

曾美云,何启生,邵鑫,等.全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和水系沉积物中稀土元素[J].岩矿测试,2023,42(3): 502–512. doi: 10.15898/j.ykcs.202204250088.

ZENG Meiyun, HE Qisheng, SHAO Xin, et al. Determination of Rare Earth Elements in Soil and Stream Sediment by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Automatic Graphite Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3): 502–512. doi: 10.15898/j.ykcs.202204250088.

全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和水系沉积物中稀土元素

曾美云, 何启生, 邵鑫, 杨小丽
(中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

摘要:稀土元素由于化学性质稳定,均一化程度高,常作为地球化学示踪剂,为揭示岩石、矿物成因、成岩成矿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,因此,建立快速、准确地测定地质样品中稀土元素含量的方法非常重要。地质样品因基体复杂,大部分的样品前处理需要酸溶,酸溶试剂用量大,溶样过程中产生的酸雾易对实验人员造成伤害,且批量样品前处理劳动强度大。基于此,本文建立了以全自动石墨消解仪消解样品,“加酸—消解—赶酸—定容—摇匀”全程用软件控制,以Rh和Re为内标,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤和水系沉积物中La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y等15个稀土元素的方法。通过12个土壤和水系沉积物国家一级标准物质对消解程序、消解混合酸及方法精密度、准确度和检出限进行研究。结果表明:按照优化后的消解程序消解土壤和水系沉积物,混合酸用量为4mL,稀土各元素测定值与标准值一致,相对误差(RE)绝对值在0~6.67%之间,ΔlgC绝对值在0~0.028之间,相对标准偏差(RSD)在0.97%~4.62%之间。全自动石墨消解因自动化操作,操作条件一致,温度均匀,精度更高,各元素的RSD值均小于电热板消解的元素RSD值。本方法精密度、准确度和检出限满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求,混合酸用量远低于常用的电热板消解法,相应的环境污染也减少;方法精密度优于常用的电热板消解法。前处理时只需要称样后将消解管置于石墨消解仪中,溶样全过程自动完成,自动化程度高,适用于批量样品的测试。

关键词:全自动石墨消解;消解程序;电感耦合等离子体质谱法;土壤;水系沉积物;稀土元素

要点:

- (1)优化后的消解程序共15步,运行用时为6~7h。
- (2)方法精密度优于电热板消解法,混合酸用量(4mL)低于电热板消解法。
- (3)样品前处理自动化分析的关键在于消解程序,程序设置时需考虑样品特点、消解时间、试剂消耗等多个方面。

中图分类号: O657.63; O614.33

文献标识码: B

稀土元素由于其地球化学行为相近,稳定性好,在自然界往往呈现“整体”迁移,其组成及配分模式受风化、剥蚀、搬运、再沉积及成岩作用的影响很小,但在特定环境下稀土元素会产生分异并记录在地质体中,是良好的反映地质作用过程的地球化学指示^[1-2]。

其中,稀土元素的含量、配分模式、铕元素(Eu)异常和铈元素(Ce)异常等特征在阐明黑色岩系物源属性、古沉积环境,指示氧化还原、古海洋条件等方面具有重要作用^[3],常作为地球化学示踪剂,为揭示岩石、矿物成因、成岩成矿的地球化学条件以及物质来源

收稿日期: 2022-04-18; 修回日期: 2022-11-15; 接受日期: 2023-01-18

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20221777)

作者简介: 曾美云,硕士,正高级工程师,研究方向为岩石矿物分析及标准化研究。E-mail: 40660588@qq.com。

和岩浆分异演化等提供重要信息^[4-5]。因此,建立快速、准确地测定地质样品中稀土元素含量的方法具有重要意义。

合适的前处理方法是稀土元素准确测量的关键^[6-7]。目前地质样品中稀土测定前处理方法主要有混合酸敞开消解法^[8]、封闭酸溶法^[9-10]、碱熔法^[11]、微波消解法^[12-14]、偏硼酸锂熔融法^[15-16]和全自动石墨消解法。混合酸敞开电热板法因设备简单易操作、流程短,是最常用的方法^[17]。有研究^[18]表明在混合酸消解中,改变混合酸体系,在盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸基础上引入硫酸,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敞开消解,镧和铈元素的准确度提高了0.2%~8.9%。但此法混合酸试剂用量大,一个样品混合酸用量高达25mL,且电热板温度不均匀,需要不停调换坩埚位置减少温度不均对结果的影响,消解过程中产生大量的酸雾,对环境污染大。封闭酸溶法和微波消解法因是密闭体系,具有用酸量较少、待测元素不易损失等优点,但需要多次反复消解或消解后再通过电热板赶酸,工序多,耗时过长,有的样品一次前处理耗时高达60h以上^[19]。碱熔法和偏硼酸锂熔融法能有效地分解复杂地质样品,但消解后的溶液盐度大,易产生基体干扰和堵塞仪器锥孔,不利于ICP-MS测定^[20]。有学者^[21]采用过氧化钠-碳酸钠熔融分解伴生重晶石的稀土矿样品,熔融物用三乙醇胺溶液提取,将沉淀过滤去除硅、铁、锰、铝等大量基体元素,沉淀经盐酸溶解后再用氨水进行二次沉淀,将稀土元素与伴生的高含量钡、锶、钙等元素分离,从而降低由钡的氧化物和氢氧化物对¹⁵³Eu等元素质量数的质谱干扰,通过两个稀土矿石标准物质验证,测定值与认定值的相对误差<10%,相对标准偏差为0.5%~4.6%。此法可通过沉淀将稀土元素与基体较好地分离,但该工序繁琐、流程长,不适用于大批量样品分析。

表1 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

Table 1 Operating parameters for ICP-MS measurements.

ICP-MS 工作参数	实验条件	ICP-MS 工作参数	实验条件
射频功率	1350W	扫描方式	跳峰
雾化器流速	0.85L/min	测量点/峰	3
冷却气流速	12L/min	重复测定次数	3
辅助气流速	1.2L/min	停留时间	10ms/点
采样深度	90步	扫描次数	40
采样锥/截取锥	1.0mm/0.7mm	测量时间	60s

随着分析方法和仪器的成熟,自动化分析是未来发展的方向,全自动石墨消解法因自动化程度高,只需把样品称量好,置于样品架上,“加酸—消解—赶酸—定容—摇匀”全过程自动完成,避免了酸雾对实验人员的伤害,能有效地避免手动操作出错情况的发生,提高样品处理的精度,且用酸量小,相应的环境污染也少,目前应用于食品^[22]、医药^[23]、水质^[24]和土壤^[25]等样品的分析,其中土壤样品的分析以重金属元素为主^[26-27],稀土元素报道较少。本文采用全自动石墨消解法处理土壤和水系沉积物,ICP-MS法测定La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y等15个稀土元素,对消解程序、混合酸的选择及用量、方法精密度、准确度和检出限进行了研究,建立了批量测定土壤和水系沉积物样品中稀土元素的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),仪器测量条件参照表1。

DTI-60型全自动石墨消解仪(湖北鼎泰精锐仪器有限公司);分析天平,感量0.0001g。

MicroPure型超纯水系统(美国ThermoFisher公司)。

1.2 主要试剂

单元素标准储备液:La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y浓度均为1000μg/mL(中国计量科学研究院)。

校准标准溶液:15种稀土元素的混合校准标准溶液,采用质量法逐级稀释单元素标准储备液配制得到,介质为3%的硝酸。

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、硫酸均为优级纯。铑和铼内标溶液浓度均为20ng/mL,介质为3%硝酸。

1.3 样品及处理方法

实际样品: 土壤(A190350001、A190350018)和水系沉积物(A221060001、A221060008)。

实验所用土壤和水系沉积物标准物质: GBW07402、GBW07446、GBW07448、GBW07454、GBW07456、GBW07457、GBW07304a、GBW07307a、GBW07308、GBW07312、GBW07359、GBW07361(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。

样品处理方法: 称取0.0500g(精确至0.1mg)样品于50mL聚四氟乙烯消解管中, 将消解管置入全自动石墨消解仪中, 运行消解程序。试剂空白与样品同时消解。

1.4 样品测定

按照ICP-MS操作规程启动仪器, 仪器点火后至少稳定30min。用仪器调试液进行仪器参数最佳化调试。各待测元素分析同位素和内标同位素同行业标准方法《区域地球化学样品分析方法 第32部分: 镨、铈等15个稀土元素量测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》(DZ/T 0279.32—2016), 确定分析方法参数, 参照仪器条件进行测定, 同时测定空白溶液。

2 结果

2.1 方法精密度

试验各选择3个土壤和水系沉积物国家一级标准物质GBW07448、GBW07454、GBW07456、GBW07308、GBW07359、GBW07312分别采用全自动石墨消解法和常用的电热板法^[17]消解12次后测定, 并计算结果的相对标准偏差(RSD), 方法精密度满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》第4部分: 区域地球化学调查样品化学成分分析》(DZ/T 0130.4—2006)的要求。本方法精密度及与电热板消解法精密度比较结果(表2)表明, 全自动石墨消解后稀土各元素的相对标准偏差(RSD)在0.97%~4.62%, 电热板消解后各元素的相对标准偏差(RSD)在2.11%~6.99%。全自动石墨消解因自动化操作, 操作条件一致, 石墨消解仪比电热板温度均匀, 没有手工操作误差, 精密度更高, 因此各元素的RSD值均小于电热板消解的元素RSD值, 精密度优于电热板消解法。

2.2 方法准确度

试验各选用2个土壤和水系沉积物国家一级标准物质GBW07402、GBW07446、GBW07304a、

GBW07361, 按照消解程序消解后测定, 计算稀土各元素的 $\Delta\lg C$ 和相对误差(RE)。表3结果表明, 各元素的测定值与认定值一致, $|\Delta\lg C|$ 在0~0.028之间, 显著低于0.05, 相对误差|RE|在0~6.67%之间, 显著小于12%, 满足DZ/T 0130.4—2006(第4部分: 区域地球化学调查样品化学成分分析)中 $\Delta\lg C$ 不高于0.05、RE不高于12%的要求。

2.3 方法检出限

方法检出限按照1.3节样品前处理的方法处理12份样品空白, 然后按照1.4节样品测定方法进行空白溶液中稀土元素的测定, 以3倍空白标准偏差(3s)计算得到方法检出限, 方法检出限满足《地质矿产实验室测试质量管理规范 第4部分: 区域地球化学调查样品化学成分分析》(DZ/T 0130.4—2006)的要求。从方法检出限结果(表4)可以看出, 经全自动石墨消解仪处理, 大部分元素检出限均低于行业标准方法DZ/T 0279.32—2016(第32部分: 镨、铈等15个稀土元素量测定)的检出限。

3 讨论

3.1 消解程序的优化

消解程序优化目标是在确保样品消解完全的前提下, 尽量缩短消解时间, 减少消解所用的试剂。称取样品于聚四氟乙烯消解管, 将消解管置入全自动石墨消解仪中, 设置消解程序, 经过多次试验优化后, 最终确定的消解程序见表5, 整个程序共15步。步骤1: 加入混合酸试剂硝酸, 氢氟酸, 高氯酸, 硫酸。然后混匀试剂, 让试剂与样品充分接触。升温, 待温度升至200℃后保持60min, 此时罐内样品被混合酸有效分解, 开始产生白色“酸雾”通过排风排出。步骤4, 摆晃消解罐, 使沾附在消解管壁上的混合酸振动下来; 然后升温至210℃后保持60min, 会发现有少量白烟从消解管内冒出, 接着运行步骤6, 摆晃消解罐, 然后升温至230℃后保持60min, 每1h振动消解罐1次, 待消解罐内白烟冒尽后提取。为尽量减少氯化物质谱干扰, 提取液采用反王水溶液^[28]。为减少消解时间及消耗试剂量, 在程序优化过程中, 设置成每1小时振动0.5min, 充分利用沾附在消解管壁上的混合酸。稀土的消解混合酸中有硫酸, 硫酸分解温度高, 时间长, 增加振动次数, 可加速硫酸的分解, 进而缩短消解时间, 消解程序经多次试验最终确定整个消解程序共15步, 运行用时为6~7h。

3.2 混合酸用量的选择

敞开酸溶体系应用较多的是常规四酸(盐酸-硝

表2 不同方法精密度结果比较

Table 2 Comparison of precision results of REEs in reference materials for different methods.

元素	GBW07448(n=12)					GBW07454(n=12)				
	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	消解仪		电热板		认定值 ($\mu\text{g/g}$)	消解仪		电热板	
		平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)		平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)
La	30±1	30.8	2.45	31.2	4.49	35±1	36.0	1.74	36.5	2.74
Ce	57±2	56.0	2.21	57.0	4.82	71±3	71.0	1.90	73.0	2.80
Pr	6.9±0.3	6.6	2.27	6.70	4.18	8.0±0.5	7.90	1.83	8.15	2.27
Nd	25±1	25.5	2.44	25.8	4.55	31±1	31.8	2.37	30.9	3.49
Sm	4.7±0.2	4.77	2.63	4.84	3.83	5.8±0.3	5.98	2.97	5.66	4.09
Eu	1.00±0.05	1.00	1.14	1.01	2.44	1.20±0.06	1.19	1.52	1.23	4.03
Gd	4.2±0.2	4.17	2.56	4.29	3.83	5.3±0.3	5.34	2.38	5.52	4.65
Tb	0.69±0.03	0.66	2.99	0.67	3.20	0.86±0.06	0.84	2.60	0.86	3.52
Dy	3.8±0.2	3.80	2.89	3.88	4.27	5.0±0.4	5.00	1.90	5.00	2.99
Ho	0.77±0.04	0.76	3.76	0.77	5.03	1.02±0.08	0.99	1.58	1.00	2.51
Er	2.2±0.2	2.15	3.90	2.11	5.13	2.8±0.3	2.66	1.69	2.68	2.31
Tm	0.35±0.03	0.34	3.98	0.34	4.52	0.46±0.04	0.47	1.99	0.44	4.68
Yb	2.2±0.2	2.15	4.27	2.14	5.96	3.3±0.3	3.20	2.21	3.16	4.67
Lu	0.35±0.02	0.34	3.61	0.36	6.97	0.45±0.04	0.47	1.79	0.43	5.28
Y	21±1	20.2	3.79	20.5	5.95	27±2	25.9	1.35	25.8	3.63
元素	GBW07456(n=12)					GBW07308(n=12)				
	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	消解仪		电热板		认定值 ($\mu\text{g/g}$)	消解仪		电热板	
		平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)		平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)
La	43±1	44.1	1.39	45.1	3.44	30±4	28.8	1.51	28.9	3.01
Ce	82±4	82.4	1.68	83.9	3.71	54±5	53.0	0.97	52.0	2.60
Pr	9.8±0.8	9.51	1.29	9.75	3.52	5.8±0.7	5.66	1.43	5.66	3.28
Nd	44±2	45.4	1.58	46.1	3.75	21±2	20.6	1.54	20.6	3.16
Sm	6.9±0.3	7.12	2.00	7.17	3.22	3.8±0.3	3.70	1.57	3.70	3.41
Eu	1.50±0.05	1.50	1.98	1.51	2.24	0.56±0.07	0.54	1.36	0.57	3.91
Gd	6.2±0.3	6.25	1.47	6.36	3.50	3.5±0.6	3.39	1.51	3.65	3.37
Tb	1.00±0.04	0.99	1.95	1.00	2.11	0.54±0.10	0.52	1.20	0.55	4.65
Dy	5.7±0.2	5.71	1.75	5.74	2.98	2.6±0.5	2.72	1.33	2.69	3.56
Ho	1.13±0.07	1.13	1.68	1.12	3.23	0.7±0.02	0.86	1.54	0.94	2.63
Er	3.2±0.2	3.13	1.55	3.07	2.95	1.8±0.3	1.72	2.37	1.78	3.63
Tm	0.51±0.03	0.49	2.17	0.49	5.48	0.33±0.06	0.32	2.25	0.34	4.00
Yb	5.8±0.5	5.66	2.05	5.61	3.48	2.1±0.3	2.04	2.53	2.03	3.79
Lu	0.50±0.02	0.48	2.15	0.49	3.04	0.38±0.07	0.37	1.46	0.37	3.11
Y	31±2	29.5	1.51	29.6	2.68	18±2	17.2	2.20	18.7	4.31
元素	GBW07359(n=12)					GBW07312(n=12)				
	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	消解仪		电热板		认定值 ($\mu\text{g/g}$)	消解仪		电热板	
		平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)		平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)
La	13.9±1.0	13.6	4.09	13.8	5.74	32.7±1.4	30.9	1.38	32.5	4.67
Ce	24±2	22.8	3.95	23.2	4.16	61±4	61.5	0.98	59.0	4.91
Pr	2.9±0.3	2.79	3.66	2.79	4.94	6.9±1.1	6.58	1.20	6.83	4.32
Nd	9.8±0.4	9.49	3.68	9.98	4.72	26±3	26.9	1.08	25.3	4.53
Sm	1.9±0.1	1.82	3.23	1.88	4.40	5±0.4	4.79	1.04	5.08	3.49
Eu	0.62±0.03	0.61	2.47	0.62	3.73	0.61±0.03	0.58	2.39	0.61	2.64
Gd	1.7±0.1	1.63	2.23	1.71	4.28	4.4±0.4	4.19	1.54	4.60	4.99
Tb	0.29±0.02	0.28	1.73	0.28	4.10	0.82±0.06	0.84	1.88	0.80	5.17
Dy	1.7±0.1	1.67	3.22	1.67	4.40	4.8±0.2	4.59	2.85	5.04	5.06
Ho	0.33±0.02	0.33	3.06	0.33	6.99	0.94±0.07	0.97	3.42	0.99	6.08
Er	0.93±0.09	0.89	3.77	0.89	5.21	3.1±0.3	2.98	1.72	3.06	5.91
Tm	0.16±0.02	0.153	3.69	0.165	6.98	0.53±0.06	0.55	1.91	0.55	5.68
Yb	1.0±0.1	1.02	3.40	1.01	5.78	3.7±0.4	3.84	2.00	3.81	5.55
Lu	0.16±0.02	0.155	4.62	0.166	6.05	0.58±0.06	0.59	2.16	0.56	5.82
Y	9.7±0.7	9.64	3.04	10.14	4.82	29±3	27.7	1.88	27.9	5.89

表3 方法准确度结果

Table 3 Accuracy results of REEs in reference materials by ICP-MS.

元素	GBW07402				GBW07446			
	认定值(μg/g)	测定值(μg/g)	ΔlgC	RE(%)	认定值(μg/g)	测定值(μg/g)	ΔlgC	RE(%)
La	164±11	173	0.023	5.49	14±0.3	13.9	-0.003	-0.71
Ce	402±16	421	0.020	4.73	25±2	24.8	-0.003	-0.80
Pr	57±6	59.3	0.017	4.04	3.2±0.2	3.15	-0.007	-1.56
Nd	210±14	220	0.020	4.76	12.4±0.4	12.4	0.000	0.00
Sm	18±2	18.4	0.010	2.22	2.4±0.1	2.44	0.007	1.67
Eu	3.0±0.2	3.10	0.014	3.33	0.66±0.05	0.67	0.007	1.52
Gd	7.8±0.6	8.00	0.011	2.56	2.2±0.1	2.17	-0.006	-1.36
Tb	0.97±0.26	0.98	0.004	1.03	0.37±0.03	0.36	-0.012	-2.70
Dy	4.4±0.3	4.61	0.020	4.77	2.3±0.2	2.29	-0.002	-0.43
Ho	0.93±0.12	0.90	-0.014	-3.23	0.46±0.04	0.46	0.000	0.00
Er	2.1±0.4	2.16	0.012	2.86	1.3±0.1	1.31	0.003	0.77
Tm	0.42±0.11	0.41	-0.010	-2.38	0.23±0.02	0.22	-0.019	-4.35
Yb	2.0±0.2	2.10	0.021	5.00	1.5±0.1	1.48	-0.006	-1.33
Lu	0.32±0.05	0.31	-0.014	-3.13	0.24±0.02	0.23	-0.018	-4.17
Y	22±2	21.4	-0.012	-2.73	12.7±0.8	12.3	-0.014	-3.15
元素	GBW07304a				GBW07361			
	认定值(μg/g)	测定值(μg/g)	ΔlgC	RE(%)	认定值(μg/g)	测定值(μg/g)	ΔlgC	RE(%)
La	44±1	45.6	0.016	3.64	11.8±0.6	12.0	0.007	1.69
Ce	90±3	91.3	0.006	1.44	32±2	31.6	-0.005	-1.25
Pr	9.9±0.2	9.90	0.000	0.00	2.5±0.4	2.51	0.002	0.40
Nd	36±2	36.9	0.011	2.50	8.9±1.0	8.92	0.001	0.22
Sm	6.6±0.2	6.79	0.012	2.88	1.6±0.1	1.62	0.005	1.25
Eu	1.30±0.03	1.33	0.010	2.31	0.54±0.05	0.57	0.023	5.56
Gd	5.9±0.2	6.16	0.019	4.41	1.4±0.1	1.46	0.018	4.29
Tb	0.92±0.04	0.95	0.014	3.26	0.22±0.02	0.22	0.00	0.00
Dy	5.3±0.4	5.60	0.024	5.66	1.3±0.1	1.29	-0.003	-0.77
Ho	1.05±0.06	1.12	0.028	6.67	0.26±0.03	0.25	-0.017	-3.85
Er	3.0±0.3	3.08	0.011	2.67	0.8±0.1	0.76	-0.022	-5.00
Tm	0.50±0.03	0.49	-0.009	-2.00	0.13±0.02	0.125	-0.017	-3.85
Yb	3.2±0.3	3.20	0.000	0.00	0.83±0.04	0.81	-0.011	-2.41
Lu	0.50±0.03	0.47	-0.027	-6.00	0.14±0.03	0.135	-0.016	-3.57
Y	29±2	29.2	0.003	0.69	7.0±0.6	6.61	-0.025	-5.57

表4 方法检出限

Table 4 Detection limits of the method.

元素	本方法检出限 (μg/g)	标准方法检出限 (μg/g)	元素	本方法检出限 (μg/g)	标准方法检出限 (μg/g)
Y	0.04	0.03	Tb	0.02	0.03
La	0.05	0.05	Dy	0.01	0.02
Ce	0.06	0.05	Ho	0.02	0.03
Pr	0.009	0.01	Er	0.01	0.01
Nd	0.04	0.05	Tm	0.01	0.03
Sm	0.01	0.02	Yb	0.01	0.01
Eu	0.01	0.01	Lu	0.02	0.02
Gd	0.02	0.05			

酸-氢氟酸-高氯酸)溶样,但此混合酸体系易形成稀土氟化物沉淀,对稀土含量高的样品,测试结果易偏低,尤其是对镧铈镨钕钆镝和钇尤为明显^[29]。硫酸

的高沸点可以破坏稀土氟化物,有研究^[30]表明在常规四酸体系中加入硫酸后的五酸体系(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸)消解样品,能获得较好的稀土测

表5 全自动石墨消解仪消解程序

Table 5 Resolution program of automatic graphite digestion instrument.

步骤序号	消解程序	具体条件	步骤序号	消解程序	具体条件
1	加入试剂	2mL 氢氟酸, 1mL 硝酸, 0.5mL 高氯酸, 0.5mL 硫酸	9	加热	230℃, 60min
2	混匀	1min	10	混匀	0.5min
3	加热	200℃, 60min	11	加热	230℃, 30min
4	混匀	0.5min	12	加入试剂	20% 反王水约 10mL
5	加热	210℃, 60min	13	加热	180℃, 7min
6	混匀	0.5min	14	冷却	10 min
7	加热	230℃, 60min	15	定容	水定容至 50mL
8	混匀	0.5min			

定结果,本文在五酸体系基础上,进一步优化为硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸混合酸体系。试验各选择1个土壤和水系沉积物标准物质GBW07457和GBW07307a,分别加入不同混合酸量,按照消解程序消解后测定计算相对误差(RE),结果见表6,相对误差RE的计算方法和允许误差限参考DZ/T 0130.4—2006(第4部分:区域地球化学调查样品化学成分分析)。混合酸用量3.5mL时,大部分元素测定误差在允许限范围内;混合酸用量在4mL时,各元素测定相对误差较小,且都在允许误差限12%之内;再增加混合酸用量,相对误差变化不大。为尽量减少试剂消耗,综合考虑,最终消解程序选择4mL混合酸用量。全自动石墨消解方法酸用量明显低于常用的混合酸电热板消解法^[17]酸用量(8mL)。可能是因为消解管比较长,酸雾到达消解管上端,冷凝回流,同时将管壁上沾附

的样品消解,酸雾再次利用;同时消解程序中,设置成每1h振动混匀1次,有利于充分利用粘附在管壁上的混合酸。

3.3 实际样品测定

各选择2个土壤和水系沉积物样品进行全自动石墨消解后测定,并与行业标准方法DZ/T 0279.32—2016(第32部分:镧、铈等15个稀土元素量测定封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法)测定结果比较,计算相对偏差。表7结果表明,各元素测试结果的相对偏差的绝对值在0~9.41%之间,满足DZ/T 0130.4—2006(第4部分:区域地球化学调查样品化学成分分析)的要求,表明2个方法结果吻合良好。

4 结论

应用全自动石墨消解,ICP-MS法测定土壤和水

表6 不同混合酸用量时稀土元素测定结果

Table 6 Comparative data of REEs in reference materials with different amounts of mixed acid by ICP-MS.

元素	GBW0745 测定的相对误差(%)				GBW07307a 测定的相对误差(%)			
	3mL	3.5mL	4mL	5mL	3mL	3.5mL	4mL	5mL
La	-12.56	11.00	4.60	2.78	-15.22	-7.07	5.19	0.67
Ce	-15.63	10.15	3.74	3.08	-10.00	-8.08	5.37	2.96
Pr	-14.67	8.45	0.91	-3.00	-16.82	-12.60	3.28	2.93
Nd	-15.83	8.33	2.33	-0.42	-18.63	-12.69	5.43	2.38
Sm	-13.44	10.00	2.30	-0.25	-18.00	-12.62	4.62	1.84
Eu	-14.26	6.52	2.90	1.22	-14.00	-17.20	2.15	1.79
Gd	-12.45	10.00	3.03	3.71	21.11	-20.00	5.29	0.86
Tb	-13.85	-16.64	0.00	-2.86	-20.00	-13.25	1.92	-1.85
Dy	-10.63	9.85	2.22	-0.81	-24.74	-5.29	2.41	6.54
Ho	-9.62	7.90	1.57	1.30	-7.50	-10.29	1.69	-1.11
Er	-11.15	-7.73	-1.08	-3.75	21.11	-8.04	-1.76	-1.11
Tm	-22.56	-10.00	-3.33	-4.88	-17.50	-4.19	-3.70	-6.06
Yb	-22.63	-15.74	-0.83	-5.36	21.11	-6.67	1.76	-2.86
Lu	-19.76	-9.76	-5.08	-4.76	-20.53	-9.87	-3.70	-5.26
Y	-12.60	-16.05	-2.35	-3.81	-17.86	-8.50	-2.50	-7.22

表7 土壤和水系沉积物样品测试结果

Table 7 Determination results of REEs in soil and stream sediment samples for different methods.

元素	A190350001			A190350018		
	标准方法(μg/g)	全自动石墨消解(μg/g)	相对偏差(%)	标准方法(μg/g)	全自动石墨消解(μg/g)	相对偏差(%)
La	37.9	36.1	-4.86	16.2	17.8	9.41
Ce	68.8	69.5	1.01	27.2	29.7	8.79
Pr	7.36	6.85	-7.18	3.90	3.64	-6.90
Nd	26.8	27.5	2.58	17.1	18.2	6.23
Sm	4.46	4.20	-6.00	4.45	4.14	-7.22
Eu	1.26	1.15	-9.13	1.59	1.51	-5.16
Gd	3.84	3.94	2.57	4.28	4.67	8.72
Tb	0.53	0.57	7.27	0.72	0.79	9.27
Dy	2.40	2.33	-2.96	4.15	3.97	-4.43
Ho	0.46	0.43	-6.74	0.75	0.73	-2.70
Er	1.18	1.23	4.15	1.84	1.89	2.68
Tm	0.18	0.18	0.00	0.26	0.25	-3.92
Yb	1.15	1.11	-3.54	1.63	1.57	-3.75
Lu	0.17	0.16	-6.06	0.21	0.21	0.00
Y	10.9	11.5	5.36	16.8	17.6	4.65

元素	A221060001			A221060008		
	标准方法(μg/g)	全自动石墨消解(μg/g)	相对偏差(%)	标准方法(μg/g)	全自动石墨消解(μg/g)	相对偏差(%)
La	44.2	45.3	2.46	34.8	33.7	-3.21
Ce	84.6	86.5	2.22	66.1	63.2	-4.49
Pr	8.93	9.18	2.76	7.16	6.97	-2.69
Nd	28.5	29.3	2.77	23.3	22.6	-3.05
Sm	5.08	5.07	-0.20	4.40	4.26	-3.23
Eu	0.84	0.80	-4.88	0.70	0.70	0.00
Gd	4.22	4.16	-1.43	3.62	3.63	0.28
Tb	0.62	0.62	0.00	0.59	0.61	3.33
Dy	3.42	3.30	-3.57	3.69	3.93	6.30
Ho	0.66	0.64	-3.08	0.76	0.82	7.59
Er	1.79	1.69	-5.75	1.96	2.13	8.31
Tm	0.28	0.26	-7.41	0.36	0.39	8.00
Yb	1.87	1.75	-6.63	2.42	2.60	7.17
Lu	0.26	0.24	-8.00	0.28	0.30	6.90
Y	18.2	16.8	-8.00	19.6	21.2	7.84

系沉积物中的稀土元素,样品前处理按照实验优化确定的消解程序消解,消解程序共15步,用时约6~7h,全程用软件控制,各元素测定值与标准值一致,方法准确可靠。该方法样品消解采用硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸混合酸体系,用量为4mL,低于常用的电热板消解法;稀土大部分元素检出限低于标准方法检出限,对于含量接近标准方法检出限的低含量样品测定结果更可靠。方法精密度、准确度和检出限等指标满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.4—2006)的要求。

全自动石墨消解法用酸量少,节约资源,相应的环境污染也少。自动化程度高,可最大程度地保障实验人员的安全。一次可同时消解60个样品,提高了工作效率,可满足大批量样品的处理需求。前处理自动化分析的关键在于消解程序,对于消解程序可进一步开展优化研究。使用全自动石墨消解仪消解其他样品时,根据样品类型不同,消解过程中现象不同,设置消解程序时,程序升温的时间和保持时间均会不同,对于难分解的样品可通过增加振动次数,使消解试剂与样品充分接触,有利用样品消解完全。

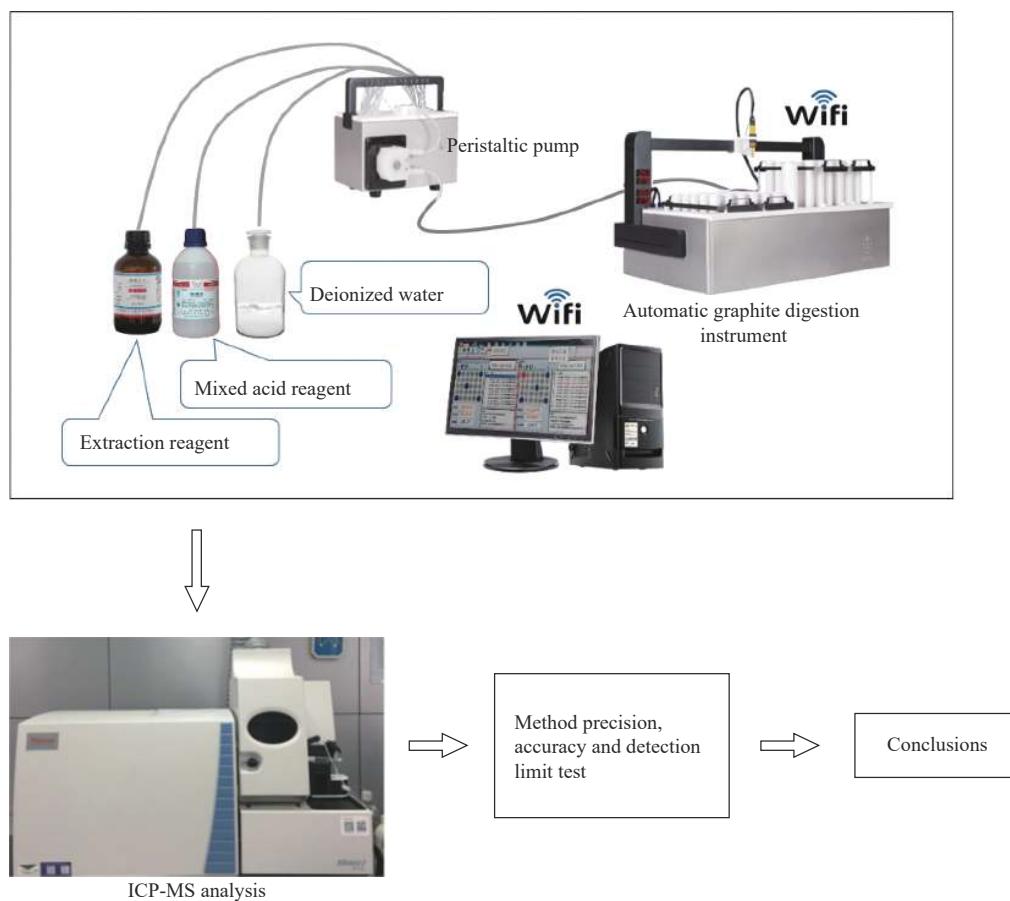
Determination of Rare Earth Elements in Soil and Stream Sediment by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Automatic Graphite Digestion

ZENG Meiyun, HE Qisheng, SHAO Xin, YANG Xiaoli

(Wuhan Center, China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The digestion procedure optimized from soil and stream sediment samples consists of 15 steps, and the running time is 6h to 7h. The whole pretreatment process is controlled by software and completed automatically.
- (2) The precision of this method is better than the electric plate digestion method. The amount of mixed acid used in the method is 4mL, which is much lower than that in the electric plate digestion method.
- (3) The key for the automatic analysis of sample pretreatment lies in the digestion procedure, where sample characteristics, digestion time, reagent consumption and other aspects should be considered when setting the program.



ABSTRACT

BACKGROUND: Rare earth elements were used as geochemical tracers usually to provide important information for revealing the genesis of rocks and minerals, geochemical conditions of diagenesis and mineralization, material

sources and magmatic differentiation and evolution, due to their stable chemical properties and high degree of uniformity. Therefore, it was very important to develop a method for rapidly and accurately determining the contents of rare earth elements in geological samples. In addition, due to the complex matrix of geological samples, most samples needed to be acid-dissolved in pre-treatment, and the amount of acid-dissolved reagents was large. The acid mist generated in the process of sample dissolution was harmful to the experimental personnel and the labor intensity of batch sample pretreatment was high.

OBJECTIVES: To establish a rapid and accurate method for batch determination of rare earth elements in geological samples.

METHODS: A method was developed to measure 15 rare earth elements such as La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y in soil and stream sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry with Rh and Re as the internal standard, in which the pre-treatment process of “acid addition—digestion—acid removal—constant volume—shaking” was controlled by software and completed with an automatic graphite digestion instrument. The digestion procedure, the effects of digestion mixed acid, precision, accuracy, and detection limit of the method were studied by soil and stream sediment reference materials including GBW07402, GBW07446, GBW07448, GBW07454, GBW07456, GBW07457, GBW07304a, GBW07307a, GBW07308, GBW07312, GBW07359 and GBW07361.

RESULTS: The results showed that the amount of mixed acids was 4mL consumed by soil and stream sediment digestion according to optimized digestion procedure. The absolute values of relative error and $\Delta \lg C$ of rare earth elements were 0-6.67% and 0-0.028, respectively. Therefore, the measured values were consistent with certified values. The relative standard deviation (RSD) of rare earth elements was 0.97%-4.62%, which is lower than the RSD of the electric plate digestion method.

CONCLUSIONS: The precision, accuracy and detection limit of the method meet the requirements of the specification of testing quality management for geological laboratories-part 4 “Analysis methods for regional geochemical sample”. The precision of the method is better than electric plate digestion method. The amount of mixed acid used in the method is 4mL, which is much lower than that in the electric plate digestion method, the corresponding environmental pollution is also reduced. The detection limit of most rare earth elements in the method is lower than that in the standard method. The pre-processing of the automatic digestion method only requires the experimental personnel to weigh the sample and place it in the digestion tube in the automatic graphite digestion instrument and the whole process of dissolution is then automated. The automation degree is high, which guarantees the safety of experimental personnel to the greatest extent and can be applied to the testing of batch samples.

KEY WORDS: automatic graphite digestion; digestion procedure; inductively coupled plasma-mass spectrometry; soil; stream sediment; rare earth elements

参考文献

- [1] 代涛,高天明,文博杰.元素视角下的中国稀土供需格局及平衡利用策略[J].[中国科学院院刊](#),2022,37(11):1586-1594.
Dai T, Gao T M, Wen B J. China's rare earth supply and demand pattern and balanced utilization strategy from perspective of elements[J]. [Bulletin of Chinese Academy of Sciences](#), 2022, 37(11): 1586-1594.
- [2] 何伟,吴亮,魏向成,等.宁东煤田中侏罗统延安组稀有稀散稀土元素地球化学特征及其对沉积环境的指示意义[J].[岩矿测试](#),2022,41(6):962-977.
He W, Wu L, Wei X C, et al. Geochemical characteristics of three kinds of rare elements in middle

- Jurassic Yan'an Formation of Ningdong coalfield and their indicative significance to sedimentary environment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 962–977.
- [3] 朱文博,张训华,曲中党,等.赣东—浙西下寒武统荷塘组稀土元素特征及其地质意义[J].海洋地质与第四纪地质,2021,41(2):88–99.
Zhu W B, Zhang X H, Qu Z D, et al. REE composition and its geological implications of the Hetang Formation mudstones in the East Jiangxi and West Zhejiang, China[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2021, 41(2): 88–99.
- [4] 李瑞,王建荣,凌恳,等.粤东丰顺—揭西地区离子吸附型重稀土矿床内生成矿条件探讨[J].华南地质,2021,37(2):177–192.
Li R, Wang J R, Ling K, et al. Discussion on ore-forming conditions of ion-adsorption-type heavy rare earth deposits in the Fengshun—Jiexi area of eastern Guangdong Province[J]. South China Geology, 2021, 37(2): 177–192.
- [5] Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact[J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10: 1285–1303.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 王斌,郑少锋,李伟才,等.高基体样品进样系统-电感耦合等离子体质谱法测定进口铜精矿中稀土元素的含量[J].光谱学与光谱分析,2022,42(6):1822–1826.
Wang B, Zheng S F, Li W C, et al. Determination of rare earth elements in imported copper concentrate by inductively coupled plasma mass spectrometry with high matrix injection system[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(6): 1822–1826.
- [9] 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.
- [10] Satyanarayanan M, Balaram 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.
- [11] 周凯红,张立锋,李佳.电感耦合等离子体质谱法测定白云鄂博矿石中15种稀土元素总量及其分量[J].冶金分析,2022,42(8):87–95.
Zhou K H, Zhang L F, Li J. Determination of total amount of fifteen rare earth elements and its component in Bayan Obo ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(8): 87–95.
- [12] 王贵超,刘荣丽,王志坚,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定深海沉积物中稀土总量[J].理化检验(化学分册),2021,57(7):627–632.
Wang G C, Liu R L, Wang Z J, et al. Determination of total content of rare earths in deep-sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry after microwave digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(7): 627–632.
- [13] 张宏丽,高小飞,姚明星,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定赤泥中稀土总量及分量[J].稀土,2019,40(3):96–101.
Zhang H L, Gao X F, Yao M X, et al. Microwave dissolving-inductively coupled plasma mass spectrometric determination of total and individual ree in red mud[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(3): 96–101.
- [14] Naga B K, Deb S B, Saxena M K, et al. Quantification of trace level rare earth elements in al matrices by ICP-MS[J]. *Radiochim Acta*, 2019, 107(3): 215–220.
- [15] 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 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.
- [16] 杨惠玲,杜天军,王书勤,等.电感耦合等离子体质谱法测定金属矿中稀土和稀散元素[J].冶金分析,2022,42(5):8–14.
Yang H L, Du T J, Wang S Q, et al. Determination of rare earth and scattered elements in metallic ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(5): 8–14.
- [17] 《岩石矿物分析》编委会.岩石矿物分析:第3分册[M].北京:地质出版社,2011: 476.
The editorial committee of <Rock and Mineral Analysis>

- Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 476.
- [18] 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 C, Ding Y, Lu H C, 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.
- [19] 辛文彩, 朱志刚, 宋晓云, 等. 应用电感耦合等离子体质谱测定深海富稀土沉积物中稀土元素方法研究[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(9): 92–96.
- Xin W C, Zhu Z G, Song X Y, et al. On pretreatment method for the determination of rare earth elements in deep sea REE-rich sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(9): 92–96.
- [20] 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 coupled with alkali fusion[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 39–45.
- [21] 董学林, 何海洋, 储溱, 等. 碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 620–630.
- Dong X L, He H Y, Chu Q, et al. Determination of rare earth elements in barite-associated rare earth ores by alkaline precipitation separation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 620–630.
- [22] 张庆, 李诚至, 林钰涓, 等. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定水稻粮食作物中8种元素的微量残留[J]. 理化检验(化学分册), 2022, 58(6): 677–681.
- Zhang Q, Li C Z, Lin Y J, et al. Determination of trace residues of 8 elements in rice grain crop by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic graphite digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(6): 677–681.
- [23] 王昆. 自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定左氧氟沙星胶囊中7种金属元素[J]. 化学分析计量, 2020, 29(2): 67–70.
- Wang K. Simultaneous determination of 7 metal elements in levofloxacin capsules by automatic graphite digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(2): 67–70.
- [24] 罗琼, 胡建民, 李芳, 等. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定灌溉水中20种元素[J]. 分析科学学报, 2021, 37(2): 259–263.
- Luo Q, Hu J M, Li F, et al. Determination of 20 elements in irrigation water by automatic graphite digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2021, 37(2): 259–263.
- [25] 刘静波, 张更宇. 全自动消解电感耦合等离子体质谱仪测定环境土壤中铍钡铊银[J]. 分析试验室, 2018, 37(2): 207–211.
- Liu J B, Zhang G Y. Determination of Be, Ba, Tl and Ag in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic digestion instrument[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(2): 207–211.
- [26] 王东, 胡珊. 全自动石墨消解电感耦合等离子质谱法测定土壤中的重金属[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(4): 27–28, 37.
- Wang D, Hu S. Determination of heavy metals in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic graphite digestion[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(4): 27–28, 37.
- [27] 曾美云, 何启生, 邵鑫. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中22种微量元素[J]. 华南地质, 2022, 38(2): 350–357.
- Zeng M Y, He Q S, Shao X. Determination of 22 trace elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic graphite digestion[J]. South China Geology, 2022, 38(2): 350–357.
- [28] 陆建华, 顾志权, 钱卫飞, 等. 反王水消解法测定土壤中重金属的方法研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(1): 70–73.
- Lu J H, Gu Z Q, Qian W F, et al. Determination of heavy metals in soils by digestion of reverse aqua regia[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2007, 26(1): 70–73.
- [29] 吴石头, 王亚平, 孙德忠, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 12–19.
- Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 12–19.
- [30] 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.