1.8	1.13	0.966	1.02	1.06	-9.7	0.6	0.478	0.510	0.588	-15.0
Gd	3.74	3.53	3.50	3.63	-6.4	6.7	6.90	6.87	6.93	2.5	4.7	4.55	4.81	4.97	2.3	5.9	6.07	6.07	6.04	2.9
Tb	0.54	0.432	0.441	0.461	-18.3	1.02	0.899	0.917	0.933	-10.1	0.8	0.634	0.698	0.702	-12.8	1.13	0.996	1.06	1.03	-6.2
Dy	2.94	2.81	2.71	2.85	-7.8	5.1	5.39	5.45	5.60	6.9	4.8	4.33	4.62	4.60	-3.7	7.2	7.26	7.30	7.30	1.4
Ho	0.58	0.437	0.455	0.464	-21.6	0.98	0.928	0.945	0.961	-3.6	0.98	0.785	0.819	0.838	-16.4	1.4	1.37	1.45	1.36	3.6
Er	1.64	1.46	1.43	1.49	-12.8	2.7	2.83	2.78	2.87	3.0	2.8	2.48	2.63	2.66	-6.1	4.6	4.41	4.37	4.42	-5.0
Tm	0.25	0.133	0.134	0.138	-46.4	0.43	0.302	0.328	0.324	-23.7	0.47	0.284	0.308	0.314	-34.5	0.74	0.623	0.631	0.722	-14.7
Yb	1.63	1.41	1.40	1.46	-14.1	2.6	2.59	2.61	2.69	0.4	3	2.42	2.55	2.59	-15.0	5.1	4.90	5.07	5.07	-0.6
Lu	0.25	0.124	0.137	0.179	-45.2	0.41	0.33	0.31	0.32	-24.4	0.47	0.286	0.304	0.306	-35.3	0.78	0.643	0.660	0.754	-15.4
Nb	10.5	5.79	6.02	7.20	-42.7	14.3	10.1	9.19	11.3	-35.7	11.4	9.28	8.96	9.25	-21.4	25	19.7	22.8	22.2	-8.8
Ta	1.2	0.667	1.06	0.924	-11.7	1	0.436	0.488	0.722	-51.2	0.84	0.582	0.617	0.514	-26.5	5.7	5.31	5.33	5.44	-6.5
Zr	184	108	115	128	-37.5	96	47.3	53.2	57.7	-44.6	190	162	157	164	-17.4	153	132	138	140	-9.8
Hf	5.5	1.99	2.02	2.65	-63.3	2.9	1.45	1.36	1.62	-53.1	5.5	3.22	3.58	4.22	-34.9	5.4	4.76	4.43	4.52	-18.0

表2 采用国家一级标准物质制作标准曲线的测定结果

Table 2 Analytical results of elements using the national standard reference materials as standard curve

元素	GBW07328			GBW07107			GBW07450			GBW07311		
	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )
<sup>89</sup> Y	15.3	14.9	0.012	26	27.1	0.018	27	26.4	0.010	43	43.2	0.002
<sup>139</sup> La	32.5	32.7	0.003	62	63.1	0.008	26	25.9	0.002	30	29.6	0.006
<sup>140</sup> Ce	60.5	60.4	0.001	109	109	0.001	52	53.1	0.009	58	57.9	0.001
<sup>141</sup> Pr	6.94	6.84	0.006	13.6	13.6	0.001	6.4	6.39	0.000	7.4	7.51	0.007
<sup>146</sup> Nd	25.7	25.7	0.001	48	49.0	0.009	25	26.0	0.017	27	27.0	0.000
<sup>147</sup> Sm	4.49	4.50	0.000	8.4	8.41	0.001	5.1	5.14	0.004	6.2	6.31	0.007
<sup>153</sup> Eu	0.96	0.957	0.001	1.7	1.71	0.003	1.13	1.09	0.014	0.6	0.613	0.009
<sup>157</sup> Gd	3.74	3.68	0.007	6.7	6.80	0.006	4.7	4.76	0.006	5.9	6.04	0.010
<sup>159</sup> Tb	0.54	0.56	0.017	1.02	0.989	0.013	0.8	0.782	0.010	1.13	1.03	0.012
<sup>163</sup> Dy	2.94	2.95	0.002	5.1	5.10	0.000	4.8	4.74	0.006	7.2	7.31	0.006
<sup>165</sup> Ho	0.58	0.591	0.008	0.98	0.975	0.002	0.98	0.988	0.004	1.4	1.39	0.005
<sup>166</sup> Er	1.64	1.64	0.000	2.7	2.87	0.027	2.8	2.76	0.006	4.6	4.59	0.001
<sup>169</sup> Tm	0.25	0.248	0.003	0.43	0.423	0.007	0.47	0.474	0.004	0.74	0.725	0.009
<sup>172</sup> Yb	1.63	1.65	0.006	2.6	2.68	0.013	3	2.99	0.001	5.1	5.06	0.004
<sup>175</sup> Lu	0.25	0.249	0.002	0.41	0.409	0.001	0.47	0.486	0.015	0.78	0.75	0.015

大批量样品的测定。本文结合以上两种方法进行了改进。采用偏硼酸锂熔融提取后在氢氧化钠碱性溶液中将被测元素沉淀,经过滤、分离、酸复溶后进行测定,达到难溶元素的完全溶解。因实验中未加入共沉淀剂,而是使被测元素在碱性介质中随可沉淀基体元素自行沉淀,因此避免了测定溶液含盐量增

加过多而引入的污染因素。

采用偏硼酸锂作熔剂,测定结果见表3。从结果来看,Nb、Ta、Zr、Hf不能定量沉淀,原因可能是偏硼酸锂提取液的碱度不够,铌、钽等是以铌酸钠、钽酸钠形式沉淀,需要在更高浓度的钠盐溶液中才可完全沉淀。因此,本实验在偏硼酸锂熔融、酸提取后补加氢氧化

表3 偏硼酸锂作为熔剂的测定结果

Table 3 Analytical results of elements using lithium metaborate as flux

元素	GBW07328			GBW07107			GBW07450			GBW07311		
	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$
<sup>89</sup> Y	15.3	16.2	0.025	26	27.1	0.018	27	27.8	0.013	43	42.8	0.002
<sup>139</sup> La	32.5	33.5	0.013	62	64.2	0.015	26	27.3	0.022	30	31.3	0.018
<sup>140</sup> Ce	60.5	61.8	0.009	109	110	0.005	52	51.3	0.006	58	56.3	0.013
<sup>141</sup> Pr	6.94	6.72	0.014	13.6	11.3	0.080	6.4	6.27	0.009	7.4	7.61	0.012
<sup>146</sup> Nd	25.7	24.4	0.023	48	46.5	0.014	25	27.3	0.039	27	28.4	0.023
<sup>147</sup> Sm	4.49	4.61	0.012	8.4	8.56	0.008	5.1	5.02	0.007	6.2	6.11	0.006
<sup>153</sup> Eu	0.96	0.949	0.005	1.7	1.78	0.021	1.13	1.12	0.004	0.6	0.623	0.016
<sup>157</sup> Gd	3.74	3.86	0.014	6.7	6.78	0.005	4.7	4.39	0.029	5.9	6.18	0.020
<sup>159</sup> Tb	0.54	0.561	0.017	1.02	1.14	0.049	0.8	0.822	0.012	1.13	1.32	0.068
<sup>163</sup> Dy	2.94	3.07	0.018	5.1	5.36	0.022	4.8	4.98	0.016	7.2	7.44	0.014
<sup>165</sup> Ho	0.58	0.596	0.012	0.98	1.01	0.014	0.98	0.999	0.008	1.4	1.33	0.023
<sup>166</sup> Er	1.64	1.66	0.004	2.7	2.59	0.017	2.8	2.92	0.018	4.6	4.77	0.015
<sup>169</sup> Tm	0.25	0.233	0.031	0.43	0.411	0.020	0.47	0.455	0.014	0.74	0.772	0.018
<sup>172</sup> Yb	1.63	1.64	0.003	2.6	2.78	0.028	3	2.88	0.018	5.1	5.14	0.004
<sup>175</sup> Lu	0.25	0.238	0.021	0.41	0.424	0.015	0.47	0.488	0.016	0.78	0.733	0.027
<sup>93</sup> Nb	10.5	4.72	0.347	14.3	8.53	0.224	11.4	6.16	0.267	25	11.4	0.343
<sup>181</sup> Ta	1.2	0.812	0.170	0.9	0.657	0.137	0.84	0.431	0.290	5.7	2.74	0.318
<sup>90</sup> Zr	184	98.2	0.273	96	45.1	0.328	190	97.5	0.290	153	68.2	0.351
<sup>178</sup> Hf	5.5	2.99	0.265	2.9	1.08	0.430	5.5	2.14	0.409	5.4	3.27	0.218

钠调节溶液为强碱性来进行沉淀。加入氢氧化钠后,表 4 测定数据表明,该步骤保证了稀土及 Nb、Ta、Zr、Hf 等元素的完全沉淀,难溶元素的分析结果可靠。

偏硼酸锂法的优点是容易得到纯度较高的偏硼

酸锂,并且其用量少,而且空白较低,沉淀元素种类多,使分析成本降低。此法对于混合酸敞开酸溶法或密闭酸溶法难以溶解的样品有很好的测定结果,也可作为酸溶法的补充和验证方法。

表 4 偏硼酸锂为熔剂时加氢氧化钠碱化后的测定结果

Table 4 Analytical results of elements using lithium metaborate as flux and adding sodium hydroxide to alkalization

元素	GBW07328			GBW07107			GBW07450			GBW07311		
	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$	认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta\lg C$
$^{89}\text{Y}$	15.3	14.8	0.014	26	26.3	0.005	27	27.4	0.006	43	41.8	0.012
$^{139}\text{La}$	32.5	33.7	0.016	62	61.3	0.005	26	24.8	0.020	30	28.5	0.023
$^{140}\text{Ce}$	60.5	58.6	0.014	109	107	0.007	52	50.3	0.014	58	57.8	0.002
$^{141}\text{Pr}$	6.94	6.74	0.013	13.6	14.8	0.036	6.4	6.51	0.008	7.4	7.65	0.015
$^{146}\text{Nd}$	25.7	26.2	0.009	48	50.2	0.020	25	24.9	0.000	27	26.5	0.007
$^{147}\text{Sm}$	4.49	4.34	0.015	8.4	8.33	0.004	5.1	5.21	0.010	6.2	6.41	0.014
$^{153}\text{Eu}$	0.96	0.962	0.001	1.7	1.67	0.007	1.13	1.23	0.036	0.6	0.631	0.022
$^{157}\text{Gd}$	3.74	3.88	0.016	6.7	6.78	0.005	4.7	4.54	0.015	5.9	6.05	0.011
$^{159}\text{Tb}$	0.54	0.519	0.017	1.02	0.992	0.012	0.8	0.778	0.012	1.13	1.14	0.005
$^{163}\text{Dy}$	2.94	2.72	0.033	5.1	5.32	0.018	4.8	4.76	0.004	7.2	7.12	0.005
$^{165}\text{Ho}$	0.58	0.566	0.011	0.98	0.973	0.003	0.98	0.973	0.003	1.4	1.44	0.012
$^{166}\text{Er}$	1.64	1.71	0.018	2.7	2.55	0.024	2.8	2.93	0.020	4.6	4.75	0.014
$^{169}\text{Tm}$	0.25	0.233	0.029	0.43	0.452	0.022	0.47	0.455	0.014	0.74	0.731	0.005
$^{172}\text{Yb}$	1.63	1.67	0.011	2.6	2.76	0.027	3	2.87	0.019	5.1	5.38	0.023
$^{175}\text{Lu}$	0.25	0.273	0.038	0.41	0.408	0.002	0.47	0.462	0.007	0.78	0.765	0.008
$^{93}\text{Nb}$	10.5	9.38	0.049	14.3	13.8	0.016	11.4	10.9	0.020	25	24.3	0.013
$^{181}\text{Ta}$	1.2	1.30	0.035	0.9	0.879	0.010	0.84	0.794	0.024	5.7	5.54	0.013
$^{90}\text{Zr}$	184	187	0.008	96	95.8	0.001	190	194	0.010	153	152	0.003
$^{178}\text{Hf}$	5.5	5.25	0.021	2.9	2.86	0.007	5.5	5.33	0.014	5.4	5.37	0.002

## 2.3 方法技术指标

### 2.3.1 方法检出限

本方法的检出限是根据所选取溶解流程中的样品空白连续 12 次测定值的 10 倍标准偏差所相当的分析浓度( $\mu\text{g/g}$ )。混合酸敞开酸溶法所测的稀土元素和改进的偏硼酸锂碱熔法测定稀土元素及铌钽锆铪的方法检出限如表 5 所示。从表中可以看出,混合酸敞开酸溶法具有更低的检出下限,在测定稀土元素方面具有更大的优势。铌钽锆铪等难熔元素,用改进的偏硼酸锂碱熔法检出限也都在  $1\mu\text{g/g}$  以下,满足测试需求。

### 2.3.2 方法准确度和精密度

为了验证两种方法的准确度和精密度,采用敞开混合酸溶法对国家一级标准物质(西藏沉积物 GBW07328、岩石 GBW07107、土壤 GBW07450、水系沉积物 GBW07311)进行 12 次平行测定,采用偏硼酸锂碱熔法对同样的标准物质进行 12 次平行测定,结果如表 6 所示。两种方法分析标准样品的测定值

与认定值基本一致,二者的对数误差绝对值( $\Delta\lg C$ )均小于 0.11,相对标准偏差(RSD)小于 10%,符合 DZ/T 0011—2015 规范要求。

表 5 方法检出限

Table 5 Detection limit of the method

元素	检出限( $\mu\text{g/g}$ )		元素	检出限( $\mu\text{g/g}$ )	
	混合酸敞开 酸溶法	改进的偏硼 酸锂碱熔法		混合酸敞开 酸溶法	改进的偏硼 酸锂碱熔法
$^{89}\text{Y}$	0.101	0.038	$^{165}\text{Ho}$	0.058	0.090
$^{139}\text{La}$	0.095	0.087	$^{166}\text{Er}$	0.007	0.033
$^{140}\text{Ce}$	0.163	0.519	$^{169}\text{Tm}$	0.002	0.087
$^{141}\text{Pr}$	0.018	0.032	$^{172}\text{Yb}$	0.005	0.036
$^{146}\text{Nd}$	0.084	0.066	$^{175}\text{Lu}$	0.001	0.072
$^{147}\text{Sm}$	0.014	0.037	$^{93}\text{Nb}$	-	0.221
$^{153}\text{Eu}$	0.003	0.023	$^{181}\text{Ta}$	-	0.073
$^{157}\text{Gd}$	0.003	0.106	$^{90}\text{Zr}$	-	0.926
$^{159}\text{Tb}$	0.010	0.085	$^{178}\text{Hf}$	-	0.063
$^{163}\text{Dy}$	0.009	0.044			

表 6 混合酸敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔法的准确度和精密度

Table 6 Accuracy and precision tests of the mixed acid open dissolution method and lithium metaborate alkali fusion method

元素	混合酸敞开酸溶法															
	GBW07328				GBW07107				GBW07450				GBW07311			
	认定值 (μg/g)	测定平均值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)												
<sup>89</sup> Y	15.3	14.7	0.017	1.14	26	24.6	0.024	3.11	27	25.7	0.021	2.26	43	45.7	0.026	1.97
<sup>139</sup> La	32.5	30.1	0.033	7.91	62	60.9	0.008	4.26	26	26.9	0.015	1.80	30	28.6	0.021	2.21
<sup>140</sup> Ce	60.5	63.2	0.019	6.32	109	113	0.016	2.16	52	54.7	0.022	2.16	58	56.9	0.008	1.73
<sup>141</sup> Pr	6.94	6.78	0.010	6.64	13.6	13.2	0.013	4.57	6.4	6.29	0.008	1.93	7.4	7.19	0.013	1.46
<sup>146</sup> Nd	25.7	24.1	0.028	4.37	48	47.1	0.008	1.58	25	23.6	0.025	5.63	27	25.6	0.023	1.92
<sup>147</sup> Sm	4.49	4.62	0.012	8.85	8.4	8.16	0.013	3.72	5.1	5.24	0.012	3.71	6.2	6.06	0.010	1.47
<sup>153</sup> Eu	0.96	0.993	0.015	2.57	1.7	1.57	0.035	7.96	1.13	1.23	0.037	4.30	0.6	0.717	0.077	2.95
<sup>157</sup> Gd	3.74	3.56	0.021	7.92	6.7	6.83	0.008	4.34	4.7	4.59	0.010	2.25	5.9	5.76	0.010	2.24
<sup>159</sup> Tb	0.54	0.522	0.015	3.84	1.02	0.984	0.016	4.62	0.8	0.773	0.015	3.16	1.13	1.21	0.030	1.14
<sup>163</sup> Dy	2.94	2.73	0.032	6.26	5.1	5.24	0.012	2.93	4.8	4.67	0.012	2.81	7.2	7.04	0.010	1.72
<sup>165</sup> Ho	0.58	0.551	0.022	8.24	0.98	0.952	0.013	4.29	0.98	1.06	0.034	4.94	1.4	1.32	0.026	1.57
<sup>166</sup> Er	1.64	1.61	0.008	7.22	2.7	2.56	0.023	4.40	2.8	2.89	0.014	4.64	4.6	4.71	0.010	3.08
<sup>169</sup> Tm	0.25	0.234	0.029	2.43	0.43	0.417	0.013	5.51	0.47	0.493	0.021	5.76	0.74	0.729	0.007	2.57
<sup>172</sup> Yb	1.63	1.60	0.008	2.15	2.6	2.49	0.019	4.17	3	2.82	0.026	4.19	5.1	4.84	0.023	1.09
<sup>175</sup> Lu	0.25	0.227	0.042	2.59	0.41	0.424	0.015	4.92	0.47	0.492	0.020	2.63	0.78	0.746	0.019	3.56
元素	偏硼酸锂碱熔法															
	GBW07328				GBW07107				GBW07450				GBW07311			
	认定值 (μg/g)	测定平均值 (μg/g)	ΔlgC	RSD (%)												
<sup>89</sup> Y	15.3	14.7	0.017	1.46	26	25.4	0.010	2.71	27	25.7	0.021	2.51	43	41.6	0.014	4.40
<sup>139</sup> La	32.5	31.1	0.019	2.52	62	60.6	0.010	3.94	26	25.4	0.010	1.74	30	31.7	0.024	2.62
<sup>140</sup> Ce	60.5	59.1	0.011	1.27	109	105	0.016	2.77	52	49.5	0.021	3.07	58	59.3	0.010	1.95
<sup>141</sup> Pr	6.94	6.62	0.021	1.76	13.6	14.4	0.025	3.82	6.4	6.28	0.008	2.19	7.4	7.51	0.006	1.41
<sup>146</sup> Nd	25.7	25.9	0.003	4.52	48	46.1	0.018	2.81	25	27.3	0.038	2.50	27	26.3	0.011	1.79
<sup>147</sup> Sm	4.49	4.37	0.012	1.97	8.4	8.07	0.017	4.73	5.1	5.33	0.019	6.48	6.2	6.08	0.008	3.77
<sup>153</sup> Eu	0.96	0.906	0.025	6.49	1.7	1.75	0.013	1.79	1.13	1.21	0.030	3.63	0.6	0.571	0.022	2.23
<sup>157</sup> Gd	3.74	3.77	0.003	3.73	6.7	6.46	0.016	2.08	4.7	4.58	0.011	2.97	5.9	6.23	0.024	5.01
<sup>159</sup> Tb	0.54	0.556	0.013	1.53	1.02	0.944	0.034	1.17	0.8	0.831	0.017	1.81	1.13	1.24	0.040	4.33
<sup>163</sup> Dy	2.94	3.12	0.026	4.63	5.1	5.26	0.013	5.17	4.8	4.56	0.022	3.41	7.2	7.02	0.011	2.19
<sup>165</sup> Ho	0.58	0.543	0.029	8.52	0.98	0.947	0.015	7.90	0.98	1.02	0.019	2.92	1.4	1.51	0.033	1.75
<sup>166</sup> Er	1.64	1.62	0.005	3.79	2.7	2.74	0.007	6.46	2.8	2.84	0.006	6.09	4.6	4.68	0.007	3.10
<sup>169</sup> Tm	0.25	0.262	0.020	2.58	0.43	0.449	0.019	2.60	0.47	0.445	0.024	2.33	0.74	0.771	0.018	1.29
<sup>172</sup> Yb	1.63	1.6	0.008	5.71	2.6	2.82	0.035	4.68	3	3.16	0.023	4.83	5.1	5.18	0.007	3.03
<sup>175</sup> Lu	0.25	0.235	0.027	3.08	0.41	0.441	0.032	5.22	0.47	0.459	0.010	2.98	0.78	0.792	0.007	2.24
<sup>93</sup> Nb	10.5	11.2	0.028	2.25	14.3	13.1	0.038	4.70	11.4	10.7	0.028	9.45	25	26.1	0.019	1.33
<sup>181</sup> Ta	1.2	1.22	0.007	5.82	0.9	0.921	0.010	8.72	0.84	0.822	0.009	9.73	5.7	5.82	0.009	1.80
<sup>90</sup> Zr	184	179	0.012	2.12	96	92.7	0.015	6.71	190	197	0.016	3.45	153	147	0.017	4.37
<sup>178</sup> Hf	5.5	5.36	0.011	9.30	2.9	2.63	0.043	5.60	5.5	5.28	0.018	5.93	5.4	4.89	0.043	5.81

2.3.3 地质调查样品分析与比对

为了检验方法的可靠性,用混合酸敞开酸溶法测定陕南柞水—商南地区地质调查样品水系沉积物(样品编号 P1 ~ P6)中的稀土元素,用碱熔法测定其中的铈、钽、锆、钪元素,将样品测定的结果与陕西省地质与矿产研究所采用密闭酸溶法的测定结果进行比较。从比对数据可以看出,相对偏差基本都在

17% 之间,满足日常测试要求。但同时也发现 P5 号样品的 Zr 元素,两实验室间的结果相差较大,相对偏差为 32.3%,原因可能是样品的特殊成分导致了密闭溶样法无法完全溶解此元素,更深入的原因则有待进一步的研究。

### 3 结论

本文提供了测定稀土元素及铈、钽、铪、铍的两种溶样方案。采用氢氟酸-硝酸-硫酸混合酸敞开酸溶法,减少了化学试剂的使用量,降低了成本,同时以国家一级标准物质制作标准曲线测定稀土元素,消除了基体干扰,确保了测定结果准确,方法准确度( $\Delta\lg C$ )为 0.001~0.027。采用改进的偏硼酸锂碱熔法同时测定 15 种稀土元素及铈、钽、铪、铍,加入碱性溶液氢氧化钠后,所测元素沉淀完全,改善了传统酸溶法由于溶矿不完全而导致的铈、钽、铪、铍测定结果严重偏低的现象。

实验表明,混合酸敞开酸溶法适用于测定地质样品中的稀土元素,偏硼酸锂碱熔法不仅适用于测定地质样品中的稀土元素及铈钽铪铍,也适用于测定如古老高压变质岩石及铝含量高的样品中的铈钽铪铍。

### 4 参考文献

[1] 贾维斯 K E,格雷 A L,霍克 R S,等. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹明,李冰,译. 北京:原子能出版社,1997.  
Jarvis K E,Gray A L,Houk R S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]//Yin M, Li B (Translators). Beijing: Atomic Energy Press, 1997.

[2] 戴特 A R,格雷 A L. 电感耦合等离子体质谱分析的应用[M]. 李金英,姚继军,译. 北京:原子能出版社,1998.  
Data A R,Gray A L. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]//Li J Y, YAO J J (Translators). Beijing: Atomic Energy Press, 1998.

[3] Beauchemin D. Inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007, 18(7): 1345-1346.

[4] Hill S J, Fisher A S. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]. Analytical Separations, 2003.

[5] 李金英,郭冬发,姚继军,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 164-179.  
Li J Y, Guo D F, Yao J J, et al. New progress in inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2003, 23(3): 164-179.

[6] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理及应用[M]. 北京:地质出版社,2005.  
Li B, Yang H X. Principle and Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.

[7] 汤志勇. 岩石矿物分析[J]. 分析试验室, 2012, 12(2): 108-124.  
Tang Z Y. The rock mineral analysis [J]. Chinese Journal

of Analysis Laboratory, 2012, 12(3): 108-124.

[8] 曹焯,李景喜,余晶晶,等. 电感耦合等离子体质谱法测定井间示踪剂中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 91-96.  
Cao X, Li J X, Yu J J, et al. Determination of rare earth elements in inter-well tracers by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2): 91-96.

[9] 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.  
Yang X L, Cui S, Yang M, et al. Determination of rare earth elements in poly-metallic ore by inductively coupled plasma-mass spectrometry after alkali fusion and ion exchange [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(3): 11-16.

[10] 李献华,刘颖,涂湘林,等. 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分析方法的对比[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 289-294.  
Li X H, Liu Y, Tu X L, et al. Precise determination of chemical composition in silicate rocks using ICP-MS and ICP-AES: A comparative study of sample digestion techniques of alkali fusion and acid dissolution [J]. Geochimica, 2002, 31(3): 289-294.

[11] 时晓露,刘洪青,孙月婷,等. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中的铈钽铪两种预处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 427-430.  
Shi X L, Liu H Q, Sun Y T, et al. Comparison of two different sample pretreatment methods in determination of Zr, Nb, Hf, Ta in rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(5): 427-430.

[12] 杨小丽,李小丹,邹棣华. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿中稀土元素的影响[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 56-62.  
Yang X L, Li X D, Zou D H. Influence of sample dissolution method on determination of rare earth elements in bauxite by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 56-62.

[13] 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 G X, Liu X X, Cui D S. Determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS in alkali melted rock samples [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(2): 120-124.

[14] 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 [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 713(3): 97-102.

- [15] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J]. 冶金分析,2016,36(7):39-45.  
Wu B C, Yu Y H, Yan H L, et al. Determination of rare earth elements in tungsten and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7):39-45.
- [16] 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.  
Wang J Y, Wu B C, Li Z W, et al. Determination of elemental content in geological samples by one-time acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4):440-445.
- [17] 陈小燕,吕茜茜,吴勇. 电感耦合等离子体质谱法测定含铜物料中的16种稀土元素[J]. 理化检验(化学分册),2016,52(5):544-548.  
Chen X Y, Lü Q Q, Wu Y. ICP-MS determination of 16 kinds of rare earth elements in materials containing copper[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(5):544-548.
- [18] 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]. 分析试验室,2002,21(5):8-12.  
He H L, Li B, Han L R, et al. Evaluation of determination 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion by ICP-MS[J]. Analytical Laboratory, 2002, 21(5):8-12.
- [19] 王佩佩,李霄,宋伟娇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J]. 分析测试学报,2016,35(2):235-240.  
Wang P P, Li X, Song W J. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS using micro-waved digestion[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(2):235-240.
- [20] Satyanarayanan M, Balaran V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1):1-15.
- [21] 陈永欣,黎香荣,韦新红,等. 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.  
Chen Y X, Li X R, Wei X H, et al. Determination of trace rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5):560-565.
- [22] 刘勇胜,胡圣虹,柳小明,等. 高级变质岩中Zr、Hf、Nb、Ta的ICP-MS的准确分析[J]. 地球科学,2003,28(2):151-156.  
Liu Y S, Hu S H, Liu X M, et al. Accurate analysis of Zr, Hf, Nb, Ta in advanced metamorphic rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Earth Science, 2003, 28(2):151-156.
- [23] Meisel T C, Schöner N, Paliulionyte V, et al. Determination of rare earth elements (REE), Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in geological reference materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by sodium peroxide sintering and ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2003, 26:53-61.
- [24] 贾双琳,赵平,杨刚,等. 混合酸敞开或高压密闭溶样-ICPMS测定地质样品中稀土元素[J]. 岩矿测试,2014,33(2):186-191.  
Jia S L, Zhao P, Yang G, et al. Quick determination of rare earth elements in geological samples with open acid digestion or high-pressure closed digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2):186-191.
- [25] 曾惠芳,戟朝玉,鲁锦英. 电感耦合等离子体质谱法同时测定岩石中痕量元素的研究[J]. 岩矿测试,1995,14(3):173-178.  
Zeng H F, Ji Z Y, Lu J Y. Simultaneous determination of trace elements in rock by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 1995, 14(3):173-178.
- [26] Siewers U. Inductively coupled plasma/mass spectrometry in geochemistry [J]. Mikrochim Acta, 1989, 3:365-372.
- [27] Yoseif M, Beauchemin D. Investigation of a measure of robustness in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta: Part B, 2015, 103-104:57-62.
- [28] Agatemor C, Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 706(1):66-83.
- [29] 胡圣虹,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.  
Hu S H, Lin S L, Liu Y S, et al. Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP-MS[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(3):368-372.

# Determination of Rare Earth Elements and Nb, Ta, Zr, Hf in Polymetallic Mineral Samples by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry Coupled with Open Acid Dissolution and Lithium Metaborate Alkali Fusion

MEN Qian – ni<sup>1</sup>, SHEN Ping<sup>2</sup>, GAN Li – ming<sup>1</sup>, FENG Bo – xin<sup>1</sup>

(1. No. 5 Gold Geological Party, Chinese People's Armed Police Force, Xi'an 710100, China;

2. Gansu Zhiguang Geological Engineering Survey and Design Co. LTD., Lanzhou 730010, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The traditional acid dissolution method was improved, and the rare earth elements were determined by a hydrofluoric acid – nitric acid – sulfuric acid system.
- (2) Improved lithium metaborate alkaline melting method can determine 19 elements such as rare earth elements and Nb, Ta, Zr, Hf.
- (3) The improved lithium metaborate alkaline melting method can be used for the determination of Nb, Ta, Zr, Hf in ancient high pressure metamorphic rock samples and samples with a high – Al content.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Mixed acid open acid dissolution and alkali fusion methods are the two main dissolution methods for determination of rare earth and refractory elements in geological samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS). However, the composition of geological samples is complex. For special elements and special samples, the traditional acid – dissolving method will cause incomplete digestion of some elements, which makes the measurement results inaccurate. The operation process of the alkali fusion method is cumbersome. The solution has high salinity, which can easily cause matrix interference and block the sample introduction system.

**OBJECTIVES:** To improve the traditional four – acid and penta – acid systems in the determination of rare earth elements.

**METHODS:** The hydrofluoric acid – nitric acid – sulfuric acid open acid solution system was used to determine the 15 rare earth elements by using the national standard material to prepare a standard curve. At the same time, the lithium metaborate alkali fusion method was improved. The sample was extracted with lithium metaborate alkali, and the solution was added to the alkaline condition by adding sodium hydroxide. The measured element was coprecipitated with lithium metaborate, and the flux was separated and filtered, and then reconstituted with nitric acid. Nineteen elements such as rare earth and lanthanum zirconium were measured.

**RESULTS:** The relative deviations between the measured value and the certified value of the two dissolution methods were 1.09% – 9.30%. The results of determination of Nb, Ta, Zr and Hf by mixed acid open dissolution method and rare earth element by lithium metaborate alkali fusion method were compared with those of another laboratory that used closed acid dissolution methods. The relative deviations between the two groups were 0.13% – 15.32%.

**CONCLUSIONS:** The mixed acid open dissolution method is suitable for the determination of rare earth elements in geological samples, whereas the lithium metaborate alkali fusion method is not only suitable for the determination of rare earth elements and Nb, Ta, Zr and Hf in geological samples, but also for the determination of Nb, Ta, Zr and Hf in ancient high pressure metamorphic rock samples and the sample with a high Al content.

**KEY WORDS:** polymetallic ores; rare earth elements; Nb; Ta; Zr; Hf; HF – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> open dissolution; lithium metaborate alkali fusion; sodium hydroxide; inductively coupled plasma – mass spectrometry