

龚仓, 丁洋, 陆海川, 等. 五酸溶样 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等 28 种金属元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 340 - 348.

GONG Cang, DING Yang, LU Hai - chuan, et al. Simultaneous Determination of 28 Elements including Rare Earth Elements by ICP - MS with Five - Acid Dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 340 - 348.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202011030136】

## 五酸溶样 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等 28 种金属元素

龚仓, 丁洋, 陆海川, 卜道露, 王立华, 熊韬, 张志翔  
(中国地质调查局应用地质研究中心, 四川 成都 611732)

**摘要:** 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定大批量地质样品中的稀土和钴钨钼锰铌钽铈铬镉镓锗钒锡等金属元素, 主要采用三酸或四酸溶解样品。由于地质样品组分复杂, 稀土等金属元素含量低, 各元素性质差异大, 三酸或四酸溶样经常出现易挥发元素如钒铬镉镓锡的测定结果不稳定、铈铈铈铈等稀土元素溶解不完全的问题。本文在盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸基础上引入硫酸, 形成盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸五酸溶样体系, 用于水系沉积物、土壤和岩石等不同类型地质样品的一次敞口溶解, 采用在线加入<sup>185</sup>Re 和<sup>103</sup>Rh 内标方式, 建立了应用 ICP-MS 同时测定稀土等 28 种金属元素的方法。钒铬镉镓锡元素的准确度提高了 1.4% ~ 14.6%, 铈和铈元素的准确度提高了 0.2% ~ 8.9%。该方法应用于分析水系沉积物、土壤、岩石标准物质(分别为 GBW07301a、GBW07408、GBW07107), 其测定值与认定值相一致, 相对标准偏差(RSD)为 1.14% ~ 9.84%, 准确度( $\Delta \lg C$ )均 $\leq 0.1$ 。该方法分析过程较简单, 结果准确可靠, 可满足测定大批量地质样品中稀土和钴钨钼锰铌钽等金属元素含量的要求。

**关键词:** 地质样品; 稀土元素; 金属元素; 五酸溶样; 电感耦合等离子体质谱法

**要点:**

- (1) 采用五酸一次敞口溶解不同类型地质样品, 实现 ICP-MS 同时测定稀土等 28 种金属元素。
- (2) 解决了四酸溶样时易挥发元素测定结果不稳定、轻稀土元素溶解不彻底的问题。
- (3) 采用标准物质随样品同步制备成溶液绘制标准曲线, 有效消除基体效应。

中图分类号: O614.33; O657.63 文献标识码: A

稀土元素常被作为地球化学示踪剂, 为揭示岩石、矿物成因、成矿成岩的地球化学条件以及物质来源和岩浆分异演化等提供重要信息。铬镓钨钼铈铌钽和钨等稀有分散元素普遍具有亲石性, 其信息在岩石成因和地球化学等地质环境研究中具有重要意义。同时, 稀土、铬、锡和钨等均被列入国家 24 种战略性矿产, 是矿产资源宏观调控和监督管理的重点对象, 对保障国家经济安全和国防安全起着至关重要的作用。因此, 建立快速、准确地测定地质样品中

的稀土、铬、锡和钨等元素含量的方法对稀土等资源的矿政管理、评价、圈定找矿靶区以及开发利用具有重要意义。

目前, 地质样品中稀土和钴钨钼锰铌和镓等金属元素的测定方法以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)为主<sup>[1-4]</sup>。由于 ICP-MS 是以溶液形式进样, 对于岩矿、土壤等复杂地质样品建立合适的前处理是确保测试结果准确可靠的关键。目前, 地质样品的前处理方法主要有三酸或四酸复合敞口溶

收稿日期: 2020-11-03; 修回日期: 2020-12-30; 接受日期: 2021-03-24

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“2019 年甘肃阳山金矿岩金普查项目”(DD2019028)

作者简介: 龚仓, 硕士, 工程师, 从事化学分析研究。E-mail: dugufengxue@yeah.net。

解法<sup>[5]</sup>、封闭酸溶法<sup>[6]</sup>、碱熔法<sup>[7]</sup>和微波消解法<sup>[8]</sup>。三酸或四酸复合敞口溶解法的操作简单,在地质样品分析中应用较为广泛<sup>[9-10]</sup>,但该方法对地质样品中的镧铈镨钆钷铈和钇等稀土元素<sup>[11]</sup>以及铈钽钨钼等稀有分散元素<sup>[12]</sup>分解不完全,测定结果偏低。封闭酸溶法有效解决了大多数难溶元素分解不完全的问题,降低了易挥发元素在溶样过程中的损失<sup>[13-17]</sup>,但溶样时间长,大多超过10h,有的甚至需要近30h<sup>[14]</sup>,不适合大批量样品分析,且稀土、钨、钼等元素存在复溶不完全、测定结果不准确的问题<sup>[15]</sup>。碱熔法能有效分解较复杂岩石样品,但该方法工序繁琐,流程长,会使溶液的盐度增大,易产生基体干扰和堵塞,不利于ICP-MS的测定<sup>[12,18-21]</sup>。

吴石头等<sup>[11]</sup>研究表明,在盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸基础上加入硫酸,能获得较为理想的稀土元素测定值。刘代喜等<sup>[22]</sup>的研究中同样引入了硫酸,实验结果显示,硫酸能有效溶解稀土以及银和铀等元素,其测定值和认定值相一致。本文采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸五种复合酸体系一次敞口分解样品,ICP-MS同时测定地质样品中稀土等28种金属元素,在优化实验条件的基础上,对岩石标准物质(GBW07107)、水系沉积物标准物质(GBW07301a)和土壤标准物质(GBW07408)进行测定,验证方法的准确度,建立了大批量地质样品中的稀土、钨钼铈钽钨钼铈钨钼铈钨和锡等28种金属元素同时测定的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),仪器主要工作条件为:ICP功率1400W;截取锥孔径0.7mm;冷却气流速13.0L/min;跳峰2点/质量;辅助气流速0.8L/min;停留时间10ms/点;雾化气流速0.91L/min;扫描次数60次;取样锥孔径1.0mm;测量时间52s。

### 1.2 主要试剂

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸和硫酸均为优级纯,购自于成都市科隆化学品有限公司。

实验用水为去离子水(电阻率为18.25MΩ·cm)。

### 1.3 实验样品

土壤、水系沉积物、岩石国家一级标准物质GBW07107、GBW07122、GBW07301a、GBW07305a、GBW07309、GBW07365、GBW07408、GBW07452、

GBW07457,均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。土壤、水系沉积物、岩石国家一级标准物质包含了具有代表性的不同性质和含量的标准物质,除GBW07305a、GBW07309、GBW07457用于绘制标准曲线外,其余标准物质用于对方法进行评价。

### 1.4 样品处理方法

准确称取样品0.2500g于50mL聚四氟乙烯烧杯中,加几滴水润湿,加5mL盐酸,置于电热板上保持200℃接近蒸干,再加入5mL硝酸、10mL氢氟酸、2mL高氯酸、3mL50%的硫酸升温至260℃,待高氯酸白烟冒尽,电热板降温至180℃加入10mL王水浸取盐类,待小气泡冒尽后,加入5mL去离子水,再加热5min后取下冷却至室温,转移至25mL比色管中,定容、摇匀,取1.00mL用稀硝酸稀释至10倍于比色管中,备ICP-MS测定。

### 1.5 标准曲线

选择国家标准物质GBW07305a、GBW07309、GBW07457,按照1.3节步骤,随样品制备成溶液,与样品空白一起绘制标准曲线,用于测试实际样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸溶体系对测定的影响

#### 2.1.1 酸溶体系对易挥发元素的影响

王君玉等<sup>[23]</sup>指出,V、Cr、Cd、Ga、Sn、Sb等元素在盐酸介质中易形成易挥发氯化物而导致结果偏低。本文在四酸基础上引入硫酸,实验显示硫酸的加入使易挥发元素的测定结果更加准确(表1)。如GBW07365中的镉和铬,采用四酸溶样的测定结果分别为0.148μg/g和44.6μg/g,而采用五酸溶样的测定结果为0.174μg/g和49.7μg/g,与其认定值0.165μg/g和48.0μg/g更接近。又如6个标准样品中的镓元素,采用四酸溶样的测定值与认定值的相对误差为8.9%~16.5%,而采用五酸溶样的相对误差为2.1%~6.0%。这是由于在盐酸介质中,这些元素易形成熔点低、易挥发的氯化物,如氯化镉熔点83℃,氯化镓熔点77.9℃。而硫酸则使这些元素转化为熔点更高的硫酸盐(硫酸镓熔点105~110℃,硫酸镉熔点173℃),有效地避免了由于挥发引起的测定结果偏低的问题。总体上,采用五酸溶样测定Cd、Cr、Ga、Sn和V的准确度比四酸溶样提高了1.4%~14.6%。

#### 2.1.2 酸溶体系对难溶元素的影响

贾双琳等<sup>[24]</sup>研究指出,无硫酸参与的二酸

表1 四酸和五酸溶样对易挥发元素镉铬镓锡和钒的影响

Table 1 Effect of different acid systems on volatile element Cd, Cr, Ga, Sn and V determination

标准物质编号	溶样方法	Cd 含量	Cr 含量	Ga 含量	Sn 含量	V 含量
		( $\mu\text{g/g}$ )				
GBW07301a	四酸溶样	0.133	142	20.6	2.92	103
	五酸溶样	0.117	130	22.2	3.17	112
	认定值	0.110	128	23.6	3.30	115
GBW07365	四酸溶样	0.148	44.6	11.9	1.8	63
	五酸溶样	0.174	49.7	13.0	2.1	66
	认定值	0.165	48.0	13.4	2.0	69
GBW07408	四酸溶样	0.121	63.6	12.4	2.66	73.9
	五酸溶样	0.132	69.6	14.5	2.75	83.3
	认定值	0.13	68	14.8	2.80	81.0
GBW07452	四酸溶样	0.142	78.5	16.5	3.06	95
	五酸溶样	0.147	80.7	17.5	3.27	107
	认定值	0.150	82.0	18.5	3.40	104
GBW07107	四酸溶样	0.063	90	22.0	1.71	83
	五酸溶样	0.076	103	24.3	2.15	88
	认定值	0.070	99	26.0	2.00	87
GBW07122	四酸溶样	0.115	131	15.7	0.70	274
	五酸溶样	0.127	139	16.7	0.85	305
	认定值	0.140	137	17.2	0.80	296

(硝酸-氢氟酸)、三酸(硝酸-氢氟酸-盐酸)或四酸(盐酸-氢氟酸-硝酸-高氯酸)体系都不能将稀土完全溶出,尤其稀土含量高的样品中的 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 尤为明显,加入硫酸能有效改善该弊端。本研究对比了四酸和五酸溶样体系的溶样效果,实验结果(表2)表明了15种稀土元素除 La 和 Ce 外,两种溶样体系结果一致,而 La 和 Ce 在四酸体系下的结果较五酸体系偏低,尤其是四酸溶样时6个标准样品中镧测定结果的相对误差为6.4%~14.1%,五酸溶样的相对误差则为0.4%~5.2%。原因可能是采用四酸溶样时,少部分稀土元素形成难溶的氟化物未进入到溶液中;而

表2 四酸和五酸溶样对稀土元素铈和镧的影响

Table 2 Effect of different acid systems on rare earth element Ce and La determination

标准物质编号	Ce 含量( $\mu\text{g/g}$ )			La 含量( $\mu\text{g/g}$ )		
	四酸溶样	五酸溶样	认定值	四酸溶样	五酸溶样	认定值
GBW07301a	80.7	81.6	81	36.8	39.6	41
GBW07365	44.5	45.5	47	22.1	23.9	24
GBW07408	64.4	64.9	66	33.7	34.3	36
GBW07452	75.8	77.5	78	38.9	41.1	42
GBW07107	107	110	109	56.6	61.5	62
GBW07122	7.0	7.6	7.7	2.49	3.05	2.9

采用五酸溶样时,高沸点的硫酸(338 $^{\circ}\text{C}$ )提高了赶酸过程的温度,有效分解了难溶的氟化稀土物<sup>[11]</sup>。总体来看,五酸体系下 Ce 和 La 的准确度比四酸体系提升了0.2%~8.9%。

## 2.2 内标元素的选择

内标元素对测量过程起着重要作用,不仅对基体效应有很好的补偿作用,而且能有效校正和监控分析信号的漂移<sup>[25]</sup>。其选择原则为:被测溶液中不含选择的内标元素,内标元素受到的干扰因素尽可能少,内标元素的质量数与目标元素相近等。实际工作中要考虑到待测样品中内标元素的含量极微或没有,又要考虑到内标加入过多带来的影响。符合以上条件的常用内标元素的同位素有<sup>115</sup>In、<sup>103</sup>Rh 和<sup>187</sup>Re。例如,李鹰等<sup>[4]</sup>采用<sup>115</sup>In、<sup>103</sup>Rh 和<sup>187</sup>Re 作为内标元素对稀土分析进行校正,对基体的补偿作用十分明显;而门倩妮等<sup>[26]</sup>指出,采用<sup>115</sup>In 为内标受<sup>115</sup>Cd 的干扰较大。考虑到 In 在部分地质样品中有较高含量,且不恒定,而<sup>103</sup>Rh 和<sup>187</sup>Re 在一般地质样品中的含量极微,本实验选用<sup>185</sup>Re(10 $\mu\text{g/L}$ )和<sup>103</sup>Rh(10 $\mu\text{g/L}$ )作为内标,采用在线加入方式,控制回收率在100% $\pm$ 20%范围内,有效补偿了由于基体效应产生的测量偏差。

## 2.3 质谱干扰校正方法

### 2.3.1 同量异位数干扰校正

同量异位数干扰是指样品中与测试离子质量相同的其他元素的同位素引起的质谱重叠干扰,如<sup>50</sup>Cr、<sup>50</sup>V 和<sup>64</sup>Ni、<sup>64</sup>Zn 等。为有效避免此干扰,获得最好检测结果,可参考自然界待测元素的丰度和实际测试结果,选择丰度和灵敏度高、干扰相对少的同位素。

### 2.3.2 多原子离子干扰校正

由于地质样品的复杂,使得 ICP-MS 分析中存在较多干扰,其中多原子离子干扰尤为严重。多原子离子干扰是指由样品本身、所用试剂、等离子体引入的 H、O、N 等与样品元素在等离子体中结合形成的。表现为轻稀土的氢氧化物或氧化物(如钡的氧化物<sup>[27]</sup>)对重稀土元素的干扰,如<sup>135</sup>Ba<sup>16</sup>O 和<sup>134</sup>Ba<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H 对<sup>151</sup>Eu 的干扰,<sup>137</sup>Ba<sup>16</sup>O 和<sup>136</sup>Ba<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H 对<sup>153</sup>Eu 的干扰,<sup>130</sup>Ba<sup>16</sup>O 对<sup>146</sup>Nd 的干扰等,尤其是当样品中的 Eu 含量很低时,Ba 氧化物的干扰就更为明显<sup>[28]</sup>。本研究中,溶样时通过加入硫酸,使样品中的钡大部分转化为硫酸钡而得以去除,有效降低了钡的氧化物对重稀土元素测定的干扰。表3中

表3 元素钡对铕和钕的影响

Table 3 Effect of Ba on Eu and Nd determination

标准物质编号	Ba 含量(μg/g)			Eu 含量(μg/g)			Nd 含量(μg/g)		
	四酸溶样	五酸溶样	认定值	四酸溶样	五酸溶样	认定值	四酸溶样	五酸溶样	认定值
GBW07301a	938	386	920	1.54	1.68	1.70	33.6	36.1	36.0
GBW07365	596	231	584	0.88	1.05	1.08	20	21.1	23
GBW07408	493	198	480	1.02	1.24	1.20	26.3	28.2	32.0
GBW07452	456	210	441	1.25	1.51	1.40	34.1	35.2	36.0
GBW07107	456	269	450	1.53	1.87	1.70	43.1	49.1	48.0
GBW07122	60	37	62	0.83	0.85	0.91	6.16	6.38	6.50

的数据表明,五酸体系中Ba的测定结果仅为认定值的41%~60%,但元素Eu和Nd的测定结果比四酸体系更接近于认定值。

### 2.3.3 基体效应干扰校正

Siewers 等<sup>[29]</sup>研究指出,当溶液中的总溶解固体量(TDS)达到500μg/mL时,待测元素的信号在短时间内就会产生明显漂移,一般要求TDS值小于0.1%。因地质样品极其复杂,所制备溶液的TSD值远高于500μg/mL,容易使分析信号受到抑制,且长时间测量易产生截取锥表面基质元素沉积过多、锥孔堵塞的现象,进而造成信号漂移。通过仪器优化和样品溶液稀释能有效地减小基体效应,样品溶液的稀释因子在500~1000以上,才能确保样品的TSD值小于0.1%,同时选择和使用适当的内标元素可监测和校正信号的短期和长期漂移。此外,本研究采用国家一级标准物质GBW07305a、GBW07309、GBW07457随样品同步制备成溶液,用于绘制标准曲线来测试样品,测定结果见表4,确保了标准物质和样品的酸度以及基体元素含量相一致,很好地消除了由于溶液黏度的不同所引起的进样传输效率不同的影响,进一步消除了基体效应,使测试结果明显得到改善。

## 2.4 分析方法评价

### 2.4.1 方法检出限

本方法的检出限是计算全流程空白溶液连续12次测定结果标准偏差的三倍对应的浓度值,检出限结果见图1。各元素检出限均低于地球化学普查规范(1:50000)(DZ/T 0011—2015)对区域地球化学调查样品检出限的要求。对比张勤等<sup>[30]</sup>发布的地壳全元素探测样品分析方法检出限,除Co、Ge、Hf、La、Mn、Tl、Y和Yb等8个元素的检出限略高外,其余元素的检出限均小于该文献方法的检出限。

### 2.4.2 方法精密度和准确度

选取水系沉积物标准物质GBW07301a、土壤标

表4 国家一级标准物质工作曲线测定结果

Table 4 Analytical results of elements in standard curve

元素	GBW07305a		GBW07309		GBW07457	
	平均值(μg/g)	认定值(μg/g)	平均值(μg/g)	认定值(μg/g)	平均值(μg/g)	认定值(μg/g)
<sup>111</sup> Cd	0.252	0.26	0.95	0.9	0.539	0.52
<sup>140</sup> Ce	78.1	78	87.4	90	105	107
<sup>59</sup> Co	14.50	14.4	15.3	16	19.04	18.2
<sup>52</sup> Cr	83.7	85	68.7	70	91.3	94
<sup>163</sup> Dy	5.24	5.1	5.60	5.3	6.53	6.3
<sup>166</sup> Er	2.95	2.8	3.3	3	4.03	3.7
<sup>153</sup> Eu	1.36	1.33	1.22	1.3	1.414	1.38
<sup>69</sup> Ga	13.8	14	15.55	15.2	22.7	25
<sup>157</sup> Gd	5.48	5.5	6.20	5.9	6.57	6.6
<sup>72</sup> Ge	1.36	1.3	1.59	1.48	1.86	1.83
<sup>178</sup> Hf	9.40	9.7	10.15	9.7	6.23	6.4
<sup>165</sup> Ho	0.99	0.96	1.083	1.05	1.251	1.27
<sup>115</sup> In	0.06	0.056	0.0637	0.061	0.114	0.122
<sup>139</sup> La	39.1	40	42.5	44	48.1	50
<sup>175</sup> Lu	0.46	0.45	0.53	0.5	0.635	0.59
<sup>55</sup> Mn	628.1	620	1020	1010	1158	1120
<sup>93</sup> Nb	17.9	18	18.3	20	20.13	19.6
<sup>146</sup> Nd	34.3	34	34.1	36	41.6	43
<sup>141</sup> Pr	9.15	9.2	9.10	9.9	10.6	11
<sup>147</sup> Sm	6.38	6.3	6.19	6.6	7.40	7.4
<sup>118</sup> Sn	2.70	2.6	4.3	4	8.39	8.7
<sup>181</sup> Ta	1.26	1.3	1.36	1.38	1.82	1.8
<sup>159</sup> Tb	0.88	0.87	0.917	0.92	1.064	1.11
<sup>205</sup> Tl	0.47	0.49	1.21	1.28	1.31	1.2
<sup>169</sup> Tm	0.45	0.44	0.51	0.5	0.59	0.6
<sup>51</sup> V	101.9	97	103.3	99	129	124
<sup>89</sup> Y	26.3	27	28.2	29	31.5	34
<sup>172</sup> Yb	2.94	2.8	3.39	3.2	4.97	4.8

准物质GBW07408、岩石标准物质GBW07107分别进行12次平行测定,计算方法的精密度和准确度,结果见图2和图3。测定结果的相对标准偏差(RSD)在1.14%~9.84%之间,完全满足DZ/T 0011—2015规范中RSD小于10%的要求,尤其是元素Ce、Co、Hf、La、Mn、Tl和V的RSD小于5%;各

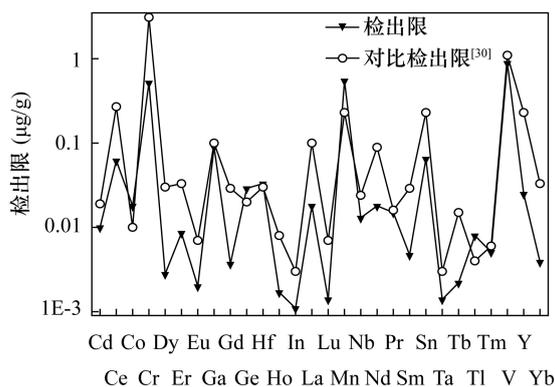


图1 方法检出限

Fig. 1 Detection limits of the method

### 3 结论

建立了采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸混合溶样体系溶解不同类型地质样品, ICP-MS同时测定稀土等28种金属元素的方法。通过采用双内标元素、选用国家一级标准物质制作标准曲线,很好地克服了基体效应,对于同量异位素和多原子离子干扰通过优化仪器条件、选定不受干扰的同位素等方法进行了有效校正,采用五酸溶样体系解决了四酸溶样体系中易挥发元素V、Cr、Cd、Ga和Sn以及难溶元素La和Ce测定结果偏低的问题。该方法的检出限水平理想,准确度和精密性均较好,适用于大批量地质样品中稀土、镓铬镉锰铌钽和铈等多种金属元素的同时测定。

今后将该方法应用于实际样品分析的同时,还需深入探究硫酸对易挥发元素和难溶元素的影响机理,以及硫酸用量对溶样效果的影响和硫酸加入时机的选择,进一步增加可同时测定元素的数量。

### 4 参考文献

[1] 程祎,李志伟,于亚辉,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铌、钽、锆、钪和16种稀土元素[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(7): 782-787.  
Cheng Y, Li Z W, Yu Y H, et al. ICP-MS determination of Nb, Ta, Zr, Hf and 16 rare earth elements in geological samples with high pressure closed digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 782-787.

[2] 郝冬梅,张翼明,许涛,等. ICP-MS法测定稀土铌钽矿中铍、铀、铈、钽、钪、钪、钪量[J]. 稀土, 2010, 31(5): 67-69.  
Hao D M, Zhang Y M, Xu T, 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, 31(5): 67-69.

[3] 兰明国,陆迁树,张先昌. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤中稀土元素的影响[J]. 冶金分析, 2018, 38(6): 31-38.  
Lan M G, Lu Q S, Zhang X C. Influence of sample dissolution method on determination of rare earth elements in rock and soil by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(6): 31-38.

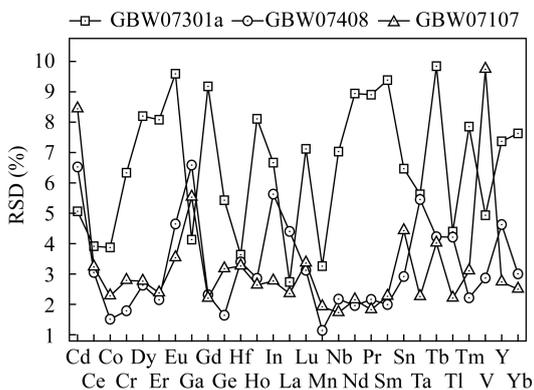


图2 方法精密性

Fig. 2 Precision tests of the method

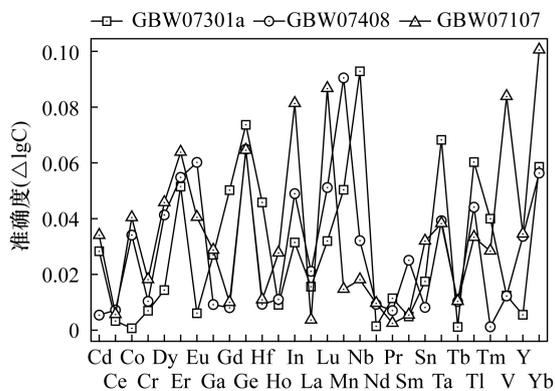


图3 方法准确度

Fig. 3 Accuracy tests of the method

元素的测定平均值与认定值基本相一致,二者的准确度( $\Delta \lg C$ )均不大于0.1,符合DZ/T 0011—2015规范中 $\Delta \lg C$ 值不高于0.11的要求,且除Er、Eu、Ge、In、Lu、Mn、Nb、Ta、Tl、V和Yb外的其他元素的 $\Delta \lg C$ 值均小于0.05,表明该方法结果稳定、准确。



- He H L, Li B, Han L R, et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion - ICPMS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(5): 8 - 12.
- [16] 于亚辉, 刘军, 李小辉, 等. 高压密闭消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的 50 种元素 [J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(7): 833 - 839.  
Yu Y Y, Liu J, Li X H, et al. High pressure sealed digestion - determination of 50 elements in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(7): 833 - 839.
- [17] 马亮帮, 张大勇, 腾格尔, 等. 高压密闭消解 - 电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)法测定煤中稀土元素 [J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 27 - 30.  
Ma L B, Zhang D Y, Borjigin T, et al. Determination of rare earth elements in coal by inductively coupled plasma - mass spectrometry with high - pressure closed digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 27 - 30.
- [18] 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 ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 39 - 45.
- [19] 李志伟, 高志军, 张明, 等. 碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定硫铁矿单矿物中的金、银及铂族元素 [J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(1): 102 - 104.  
Li Z W, Gao Z J, Zhang M, et al. Determination of gold, silver and platinum group elements in pyrite by alkali fusion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(1): 102 - 104.
- [20] 戴雪峰, 董利明, 蒋宗明. 电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)法测定地质样品中重稀土元素和钍、铀 [J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(4): 20 - 25.  
Dai X F, Dong L M, Jiang Z M. Determination of heavy rare earth element, Th and U in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(4): 20 - 25.
- [21] 刘晶晶, 杨威. 碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石中镓、铈、钨 [J]. 当代化工, 2016, 45(6): 1261 - 1263.
- Liu J J, Yang W. Determination of gallium, molybdenum and wolfram in gallium ores by inductively coupled plasma - mass spectrometry with alkali fusion [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(6): 1261 - 1263.
- [22] 刘代喜, 车平平, 吴祎, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中 16 个元素 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(7): 928 - 931.  
Liu D X, Che P P, Wu W, et al. Determination of 16 elements in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Natural Product Research and Development, 2013, 25(7): 928 - 931.
- [23] 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.
- [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] 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 microwave digestion [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(2): 235 - 240.
- [26] 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铅铋 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 59 - 67.  
Men Q N, Shen P, Gan L M, 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.

[27] Smirnova E V, Mysovskaya I N, Lozhkin V I, et al. Spectral interference from polyatomic barium ions in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2006, 73(6): 911-917.

[28] 王冠,李华玲,任静,等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素的氧化物干扰研究 [J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 561-567.

Wang G, Li H L, Ren J, et al. Characterization of oxide interference for the determination of rare earth elements

in geological samples by high resolution ICP-MS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4): 561-567.

[29] Siewers U. Inductively coupled plasma/mass spectrometry in geochemistry [J]. *Mikrochim Acta*, 1989, 3: 365-372.

[30] 张勤,白金峰,王焯,等. 地壳全元素配套分析方案及分析质量监控系统 [J]. *地学前缘*, 2012, 19(3): 35-42.

Zhang Q, Bai J F, Wang Y, et al. Analytical scheme and quality monitoring system for China Geochemical Baselines [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(3): 35-42.

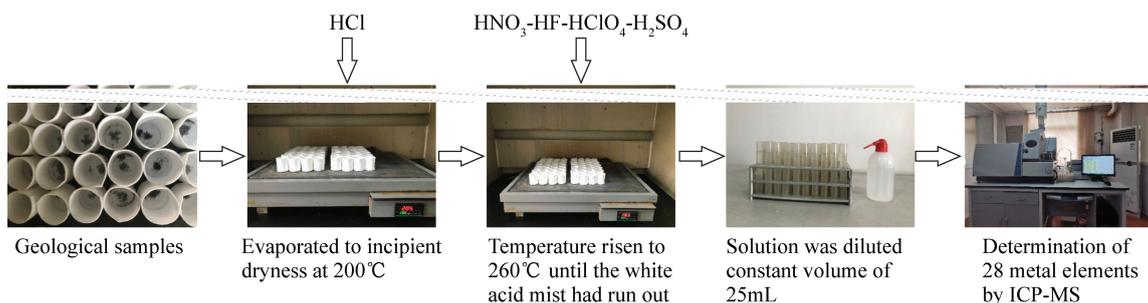
## Simultaneous Determination of 28 Elements including Rare Earth Elements by ICP-MS with Five-Acid Dissolution

GONG Cang, DING Yang, LU Hai-chuan, BU Dao-lu, WANG Li-hua, XIONG Tao, ZHANG Zhi-xiang

(Applied Geology Research Center of China Geological Survey, Chengdu 611732, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Different types of geological samples were open dissolved with HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 28 elements including rare earth elements were determined simultaneously and accurately by ICP-MS.
- (2) The problems of unstable determination results of volatile elements and incomplete dissolution of LREE in the dissolution of HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> were solved.
- (3) The standard curve was drawn by the solution prepared by the simultaneous dissolution of the certified reference material and the sample, which can effectively eliminate the matrix effect.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Three acids and four acids dissolution methods are the two main dissolution methods for determination of rare earth, cobalt, hafnium, indium, manganese, niobium, tantalum, thallium, chromium, cadmium, gallium, germanium, vanadium and tin in geological samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS). However, the composition of geological samples is complex, the content of rare earth and other metal elements is low, and the properties of each element are different, which makes the measurement results of volatile elements such as vanadium, chromium, cadmium, gallium and tin unstable, and rare earth elements such as lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium are not completely dissolved by three acids or four acids.

**OBJECTIVES:** To improve the four acids dissolution system for the determination of 28 elements including rare earth elements and rare metal elements.

**METHODS:** The method of HCl – HNO<sub>3</sub> – HF – HClO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was developed by addition of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the dissolution system of HCl – HNO<sub>3</sub> – HF – HClO<sub>4</sub>. A new analysis method has been developed for the certified reference material of stream sediment, soil and rock, and 28 elements including rare earth elements in samples were determined simultaneously by ICP – MS with 10ng/mL <sup>103</sup>Rh and <sup>185</sup>Re as the internal standard by on – line injections.

**RESULTS:** The accuracy of volatile elements such as vanadium, chromium, cadmium, gallium and tin was improved by 1.4% – 14.6%, and that of rare earth elements such as lanthanum and cerium was improved by 0.2% – 8.9%. The certified reference materials of stream sediment (GBW07301a), soil (GBW07408) and rock (GBW07107) were analyzed to test the method. The determined values were in good agreement with the certified values. The standard deviations (RSD) of the method were 1.14% – 9.84% and accuracy (ΔlgC) was not higher than 0.1.

**CONCLUSIONS:** This method is rapid, simple, and accurate and can meet the requirements for determining the content of rare earth, cobalt, hafnium, indium, manganese, niobium, tantalum and other metal elements in large quantities of geological samples.

**KEY WORDS:** geological samples; rare earth elements; metal elements; five acid dissolution system; inductively coupled plasma – mass spectrometry