

碱熔 ICP-MS 法测定岩石样品中稀土等 28 种金属元素

周国兴, 刘玺祥, 崔德松

(国土资源部东北矿产资源监督检测中心, 辽宁 沈阳 110032)

摘要:将盛有一定量的样品和过氧化钠溶剂混合物的容器放入预先升至 700 °C 的高温炉中, 保温 15 min, 熔融分解样品, 取出冷却, 热水提取后, 放置过夜, 使被测元素充分沉淀, 过滤分离掉大量溶剂及可溶离子。再将沉淀物用硝酸复溶, 控制酸度为 2%, 采用同步“Y”形管内标输入法测定岩石矿物中稀土等 28 种金属元素。采用该方法对国家一级标准物质 GBW07103、GBW07105 进行测定表明, 其结果与推荐值相符。在实际样品测试中, 稀土元素球粒陨石图所体现的典型岩性与岩矿鉴定结果也吻合。由于本方法以 Na_2O_2 为主溶剂, 因此适用于各类地质样品类型。

关键词:电感耦合等离子体质谱; 岩石; 碱熔; 金属元素

中图分类号: O 657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2010)02-0120-05

Determination of 28 Elements Including Rare Earth Elements by ICP-MS in Alkali Melted Rock Sample

ZHOU Guo-xing, LIU Xi-xiang, CUI De-song

(Northeast Supervision and Determination Center for Mineral Resources,
Ministry of Land and Resources, Shenyang 110032, China)

Abstract: Put a vessel containing a mixture of quantitative samples and Na_2O_2 into a oven, which was heated to 700 °C beforehand and keep 15 min, so that the samples could be decomposed. Take the vessel out and cool down, add hot water, keep it over night, so that the elements were measured deposit fully. Separate off large amount of solvent and solute ions by filter, then solve the deposit with HNO_3 , control acidity at 2%. 28 metal elements including rare earth elements in rock and ore were measured by Y-type tube internal standard import to ICP-MS. CRM GBW07103 and GBW07105 were determined, the results fit the values of the standards. The typical rock characters in rare earth picture of chondrite is identical with the result of rock identify. For the method using Na_2O_2 as solvent, so it is suitable for different type of geologic samples.

Key words: ICP-MS; rock; alkali melted; metal element

岩石中多元素测定,特别是稀土元素的测定方法较多,主要有 ICP 光谱法、密闭酸溶 ICP 质谱法,敞开酸溶 ICP 质谱法、碱熔 ICP-MS 法等。由于稀土元素电子层结构的特殊性,其光谱是异常复杂的,所以采用 ICP 光谱法干扰十分严重。酸熔 ICP 质谱法虽然较为简便,但受到岩石性质的制约,该方法具有局限性。碱熔 ICP 质谱法在碱熔的过程中显得步骤冗长,溶液离子浓度加大,如果能有效地解决这些问题,应该是一个可行的方法。本工作力求在保证测试质量的基础上,对处理步骤进行优化,同时采用“Y”同步内标溶液输入法,对仪器的瞬间波动进行有效控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X Seris II 电感耦合等离子体质谱仪:美国 Thermo 公司产品,主要工作参数列于表 1。实验用水(18 M Ω ·cm):由 GN-RO-100 超纯水处理系统制备,北京双峰众邦科技发展有限公司产品;过氧化钠,氢氧化钠:分析纯或以上级别;硝酸(BV-II):北京化学试剂研究所产品;国家 I 级标准物质(GBW07103、GBW07105):廊坊地球物理地球化学勘查研究所产品。

标准储备液浓度为 100 mg·L⁻¹,所测元素分为 3 组,第 1 组:15 种稀土元素,GSB04-1789-2004;第 2 组:铍等 9 种元素,GSB04-1767-2004;第 3 组:锆等 4 种元素,GSB04-1767-2004。以上多元素标准溶液均由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。

表 1 ICP-MS 工作参数

Table 1 Working parameters for ICP-MS

工作参数	设定值
射频功率	1 200 W
冷却气(Ar)流量	14.0 L·min ⁻¹
辅助气(Ar)流量	0.7 L·min ⁻¹
雾化气(Ar)流量	0.6 L·min ⁻¹
φ 采样锥孔径	1.0 mm
φ 截取锥孔径	0.7 mm

1.2 试验方法

1.2.1 混合标准溶液的制备 分别取含有待测元素的各个标准储备液进行混合,配制成浓度均为 1.0 mg·L⁻¹的混合标准溶液。溶液介质为 5%硝酸,逐级稀释,配制成浓度分别为 0.0、1.0、10.0、100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准系列溶液。

1.2.2 样品处理 称取 0.100 0 g 样品于刚玉坩埚中,加入 1.0 g Na₂O₂ 混匀,覆盖 0.5 g 于已升温至 700 ℃的高温炉中,保温熔融 15 min,取出冷却后,放入 200 mL 烧杯中,加入 100.0 mL 热水使熔块溶解,放置过夜。以慢速滤纸过滤,用 2%的 NaOH 溶液洗沉淀 10 次,用 1%的 HNO₃ 将沉淀冲入预先加有 2 滴酚酞的容量瓶中,洗涤滤纸。当容量瓶中溶液刚好无色时,加入 2 mL 浓 HNO₃,用水定容,摇匀待测。

1.2.3 结果计算 编制仪器分析表时输入标准溶液浓度和样品稀释因数,计算机自动进行数据处理。换算基本公式为: $\omega_M = CV/W$,其中, M 为待测元素; C 为待测物浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积/L; W 为样品质量/g。

2 结果与讨论

2.1 同位素的选择

选择被测元素同位素本着避开干扰和尽可能高丰度值的原则,选择的结果列于表 2。

2.2 内标的选择

内标元素对测量过程起着重要作用。实际工作中要考虑到待测样品中不含有该种元素或含量极微,又要考虑加入过多的内标给工作带来的影响。通过实验确定,在线加入 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Rh 作为内标效果较好,内标强度可达 300 000 s⁻¹左右,对测试过程中仪器条件变化产生的影响能够有效补偿,也有采用 Rh 和 Re 双内标^[1],但非常繁琐。

2.3 干扰的消除

质谱干扰分为同量异序素干扰和多原子离子干扰。在本测试过程中,主要是后者,工作中利用仪器自身软件的功能将主要干扰予以扣除^[1],相关干扰校正方程式于表 2。

表 2 分析同位素,内标和干扰校正

Table 2 Analytical isotopes, internal standard and emendation of interferences

分析同位素	内标	干扰校正	分析同位素	内标	干扰校正
⁹ Be	¹⁰³ Rh		¹⁵³ Eu	¹⁰³ Rh	$C_{Eu}(t) = C_{Eu}(m) - KC_{Ba}(m)$
⁵⁵ Mn	¹⁰³ Rh		¹⁵⁷ Gd	¹⁰³ Rh	
⁵⁹ Co	¹⁰³ Rh		¹⁵⁹ Tb	¹⁰³ Rh	$^{159}Tb = ^{159}C - 1.47(^{161}Dy) - 0.76 \times ^{163}Dy$
⁶⁵ Cu	¹⁰³ Rh		¹⁶³ Dy	¹⁰³ Rh	
⁸⁸ Sr	¹⁰³ Rh		¹⁶⁵ Ho	¹⁰³ Rh	
⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh		¹⁶⁶ Er	¹⁰³ Rh	
⁹⁰ Zr	¹⁰³ Rh		¹⁶⁹ Tm	¹⁰³ Rh	
⁹³ Nb	¹⁰³ Rh		¹⁷² Yb	¹⁰³ Rh	
¹³⁵ Ba	¹⁰³ Rh		¹⁷⁵ Lu	¹⁰³ Rh	
¹³⁹ La	¹⁰³ Rh		¹⁷⁸ Hf	¹⁰³ Rh	
¹⁴⁰ Ce	¹⁰³ Rh		¹⁸¹ Ta	¹⁰³ Rh	
¹⁴¹ Pr	¹⁰³ Rh		²⁰⁵ Tl	¹⁰³ Rh	
¹⁴⁶ Nd	¹⁰³ Rh		²³² Th	¹⁰³ Rh	
¹⁴⁷ Sm	¹⁰³ Rh		²³⁸ U	¹⁰³ Rh	

2.4 溶剂加入量的选择

利用国家 I 级标准物质 GBW07103、GBW07105 进行熔矿条件试验,分别试验了 Na_2O_2 加入量、熔融温度及时间对测试结果的影响。在取样量为 0.100 0 g 的前提下, Na_2O_2 加入量(不计覆盖层)由 1.0~3.0 g 进行试验,结果表明无显著变化。但当 Na_2O_2 加入量低于 1.0 g 时,由于溶剂太少,样品粘坩严重,不利于提取;反之,溶剂加入量越多给洗涤带来的麻烦越大,因此选择加入 1.0 g Na_2O_2 。不同碱量对典型代表元素镧和铪的试验结果列于表 3。

表 3 不同碱量对镧和铪的影响

Table 3 Influence of lanthanum and hafnium in different alkali quantity

Na_2O_2/g	$\omega(La)/10^{-6}$		$\omega(Hf)/10^{-6}$	
	GBW07103	GBW07105	GBW07103	GBW07105
1	55	57	6.2	6.6
2	52	55	6.3	6.7
3	54	55	6.2	6.7

2.5 熔矿温度的选择

熔矿温度的选择主要基于使矿样达到透明澄清的程度。在 700 °C 保温 15 min 即可达到要求。

2.6 精密度,准确度和检出限

对标样 GBW07105 进行 12 次分析测定,按公式 $RSD\% = S/\sqrt{x} \times 100$ 计算精密度,结果列于表 4,可见,本方法的检测精密度(1.1%~9.5%)较好;采用国家 I 级标准物质 GBW07103(花岗岩)和 GBW07105(玄武岩)进行测量,结果列于表 4,可见,本方法与标样推荐值符合较好。检出限的计算方法为测定 12 种样品空白溶液,计算测得信号的标准偏差,然后通过同时测得的标准曲线计算方法的检出限,结果列于表 5。

计算公式 $L_D = 3S(r^{-1})V(W^{-1})$,其中 L_D 为方法检出限,无量纲; S 为测量信号的标准偏差; r 为标准曲线的斜率; V 为溶液体积; W 为称样量。

表 4 方法的准确度

Table 4 Accuracy test of $\omega_M/10^{-6}$

元素	GBW07103		GBW07105		元素	GBW07103		GBW07105	
	推荐值	测量值	推荐值	测量值		推荐值	测量值	推荐值	测量值
⁹ Be	12.4±1.4	12.3±1.5	2.5±0.4	2.7±0.7	¹⁵³ Eu	0.85±0.07	0.88±0.06	3.2±0.2	3.17±0.2
⁵⁵ Mn	463±18	478±20	1 310±61	1 288±58	¹⁵⁷ Gd	9.3±0.7	9.0±1.1	8.5±0.6	8.2±1
⁵⁹ Co	3.4±0.7	3.2±0.8	46.5±3.4	45.5±4	¹⁵⁹ Tb	1.65±0.9	1.70±0.6	1.2±0.2	1.3±0.5
⁶⁵ Cu	3.2±0.9	3.1±0.9	49±3	48±3	¹⁶³ Dy	10.2±0.4	10.6±0.6	5.6±0.3	5.4±1.2
⁸⁸ Sr	106±6	112±8	1 100±64	1 085±72	¹⁶⁵ Ho	2.05±0.17	2.10±0.2	0.88±0.04	0.85±0.1
⁸⁹ Y	62±5	64±6.2	22±4	22.1±5	¹⁶⁶ Er	6.5±0.3	6.8±0.7	2.0±0.2	1.92±0.4
⁹⁰ Zr	167±9	177±9	277±20	285±18	¹⁶⁹ Tm	1.06±0.09	1.08±0.9	0.28±0.04	0.27±0.08
⁹³ Nb	40±3	41±4	68±8	62±7	¹⁷² Yb	7.4±0.5	7.3±0.8	1.5±0.13	1.6±0.2
¹³⁵ Ba	343±29	333±41	527±26	521±40	¹⁷⁵ Lu	1.15±0.09	1.10±0.1	0.19±0.05	0.20±0.04
¹³⁹ La	54±4	55±5	56±5	58±6	¹⁷⁸ Hf	6.3±0.8	6.1±1.2	6.5±0.8	6.7±1.3
¹⁴⁰ Ce	108±7	103±7	105±8	110±7	¹⁸¹ Ta	7.2±0.7	7.4±0.9	4.3±0.6	4.4±1.3
¹⁴¹ Pr	12.7±0.8	12.7±1.1	13.2±1.3	13.5±1.3	²⁰⁵ Tl	1.93±0.38	1.96±0.6	0.12	0.12±0.07
¹⁴⁶ Nd	47±4	51±5	54±4	52±6	²³² Th	54±3	57±5.4	6.0±0.8	5.8±2.8
¹⁴⁷ Sm	9.7±0.8	9.5±0.8	10.2±0.5	10.6±0.9	²³⁸ U	18.8±1.4	19.2±2.2	1.4±0.3	1.2±0.4

表 5 方法的检出限和精密度(n=12)

Table 5 Detection limit and precision(n=12)

元素	$\bar{\omega}_M/10^{-6}$	RSD/%	$L_D/10^{-6}$
⁹ Be	2.7	4.9	0.05
¹⁵³ Eu	3.17	9.5	0.006
⁵⁵ Mn	1 288	1.1	0.5
¹⁵⁷ Gd	8.2	4.7	0.02
⁵⁹ Co	45.5	2.6	0.1
¹⁵⁹ Tb	1.3	9.1	0.04
⁶⁵ Cu	48	2.8	0.2
¹⁶³ Dy	5.4	5.9	0.008
⁸⁸ Sr	1 085	1.2	0.2
¹⁶⁵ Ho	0.85	8.5	0.03
⁸⁹ Y	22.1	3.5	0.01
¹⁶⁶ Er	1.92	5.4	0.005
⁹⁰ Zr	285	1.8	0.4
¹⁶⁹ Tm	0.27	7.9	0.03
⁹³ Nb	62	2.2	0.05
¹⁷² Yb	1.6	6.8	0.005
¹³⁵ Ba	521	1.3	0.4
¹⁷⁵ Lu	0.20	9.0	0.02
¹³⁹ La	58	2.8	0.03
¹⁷⁸ Hf	6.7	3.6	0.02
¹⁴⁰ Ce	110	1.7	0.10
¹⁸¹ Ta	4.4	4.7	0.03
¹⁴¹ Pr	13.5	2.3	0.005
²⁰⁵ Tl	0.12	7.7	0.005
¹⁴⁶ Nd	52	3.2	0.04
²³² Th	5.8	5.6	0.03
¹⁴⁷ Sm	10.6	3.3	0.008
²³⁸ U	1.2	2.3	0.004

土等元素,一次合格率达 95% 以上,特别是稀土元素测试结果的球粒陨石图与其对应的理论图形相吻合,所体现的岩性与岩矿鉴定定名结果相一致,球粒陨石图示于图 1,岩石定名与测定值列于表 6。

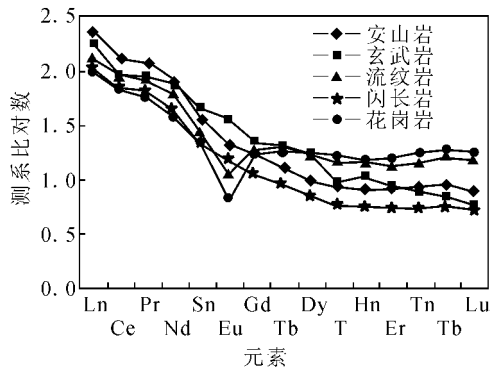


图 1 球粒陨石图

Fig. 1 Picture of chondrite

3 结 语

本方法以 Na_2O_2 为主溶剂,采用高温熔融法分解样品,适用于各类地质样品类型;在样品处理上采用过滤后直接酸化定容,节省了再分取等过程,同时检测元素由 26 种^[2] 提高到 28 种。通过 2 年多,数百件样品的测试证明,该方法稳定、可靠,可操作性强,易于掌握,同时操作简便、快速、效率高,每天每人一般能完成 30 件(稀土等 28 种金属元素)样品的测试。

2.7 方法验证

采用上述方法测试了数百件岩石样品中稀

表 6 稀土元素测定值与岩石定名

Table 6 Measurements value of lanthanon and rock denominate

样 1 号*	岩石定名	分析元素及含量 $\omega_M/10^{-6}$														
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1292Y1	安山岩	17.2	71.8	121	14.1	48.3	7.18	1.52	5.24	0.63	3.01	0.60	1.74	0.29	1.70	0.24
1296Y1	玄武岩	21.5	69.1	99	12.4	52.3	10.4	3.04	7.83	1.16	5.65	0.90	2.10	0.29	1.50	0.20
1300Y1	流纹岩	42.1	75.0	150	16.7	60.4	7.89	1.14	8.91	1.50	7.86	1.59	4.08	0.68	4.62	0.66
1285Y1	花岗岩	51.6	58.2	115	12.0	37.6	7.22	0.71	8.13	1.47	8.59	1.70	5.13	0.93	5.77	0.88
1306Y1	英云闪长岩	16.0	61.2	110	14.0	46.2	7.51	1.78	5.29	0.68	3.20	0.57	1.55	0.25	1.52	0.23

注: * 为本实验室 06N028 批样品, 采自内蒙古查巴奇

参考文献:

[1] 李 冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005.

[2] 王 蕾, 何红蓼, 李 冰. 碱熔沉淀 ICP-MS 法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 86-92.

仪器信息网“新品栏目”改版通知

仪器新品代表了当前及未来一段时间仪器最新技术的发展方向和相关应用领域的最新需求。为了让广大用户及时全面地了解每年推向市场的仪器新品, 仪器信息网于 2004 年开通了“新品栏目”, 该栏目自开通以来已经向广大仪器用户及时、全面地展示了约 1 000 台当年在中国市场上推出的最新仪器及设备。2009 年 12 月新品栏目进行了全面改版, 目前其基本功能如下:

(1) 新品栏目以大图片、分类形式展示当前最新上市的仪器, 广大仪器用户可以随时随地通过该栏目了解自己感兴趣的最新仪器(包括仪器介绍、技术参数、主要特点、主要技术创新等信息), 也可以通过搜索仪器名称或厂商名称来查询最新上市的仪器设备。

(2) “网上仪器展”的注册厂商可以第一时间在新品栏目发布最新上市的产品, 经审核被批准之后在仪器信息网“新品栏目”、相关“仪器专场”、“网上仪器展”首页、《仪器新视界》电子杂志等进行集中展示; 另外《仪器快讯》、仪器信息网首页也对新品进行不定期展示。

(2) 新品新闻, 发布最新上市的新产品相关新闻,

(3) 新品讨论, 论坛网友关于最新上市新产品讨论。

(4) 批准之后的新品可参与“年度科学仪器优秀新产品”的评选活动。

为了大力推动仪器新产品的技术创新和应用, 仪器信息网新品栏目每年从申报的仪器新品中评选出上一年度的“科学仪器优秀新产品”。该活动从 2004 年开始, 已经连续举办了三届, 从 2008 年以后每年举办一次; 历届活动的盛况和获奖新产品的详细信息可以通过登录仪器信息网“新品栏目”进行了解。

“科学仪器优秀新产品”的评选坚持“自愿参加, 完全免费”的原则。评审委员会由全国范围内多年在第一线从事仪器研发和仪器应用研究的 40~50 位专家组成。最终获奖的优秀新产品在每年召开的“中国科学仪器发展年会(ACCSI)”上举行隆重的颁证仪式, 并在多家媒体公布最终评选结果。

新品栏目: <http://www.instrument.com.cn/newproduct/>

栏目咨询电话: 010-51654077-8032 刘博士 传真: 010-82051730

电子信箱: xinpin@instrument.com.cn