

文章编号: 0254-5357(1999)03-0189-04

微波密闭消解—等离子体质谱法测定 岩石样品中的稀土元素

马英军, 刘丛强, 漆亮, 黄荣贵, 彭建华

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 建立了用微波密闭 HF+HNO₃ 消解样品, 等离子体质谱测定岩石样品中 15 个稀土元素的分析方法。用该方法对国内外岩石标准样品进行测定, 结果表明稀土元素的测定值与标准值之间的相对偏差小于 5%, 检出限为 $(0.1 \sim 0.9) \times 10^{-9}$, 多次测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=5$) 在 1.3%~5.2%。各类实际岩石样品中稀土元素的分析结果均与地质规律相符, 进一步证明了方法的可靠性。

关键词: 稀土元素; 电感耦合等离子体质谱; 微波密闭消解; 岩石

中图分类号: O652.4; O657.53; O614.33

文献标识码: B

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、精确、谱线相对简单、动态线性范围广、可同时进行多元素快速分析等优点, 已成为目前分析稀土元素最常用的方法^[1~4]。

在 ICP-MS 分析中, 样品的合理制备是多元素同时、快速、准确测定的重要前提条件。传统的敞口式样品消解技术存在繁琐费时(5~8 h)、劳动强度大、试剂消耗量大、易挥发元素的丢失以及对健康不利等缺点, 碱熔法的空白往往过高^[4]。普通的 Teflon 密封溶样器法虽然可以有效的防止易挥发性元素的丢失, 但是仍然存在消解时间过长(5~10 d)^[5,6]、操作繁琐的缺点。

近年来迅速发展起来的微波密闭消解技术, 不仅可以减少样品的污染和易挥发性元素的损失, 而且样品分解迅速彻底, 操作过程简便容易, 使样品前处理效率大大提高^[7,8]。

本工作以美国 CEM 公司 MDS-2000 型专用微波炉作为试样制备系统, 在超净实验条件下, 建立了一种准确测定岩石样品中稀土元素的 ICP-MS 方法。用所拟方法测定不同岩石标样, 结果与标准值相符, 证明方法操作简单、污染小、测定快速准确。

1 实验部分

1.1 样品消解设备与试剂

微波炉为美国 CEM 公司 MDS-2000 型, 频率 2450 MHz, 输出功率 0~630 W, 从 0~100% 按 1% 精度可调。炉内配有 TPFA (Teflon perfluoroalkoxy) 震荡旋转架, 可同时放置 12 个带有安全膜片的 TPFA 消化容器, 其中一个可与压力传感器及光导纤维温度传感器相连, 以便对容器内的压力和温度进行监测和控制。容器容积 100 mL, 最大操作压力 1.38 MPa(自动测压监控液晶显示), 最高操作温度 200 °C(通过调节输出功率和压力实现温度的自动控制), 消化时间设置从 1 s~60 min, 可反复多次进行样品的消化。

实验所用试剂均为超纯试剂, 市售优级纯 HF 和 HNO₃ 经亚沸蒸馏再纯化所得; 所用高纯水(电阻率 18 MΩ·cm) 为离子交换水经石英亚沸蒸馏器双蒸馏所得, 电阻率高于美国材料实验协会(ASTM)规定的 I 级水标准(电阻率 > 16.66 MΩ·cm)。

1.2 等离子体质谱仪工作条件

稀土元素浓度的测定使用 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型扇形磁场双聚焦高分辨等离子体质

收稿日期: 1998-10-26; 修订日期: 1999-03-01

基金项目: 国家杰出青年科学基金(批准号: 49625304) 和国家攀登计划预选项目(编号: 95-预-39) 联合资助。

作者简介: 马英军(1970-), 男, 陕西洋县人, 中国科学院地球化学研究所在读博士生, 环境地球化学与分析专业。

谱仪,分辨率为300 3 000和7 500三挡可调。这种高分辨仪器可将许多干扰谱线与分析谱线有效分离,从而避免了某些质谱区段(如 ArO^+)的干扰,大大降低了检出限和提高了分析精度。仪器参数设置见表1,在这种条件下,稀土元素单电荷离子强度高,其氧化物、氢氧化物离子产率最低。

表1 仪器主要工作参数

Table 1 Operating parameters for ICP-MS

参数 parameters	设定值 values	参数 parameters	设定值 values
$P_{\text{入射}} / \text{W}$ forward power	1 200	$t_{\text{停留}} / \mu\text{s}$ dwell time	100
$P_{\text{反射}} / \text{W}$ reflected power	< 2	分辨率 resolution	300
$v_{\text{载气}}(\text{Ar}) / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ nebulizer gas flow rate	0.64	质谱扫描方式 ion collection	跳峰 peak hopping
$v_{\text{辅助气}}(\text{Ar}) / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ auxiliary gas flow rate	0.60	质量范围/ u mass range	7~250
$v_{\text{冷却气}}(\text{Ar}) / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ coolant gas flow rate	14.0	扫描次数 sweeps	20
$v_{\text{进样}} / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ sample uptake	1.0	每个峰取样点数目 points per peak	10
$p_{\text{分析室}} / \text{Pa}$ chamber vacuum	$(1 \sim 9) \times 10^{-5}$	每个质量积分时间/ ms integration time	50

1.3 标准溶液

用光谱纯稀土氧化物在800℃下灼烧1 h后,按常规方法配制成1 g/L的单元标准储备液,然后混合并逐级稀释为实验用标准溶液(浓度分别为10.50和100 $\mu\text{g/L}$, 0.32 mol/L HNO_3 介质)。

1.4 样品制备

准确称取于60℃烘24 h以上的样品0.050 0 g,置于微波消解罐的内衬杯中,加少许高纯水湿润样品,然后加入1 mL HF和1 mL HNO_3 ,密封好后放入微波炉内,以单步消解的方式(6个罐)在微波功率70%(440 W)、罐内压力550 kPa的条件下消解60 min。待程序执行完毕罐内压力消除后,在微波炉内敞开消解罐,设定功率使HF挥发,待蒸至近干,加入1 mL HNO_3 ,再蒸干。用0.47 mol/L的 HNO_3 溶液溶解盐类并转移,清洗样品溶液至100 mL聚乙烯塑料瓶中,加入In内标溶液,然后以0.47 mol/L HNO_3 将样品稀释至50 g(作者按质量定量,编者注),备ICP-MS测定。

以上操作过程均在中科院地球化学研究所环境

地球化学国家重点实验室的超净实验室中进行。

2 结果与讨论

2.1 试样溶液制备条件的选择

在样品制备过程中,对样品的用量、 HNO_3 溶液浓度及稀释倍数进行了选择,同时兼顾几个方面的要求,如样品的不均匀性、易于溶解、试剂用量、元素的测定限、溶液总金属和不溶物浓度以及ICP-MS测定结果计算的方便性等,最后确定了样品用量为0.050 0 g,用0.47 mol/L HNO_3 将溶解完全的样品稀释(稀释因子1 000),备测。

样品制备过程中避免使用HCl和 HClO_4 ,以消除ICP-MS测定过程中氯化物分子的干扰^[4]。

2.2 内标及灵敏度漂移校正

基体效应是被测元素受到基体中其它共存元素的影响,致使其信号受到抑制或增强的现象。内标法是一种常用的补偿方式,它不仅简单易行,而且在克服基体效应的同时还能补偿因接口效应引起的信号漂移。选用的内标,在质量数上应尽可能接近待测元素的质量数。本研究选用In作内标,基本可补偿基体效应的影响。根据待测样品和标准溶液中内标元素计数的差异计算出校正系数,以此对待测样品的各元素浓度进行校正。

In内标溶液用光谱纯氧化物配制稀释,在空白及待测样品和标准溶液中加入等量的内标In,最终溶液中In的浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 谱线干扰及校正

质谱干扰主要来源于同量异位数的质谱重叠和分析过程中在采样锥接口处形成的氧化物(MO^+)、氢氧化物(MOH^+)、双电荷离子(M^{2+})和其它复合分子离子的干扰,所以测定对象应尽可能选择不受干扰、且丰度较高的同位素。

一方面通过改变ICP功率及载气流量,可以使氧化物产率尽可能降低;另一方面,对氧化物干扰严重的同位素如: ^{141}Pr - ^{16}O 对 ^{157}Gd 的干扰,通过测定氧化物产率建立校对方程加以校正。同量异位数 ^{174}Hf 对 ^{174}Yb 的干扰,则由测试软件根据有关同位素丰度比自动给予校正。

2.4 检出限和定量限

表2列出了本次工作选择测定稀土元素的同位素、检出限及定量限。检出限(L_D)指对本实验全流程空白溶液连续测定10次之标准偏差的3倍所对应的浓度值。定量限(L_Q)是指在限定误差能满足预定要求的前提下,该方法能够准确测定的待测物

质的最小浓度。

2.5 分析结果

应用本方法对中国玄武岩标准物质 GBW 07105(GSR- 3)、日本玄武岩标准物质 JB- 1a 以及

美国地质调查所岩石标准物质 BCR- 1 中的稀土元素分别进行了测定。表3列出了本法测定的平均值($\bar{x}$, $n=5$)、相对标准偏差(RSD)及标样的标准值(standard)。

表2 选择测定稀土元素的同位素、检出限及定量限

Table 2 Isotopes, detection limits and quantification limits of REEs

元素 El.	同位素 ^① isotope	检出限 $L_D/10^{-9}$	定量限 $L_Q/10^{-6}$	元素 El.	同位素 ^① isotope	检出限 $L_D/10^{-9}$	定量限 $L_Q/10^{-6}$
La	139(99.9)	0.5	0.5	Dy	163(24.9)	0.3	0.3
Ce	140(88.5)	0.5	0.5	Ho	165(100)	0.1	0.1
Pr	141(100)	0.2	0.2	Er	166(33.4)	0.2	0.2
Nd	146(17.2)	0.9	0.9	Tm	169(100)	0.1	0.1
Sm	147(15.0)	0.8	0.8	Yb	174(31.8)	0.3	0.3
Eu	153(52.2)	0.4	0.4	Lu	175(97.4)	0.1	0.1
Gd	157(15.7)	0.6	0.6	Y	89(100)	0.4	0.4
Tb	159(100)	0.1	0.1				

① 括号中为同位素丰度($w/10^{-2}$, isotope abundance)

表3 岩石标准物质稀土元素分析结果

Table 3 Analytical results of REEs in rock reference materials by ICP- MS

$w_B/10^{-6}$

元素 El.	GBW 07105			JB- 1a			BCR- 1		
	standard	$\bar{x}$	RSD/ %	standard	$\bar{x}$	RSD/ %	standard	$\bar{x}$	RSD/ %
La	56±7	57.7	1.9	38.1	38.2	2.7	24.9	24.1	2.2
Ce	105±12	107	2.8	66.1	66.9	3.2	53.7	53.3	1.8
Pr	13.2±1.6	13.1	3.4	7.3	7.16	3.1	6.8	6.88	2.1
Nd	54±5	54.2	2.2	25.5	26.6	1.6	28.8	28.8	1.3
Sm	10.2±0.7	10.4	2.6	5.07	5.35	2.2	6.59	6.60	1.4
Eu	3.2±0.3	3.31	5.2	1.47	1.51	4.4	1.95	1.89	1.9
Gd	8.5±0.7	8.36	4.5	4.54	4.54	4.0	6.68	6.69	3.3
Tb	1.2±0.2	1.20	2.7	0.69	0.72	3.3	1.05	1.07	2.5
Dy	5.6±0.3	5.56	4.1	4.19	4.20	2.4	6.34	6.35	2.5
Ho	0.88±0.05	0.86	2.5	0.64	0.68	3.5	1.26	1.32	1.6
Er	2.0±0.3	2.19	3.8	2.18	2.31	3.9	3.63	3.67	1.3
Tm	0.28±0.04	0.27	4.9	0.31	0.29	3.8	0.56	0.51	2.7
Yb	1.5±0.5	1.52	3.9	2.1	2.19	2.7	3.38	3.35	3.1
Lu	0.19±0.07	0.18	2.7	0.32	0.34	2.2	0.51	0.50	2.7
Y	22±5	23.5	2.9	24	22.8	3.3	38	39.0	3.1

由几种标样的分析结果可见,本方法测定值与标准值相符,两者之间的相对偏差基本都小于5%,说明所拟方法的可行性。

本方法已应用于实际样品分析,完成了近百件花岗岩、玄武岩及变质岩样品中稀土元素及其它微量元素的分析,根据结果所绘制的稀土配分曲线与地质规律相符,进一步证明了本方法的可靠性。

在相同条件下,对各标样进行多次重复测定的结果表明(表3),其相对标准偏差(RSD, $n=5$)为1.3%~5.2%,绝大多数元素的RSD<4%。

3 结语

用HF+HNO₃进行微波炉密闭溶样,不仅操作简便、试剂用量少、溶样速度快、易挥发性元素不损失,而且具有污染小、分析本底低、检出限低等优点。

用ICP-MS法测定岩石样品中稀土元素的方法,具有简单、准确、可同时快速测定的优点。

4 参考文献

- [1] 尹明,符廷发,袁玄晖. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土的研究[J]. 岩矿测试. 1989, 8(2): 81.
- [2] 刘湘生. 电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的状态与展望[J]. 分析化学. 1995, 23(10): 1218.
- [3] 李冰,尹明. 感耦等离子体质谱法进展[J]. 岩矿测试. 1995, 14(4): 254.
- [4] Falkner K K, Klinkhammer G P, Ungerer C A, et al. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geochemistry[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci.* 1995, 23(1): 409.
- [5] Li Xian-hua. Geochemistry of the Longsheng Ophiolite from the Southern Margin of Yangtze Craton, SE China [J]. *Geochemical Journal.* 1997, 31(5): 323.
- [6] 刘颖,刘海臣,李献华. 用ICP-MS准确测定岩石样品中的40余种微量元素[J]. 地球化学. 1996, 25(6): 552.
- [7] Kinston H M, Jassie L B. Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice[M]. Washington D C: ACS, 1988. 7~28.
- [8] 朱玉霞,何京,陆婉珍. 微波密闭消解-等离子体原子发射光谱测定石油化工催化剂中负载元素含量[J]. 岩矿测试. 1998, 17(2): 138.

Determination of Rare Earth Elements in Rock Samples by ICP-MS Using Microwave Digestion

MA Ying-jun, LIU Cong-qiang, QI Liang, HUANG Rong-gui, PENG Jian-hua
(State Key Lab. of Environ. Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: A simple method for the determination of rare earth elements (REEs) in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been developed. Rock samples were dissolved using distilled HF+HNO₃ in microwave oven. Such a sample digestion process can minimize the contamination and lower the analytical blank and limits of determination. Experimental conditions and the factors affecting the determinations were discussed. The method has been applied to the determination of REEs in the standard reference rock samples. The detection limits of the method for REEs are $(0.1 \sim 0.9) \times 10^{-9}$. The relative deviations of REE concentration between the determined and certified values in the standard reference rock samples are less than 5% with precision of less than 5.2% RSD ($n=5$). Simple and straightforward of sample preparation, good accuracy and precision are the remarkable characteristics of this method.

Key words: rare earth element; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); microwave digestion; rock