

文章编号: 0254 - 5357(2014)01 - 0025 - 04

混合酸分解 - 电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中 15 种稀土元素

郭振华, 何汉江, 田凤英

(中化地质矿山总局地质研究院分析测试中心, 河北 涿州 072750)

摘要: 磷矿石中伴生的大量稀土, 是继离子型稀土矿后重要的稀土后备资源。对磷矿石稀土元素分析测定方法的研究具有重要意义。本实验采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 硫酸体系消解、王水提取, 建立了应用电感耦合等离子质谱法(ICP - MS)测定磷矿石中 15 种稀土元素的分析方法。经优化实验选取了合适的称样量以保证分析结果的准确可靠。选择合适的分析同位素及采用干扰校正方程以消除质谱干扰, 利用¹⁰³Rh 为内标元素, 有效抑制了分析信号的动态漂移, 用于测定磷矿石国家标准物质中的 15 种稀土元素, 方法的检出限为 0.001 ~ 0.021 μg/g, 精密度均小于 6.0% (n = 12), 加标回收率在 95.7% ~ 108.0%。适合推广运用于大批量磷矿石中稀土分量的快速分析

关键词: 磷矿石; 稀土元素; 干扰校正; 电感耦合等离子质谱法

中图分类号: P578.92; O614.33; O657.63

文献标识码: B

自然界的稀土元素除了赋存于各种稀土矿中, 还有相当大的一部分与磷灰石和磷块岩矿共生, 其赋存形态为磷钇矿^[1], 稀土元素平均含量为 0.5%。世界磷矿中伴生的稀土总量为 5000 万吨, 占世界稀土总量的 50%, 是继离子型稀土矿的一种重要的稀土后备资源。磷矿中的稀土作为一种潜在的资源, 对其进行准确测定和综合回收研究具有重要意义。

目前测定稀土元素的常用方法是电感耦合等离子质谱法(ICP - MS)。与 ICP - MS 配套的样品分解方法主要有碱熔法^[2]、酸溶微波消解法^[3-4]及封闭压力酸溶法^[5-6]等。氢氟酸 - 硝酸 - 盐酸 - 高氯酸混合酸敞开溶样法, 在地质样品分析中得到了广泛的应用, 但此法用酸量较大, 污染不易控制, 对地质样品中稀土元素分解不完全^[2,7-9]。封闭压力酸溶法虽然具有用酸量少、分解较完全及污染少等优点, 但溶矿时间较长(24 h), 不锈钢外套易腐蚀, 造成个别元素较高的流程空白, 而且样品处理设备较昂贵。本文采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 硫酸体系替代氢氟酸 - 硝酸 - 盐酸 - 高氯酸溶矿, 王水提取, 建立了应用 ICP - MS 测定磷矿石中 15 种稀土元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X - II 型电感耦合等离子质谱仪(ICP - MS, 美国 ThermoFisher 公司)。

以 5 ng/mL 的⁷Li、⁵⁹Co、¹¹⁵In、²³⁸U 的混合标准溶液进行仪器条件最佳化选择, 仪器参数见表 1。

表 1 ICP - MS 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1300 W	蠕动泵流速	40 r/min
冷却气(Ar)流量	13 L/min	测量方式	跳峰
辅助气(Ar)流量	0.7 L/min	通道数/质量	3
雾化气(Ar)流量	0.9 L/min	扫描次数	30
采样锥(Ni)孔径	1.0 mm	驻留时间/通道	10 ms
截取锥(Ni)孔径	0.7 mm	总采集时间	15 s
采样深度	120 mm		

1.2 标准溶液和主要试剂

采用光谱纯或优级纯试剂配制浓度为 1.0 mg/mL 的各稀土元素标准储备溶液。经逐级稀释, 按稀土元素的天然组成归一化比值, 配制合适浓度的混合标准工作溶液, 介质为 8% 王水, 具体浓度见表 2。

收稿日期: 2013 - 03 - 11; 接受日期: 2013 - 04 - 11

作者简介: 郭振华, 高级工程师, 主要从事电感耦合等离子体发射光谱/质谱分析研究工作。E-mail: 1050798636@qq.com。

盐酸、氢氟酸、硝酸、硫酸：均为优级纯。
氢氧化钠(细颗粒状)、过氧化钠：均为分析纯。
实验用水：电阻率为 18 MΩ·cm 的去离子水。

温电板上,110℃加热 2 h,升温至 130℃,加热 2 h,取下坩埚盖,升温至 250℃,待硫酸烟冒尽。稍冷却后,加入 5 mL 新配制的王水溶解盐类,加热至溶液体积约为 2 mL,用少量水冲洗杯壁,微热 5 min 至溶液清亮。取下坩埚,冷却后转入 25 mL 聚乙烯塑料试管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀备用。

表 2 标准溶液浓度

Table 2 Concentration of the element calibration standard solutions

稀土元素	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	稀土元素	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Y	100	Tb	5.00
La	100	Dy	50.0
Ce	100	Ho	5.00
Pr	50.0	Er	10.0
Nd	100	Tm	5.00
Sm	50.0	Yb	5.00
Eu	10.0	Lu	1.00
Gd	50.0		

1.3 实验方法

称取 0.1000 g 试样于聚四氟乙烯坩埚中,用几滴水润湿,依次加入 6 mL 盐酸、2 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸及 4 mL 9 mol/L 硫酸,盖上坩埚盖,置于控

2 结果与讨论

2.1 样品称样量

为了考察稀土元素在不同称样量时的分解完全程度,选用硅镁质磷矿标准物质 GBW 07212,分别称取 0.0500、0.1000、0.2000、0.3000 g,按 1.3 节实验方法进行处理。表 3 测定结果表明,当称样量大于 0.2000 g 时,含量较高的轻稀土元素(如 Y、La、Ce、Pr、Nd)的测定结果明显偏低;当称样量为 0.0500 g 及 0.1000 g 时测定结果较好。本方法确定称样量为 0.1000 g。

表 3 称样量对测定结果的影响

Table 3 Analytical results of REEs with different sampling mass

标准物质 编号	称样量 m/g	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$														
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
GBW 07212 (硅镁质磷矿)	0.0500	20.10	30.20	5.71	25.20	5.38	1.27	5.17	0.99	5.69	1.15	3.11	0.44	2.31	0.40	42.30
	0.1000	19.70	29.80	5.63	24.20	5.21	1.25	5.16	0.96	5.67	1.16	3.03	0.43	2.30	0.37	40.60
	0.2000	17.90	25.42	5.38	22.30	5.03	1.15	4.98	0.85	5.29	1.10	2.79	0.38	2.12	0.33	35.90
	0.3000	15.80	23.50	5.18	20.40	4.89	0.95	4.79	0.75	4.98	0.89	2.43	0.30	1.87	0.30	32.70

2.2 干扰及其消除

磷矿石中的稀土元素含量一般相对较低,样品中 Ba 和轻稀土元素的含量往往高于重稀土元素的含量,因此必须考虑 BaO、BaOH 和轻稀土氧化物、氢氧化物离子对某些重稀土元素的干扰。在综合考虑磷矿石主量元素及微量元素含量范围的基础上,对¹⁵¹Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶⁵Ho 进行了干扰校正。方法是通过测定单元素标准溶液对干扰元素产生的信号强度,得到干扰离子校正系数,输入干扰校正方程,在线扣除干扰。测定同位素及干扰离子校正方程见表 4。本方法以 10 μg/L 的¹⁰³Rh 为内标元素,能够有效地抑制分析信号的动态漂移。

2.3 方法检出限

制备 11 份全过程空白试液用 ICP-MS 测定,按公式 $LOD = Ks$ 计算检出限(式中, s 为 11 次测定的标准偏差; K 为置信系数,取 $K = 3$)。各元素的方法检出限见表 5。

表 4 测定元素和干扰校正方程

Table 4 Determination isotopes and correction equations for interfering ions

稀土元素	校正方程
¹⁵¹ Eu	$-0.00045 \times {}^{135}\text{Ba}$
¹⁵⁷ Gd	$-0.0015 \times {}^{140}\text{Ce} - 0.019 \times {}^{141}\text{Pr}$
¹⁵⁹ Tb	$-1.47 \times ({}^{161}\text{Dy} - 0.76 \times {}^{161}\text{Dy})$
¹⁶⁵ Ho	$-0.0002 \times {}^{140}\text{Nd} - 0.0034 \times {}^{147}\text{Sm}$

表 5 方法检出限

Table 5 Detection limits of the method

稀土元素	同位素 m/z	检出限/ (μg·g ⁻¹)	稀土元素	同位素 m/z	检出限/ (μg·g ⁻¹)
La	139	0.013	Dy	161	0.006
Ce	140	0.021	Ho	165	0.001
Pr	141	0.012	Er	166	0.039
Nd	146	0.010	Tm	169	0.002
Sm	147	0.008	Yb	172	0.005
Eu	151	0.002	Lu	175	0.001
Gd	157	0.005	Y	89	0.016
Tb	159	0.015			

2.4 方法准确度

由于目前磷矿石标准物质缺少稀土元素的定值,本实验通过全程加标回收试验来验证方法的准确度。表 6 测定结果显示,样品中 15 种稀土元素的加标回收率为 95.7% ~ 108.0%,表明方法具有良好的准确度。同时采用国家标准方法碱熔分解-氢型阳离子树脂交换分离富集 ICP-AES 测定^[10],两种方法进行比对,表 7 比对结果说明,本法的测定值与国家标准方法测定结果的一致性较好。

表 6 加标回收率

Table 6 Recovery tests of the method

稀土元素	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$			回收率/%
	本底值	加入量	本法测定值	
La	19.7	20.0	40.1	102.0
Ce	29.8	20.0	51.2	107.0
Pr	5.63	10.0	15.2	95.7
Nd	24.2	20.0	43.5	96.5
Sm	5.21	10.0	15.1	98.9
Eu	1.25	2.00	3.31	103.0
Gd	5.16	10.0	14.9	97.4
Tb	0.96	1.00	2.01	105.0
Dy	5.67	10.0	15.4	97.3
Ho	1.16	1.00	2.24	108.0
Er	3.03	5.00	8.15	102.0
Tm	0.43	1.00	1.50	107.0
Yb	2.3	2.00	4.42	106.0
Lu	0.37	0.50	0.90	106.0
Y	40.6	20.0	59.8	96.0

表 7 两种分析方法的结果比较

Table 7 Analytical results of REEs by two methods

稀土元素	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$					
	GBW 07210 (磷块岩)		GBW 07211 (磷块岩)		GBW 07212 (硅镁质磷矿)	
	本法 (ICP-MS)	国标法 (ICP-AES)	本法 (ICP-MS)	国标法 (ICP-AES)	本法 (ICP-MS)	国标法 (ICP-AES)
La	11.3	10.7	29.5	30.4	19.7	19.6
Ce	21.0	21.8	26.9	25.4	29.8	31.1
Pr	2.70	2.68	6.00	6.13	5.63	5.79
Nd	12.4	12.5	24.8	25.7	24.2	23.6
Sm	2.80	2.71	5.00	5.22	5.21	5.33
Eu	0.80	0.85	1.10	1.25	1.25	1.13
Gd	3.10	3.21	5.40	5.26	5.16	5.24
Tb	0.60	0.57	1.00	1.13	0.96	1.04
Dy	4.00	4.09	7.00	7.15	5.67	5.57
Ho	0.90	0.94	1.50	1.61	1.16	1.23
Er	2.80	2.63	4.70	4.81	3.03	3.14
Tm	0.40	0.44	0.70	0.67	0.43	0.41
Yb	2.50	2.42	4.20	4.11	2.30	2.21
Lu	0.40	0.44	0.70	0.66	0.37	0.41
Y	37.4	38.9	69.2	71.2	40.6	41.7

2.5 方法精密度

选择国家标准物质 GBW 07210(磷块岩)、GBW 07211(磷块岩)、GBW 07212(硅镁质磷矿),按照 1.3 节实验方法独立分解 12 份并测定 15 种稀土元素的含量,分别计算各元素的相对标准偏差(RSD),结果见表 8,精密度在 0.4% ~ 6.0% 之间,能够满足磷矿石中稀土元素的分析要求。

表 8 方法精密度

Table 8 Precision tests of the method

稀土元素	GBW 07210 (磷块岩)		GBW 07211 (磷块岩)		GBW 07212 (硅镁质磷矿)	
	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%
La	11.3	2.6	29.5	6.0	19.7	2.1
Ce	21.0	2.4	26.9	5.6	29.8	3.0
Pr	2.70	1.6	6.00	2.4	5.63	2.7
Nd	12.4	2.5	24.8	5.5	24.2	2.5
Sm	2.80	3.6	5.00	4.4	5.21	2.6
Eu	0.80	1.6	1.10	2.6	1.25	2.6
Gd	3.10	3.7	5.40	5.5	5.16	5.4
Tb	0.60	0.4	1.00	3.5	0.96	3.9
Dy	4.00	1.5	7.00	5.2	5.67	4.6
Ho	0.90	1.4	1.50	5.4	1.16	4.0
Er	2.80	1.6	4.70	3.3	3.03	4.2
Tm	0.40	0.6	0.70	1.1	0.43	1.9
Yb	2.50	1.7	4.20	3.1	2.30	4.8
Lu	0.4	1.7	0.70	1.2	0.37	3.4
Y	37.4	2.3	69.2	2.4	40.6	3.9

3 结语

建立了盐酸-硝酸-氢氟酸-硫酸四酸敞开式溶解,ICP-MS 测定磷矿石中 15 种稀土元素的方法。由于硫酸比高氯酸具有更高的沸点,能够提供更高的反应温度和充分的反应时间,使稀土元素彻底溶解,样品处理方法具有高效快捷的特点;ICP-MS 测定中利用干扰校正方程在线校正了元素干扰。方法的检出限、精密度、准确度及分析结果比对验证均较理想,适合推广运用于大批量磷矿石中稀土分量的快速分析。

4 参考文献

- [1] 汤倩,孙晓明,梁金龙,徐莉,翟伟,梁业恒. CCSD HP-UHP 变质岩中磷灰石稀土元素(REE)地球化学及其示踪意义[J]. 岩石学报,2007,23(12):3255-3266.
- [2] 王蕾,何红蓼,李冰. 碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试,2003,22(2):86-92.

- [3] 李艳玲,熊采华,黄慧萍,陶德刚,方金东. 基体分离 - 电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试,2005,24(2): 87 - 92.
- [4] 马英军,刘丛强,漆亮,黄荣贵,彭建华. 微波密闭消解 - 等离子质谱法测定岩石样品中的稀土元素[J]. 岩矿测试,1999,18(3): 189 - 192.
- [5] 曹心德,王晓蓉,尹明,赵贵文. 微波消解 - 电感耦合等离子质谱法测定土壤中微量稀土元素[J]. 分析化学,1999,27(6): 679 - 683.
- [6] 何红蓼,李冰,韩丽荣,孙德忠,王淑贤,李松. 封闭压力酸溶 - ICP - MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. 分析实验室,2002,21(5): 8 - 12.
- [7] 张保科,温宏利,王蕾,马生凤,巩爱华. 封闭压力酸溶 - 盐酸提取 - 电感耦合等离子质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试,2011,30(6): 737 - 744.
- [8] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2005: 178 - 179.
- [9] 王小如. 电感耦合等离子质谱应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社,2005: 196 - 197.
- [10] GB/T 17417. 1—2010, 稀土矿石化学分析方法 第 1 部分: 稀土分量的测定[S].

Determination of Rare Earth Elements in Phosphate Ores by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Mixed Acid Dissolution

GUO Zhen-hua, HE Han-jiang, TIAN Feng-ying

(Analysis and Testing Centre, China Chemical Geology and Mining Bureau, Zhuozhou 072750, China)

Abstract: It is known that a large amount of rare earth elements (REEs) is contained in phosphate rock, making it an important reserve of REEs after ion-type REEs ores. Therefore, it is significant to analyze and study the determination method for REEs in phosphate rock. Phosphate ore samples were digested with HF-HNO₃-HCl-H₂SO₄-aqua regia. A method for the determination of 15 REEs in phosphate ores by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) was established. Some parameters affecting the determination, such as sample weight, sample digestion method, selected determination isotopes and interference correction were investigated. Matrix effect and sensitivity drift were monitored and corrected by an interior isotope of ¹⁰³Rh. The recoveries of the method are 95.7% - 108.0%, detection limits are 0.001 - 0.021 μg/g and precision (RSD) is less than 6% (n = 12). The method is suitable for analysis of rare earth elements in phosphate ores.

Key words: phosphate ores; rare earth elements; interference correction; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry