

ICP-MS 法和 WD-XRF 法测定地质样品中稀土元素的方法研究

赵文志^{1*}, 张填昊^{2,3}, 卢兵¹, 周传芳¹, 张元¹

(1. 中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江哈尔滨 150039; 2. 南京大学现代工程与应用科学学院, 江苏南京 210023; 3. 南通职业大学化工与生物工程学院, 江苏南通 226007)

摘要:针对分析大批量的区域地质调查和多金属勘查任务, 分别建立了过氧化钠碱熔-ICP-MS、高压密闭消解-ICP-MS 和粉末压片-WD-XRF 3 种分析方法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素。3 种方法的检出限分别为 0.011~0.173、0.001 2~0.009 7、0.06~5.42 $\mu\text{g}/\text{g}$, 高压密闭消解-ICP-MS 法的检出限明显优于碱熔 ICP-MS 法和粉末压片 WD-XRF 法; 3 种方法测定的国家标准物质稀土元素的相对误差 (RE%) 分别为 -6.5~6.6、-11.2~3.6、-9.7~12.7, 精密度 (RSD%) 分别为 2.4~8.8、2.8~8.2、2.4~9.4, 均满足 DZ/T 0258—2014《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》的要求。实验表明, 粉末压片-WD-XRF 法受到检出限高的限制, 不能应用于测定稀土含量极低的地质样品, 高压密闭酸溶-ICP-MS 法测定矿物结构复杂的岩石样品时, 个别测定结果严重低于标准值。验证了碱熔 ICP-MS 法在实际工作中的可行性, 测定值最接近真实值, 最适合进行分析大批量的区域地质调查和多金属勘查任务。

关键词:电感耦合等离子体质谱法; 波长色散 X 射线荧光光谱法; 地质样品; 稀土元素; 碱熔

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0244-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.050

Study on determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS and WD-XRF

ZHAO Wen-zhi^{1*}, ZHANG Tian-hao^{2,3}, LU Bing¹, ZHOU Chuan-fang¹, ZHANG Yuan¹

(1. Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Harbin 150039, China;

2. College of Engineering and Applied Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

3. College of Chemical and Biological Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226007, China)

Abstract: In the light of a large number of regional geological surveys and polymetallic survey tasks, sodium peroxide alkali fusion-ICP-MS, high-pressure closed digestion-ICP-MS and pressed powder pellet-WD-XRF methods are respectively established to determine 15 rare earth elements in soil, stream sediments and rock samples. Detection limits of three methods are 0.011–0.173 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.001 2–0.009 7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and 0.06–5.42 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Detection limit of high-pressure closed digestion-ICP-MS method is significantly better than that of other two methods. Relative errors (RE%) by three methods are -6.5–6.6, -11.2–3.6 and -9.7–12.7, respectively. The precisions (RSD%) are 2.4–8.8, 2.8–8.2, and 2.4–9.4, respectively. Both accuracy and precision meet the requirements of DZ/T 0258—2014 “Specifications for Geochemical Investigations in Multi-Target Areas (1:250 000)”. Experimental results show that the pressed powder pellet-WD-XRF method is limited by its high detection limit and cannot be used to determine geological samples with extremely low rare earth content. When high-pressure closed digestion-ICP-MS method is used to determine rock samples with complex mineral structure, the individual measurement results are seriously lower than the standard value. The feasibility of alkali fusion-ICP-MS in practical work has been verified and the measured values close to the true values, which is the most suitable for the analysis of large-scale regional geological survey and polymetallic survey tasks.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry; geological samples; rare earth elements; alkali fusion

稀土元素具有相似的地球化学特性, 并且物理化学性质稳定, 常被用来揭示岩石矿物成因及演化过程、成岩成矿的地球化学条件、岩浆分异演化等信息^[1-2]。目前稀土元素的测定有多种方法, 其中主要有电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)^[3-4]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[5-6]及波长色散 X 射线荧光光谱法 (WD-XRF)^[7-8], 其

中 ICP-OES 和 ICP-MS 测定地质样品中稀土元素的前处理方法主要有碱熔法^[9-10]、电热板消解法^[11-12]、微波消解法^[13-14]和高压密闭消解法^[15-16]等。ICP-OES 由于光谱干扰严重, 并且在测定前需要通过共沉淀、离子交换等方法分离富集, 操作烦琐, 工作量大。ICP-MS 因灵敏度高、检测限低、线性动态范围广等特点被广泛应用于稀土元素的分

收稿日期: 2020-05-28; 修回日期: 2020-12-31

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20191014)

作者简介: 赵文志 (1987-), 男, 博士, 工程师, 主要从事岩石矿物测试分析工作, 通讯联系人, zhaowenzhi817@163.com。

析,特别是痕量稀土元素的测定。WD-XRF具有样品处理简单、自动化程度高、主次元素同时测定、精密度高等特点,广泛应用于地质样品的分析^[17]。

针对分析大批量的区域地质调查和多金属勘查任务,电热板消解法虽然适合大批量分析测试,但是用酸量大,稀土元素测定结果偏低,很难满足质量要求;微波消解法虽然消解完全,操作便利,但是一次消解的样品数量较少,不能满足大批次测试的要求。因此为满足大批量测试要求,分别建立了过氧化钠碱熔-ICP-MS、高压密闭消解-ICP-MS和粉末压片-WD-XRF 3种分析方法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素,对比了检出限、准确度与精密度,比较了3种分析方法对测定结果的影响,并在实际工作中验证方法的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Xseries II ICP-MS (ThermoFisher, 美国), 仪器预热后经调谐液调节仪器灵敏度、氧化物 (<1.0%) 和双电荷 (<3.0%) 产率,使仪器达到最佳状态。仪器的主要参数为:射频功率 1 300 W,冷却气流量 13.5 L/min,辅助气流量 0.75 L/min,雾化气流量 0.85 L/min,采样锥孔径 1.0 mm,截取锥孔径 0.7 mm,扫描方式为跳峰,数据采集时间 60 s。

Axios 波长色散 X 射线荧光光谱仪 (荷兰帕纳科公司), 主要工作条件为:最大功率 4.0 kW,最大激发电压 60 kV,最大电流 125 mA,铯靶 X 光管, Super Q 5.0 软件。BRE-33 型粉末压样机 (日本 maekawa 公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

稀土元素标准溶液由 100 mg/L 标准溶液 (国家有色金属及电子材料分析测试中心) 按实验要求逐级稀释,溶液介质为 2% 硝酸。

¹⁰³Rh、¹⁸⁵Re 混合内标溶液 (国家有色金属及电子材料分析测试中心): 10 ng/mL, 介质为 2% 硝酸, 由 ¹⁰³Rh、¹⁸⁵Re 标准储备溶液逐步稀释而成。

建立 WD-XRF 校准曲线的标准物质: 岩石标样 GBW 07103 ~ GBW 07108、GBW 07121 ~ GBW 07122; 水系沉积物标样 GBW 07301 ~ GBW 07308、GBW 07310 ~ GBW 07312、GBW 07301a ~ GBW 07305a、GBW 07358 ~ GBW 07366; 土壤标样 GBW 07402 ~ GBW 07408、GBW 07423 ~ GBW 07430、GBW 07446 ~ GBW 07451。

所需的盐酸、氢氟酸、硝酸、过氧化钠均为优级纯 (国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为超纯水 (电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 样品的预处理分析方法

1.3.1 过氧化钠碱熔消解法

称取 0.100 0 g 样品于刚玉坩埚中,加入 1.0 g 过氧化钠,混匀,再加 0.5 g 过氧化钠平铺于样品表面,置于 700℃ 的马弗炉中熔融 15 min,取出,待冷却至室温后,80 mL 热水提取,在电热板上加热 15 min,静置过夜,用慢速滤纸过滤,液体弃去,沉淀用 2% 氢氧化钠溶液洗涤 5~6 次,将沉淀与滤纸转入 8 mol/L 硝酸中加热溶解,冲洗滤纸,稀释至 25 mL,待测,随同试验做 2 份空白。

1.3.2 高压密闭消解法

称取 0.100 0 g 样品于密闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中,加入 1 mL HF、0.5 mL HNO₃,盖上聚四氟乙烯上盖,装入不锈钢套内,拧紧钢套盖,于烘箱中 190℃ 保温 48 h。取出,冷却后开盖,取出内罐,在电热板上于 200℃ 加热蒸干。加入 1 mL HNO₃ 蒸发至干驱赶氢氟酸。此步骤重复操作 2 次,加入 5 mL 1+1 HCl,再次封闭于钢套中,于烘箱中 130℃ 保温 3 h,取出冷却,稀释至 25 mL,待测,随同试验做 2 份空白。

1.3.3 WD-XRF 样品制备

称取样品 4.0 g,放入制样模具内,采用低压聚乙烯镶边垫底,在 35 MPa 压力下保持 30 s 加压成型,制成样片,立即测量或者放入干燥器中待测。制样过程中用酒精清洁模具,防止交叉污染。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 法的基体效应和质谱干扰校正

合适的内标不仅能够对基体效应起到补偿作用,还可以改善仪器短期和长期稳定性的漂移,选择内标要按照待测元素原子量、在样品中含量较低、不存在样品的基体干扰以及在溶液中较为稳定为原则。因此本文中选择在地球化学样品中的含量极低的 ¹⁰³Rh 和 ¹⁸⁷Re 双元素作为内标。在测定的全过程中,通过三通在线引入内标溶液。

稀土元素的质谱干扰主要来自于氧化物、多原子离子和同质异位素。在 ICP-MS 分析中,钡的氧化物对铕,轻稀土氧化物对重稀土元素都存在干扰。在尽量避免同质异位素、氧化物和多原子离子干扰的前提下,选择丰度较高的同位素,被分析元素选用

的测定同位素及干扰见表 1。

表 1 同位素及干扰离子

分析同位素	内标	主要干扰离子
¹³⁹ La	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	—
¹⁴⁰ Ce	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	—
¹⁴¹ Pr	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	—
¹⁴⁶ Nd	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	⁹⁸ Mo ¹⁶ O ₃ ⁺
¹⁴⁷ Sm	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	—
¹⁵¹ Eu	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹³⁵ Ba ¹⁶ O ⁺
¹⁵⁸ Gd	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O ⁺ 、 ¹³⁸ Ba ¹⁹ F ⁺
¹⁵⁹ Tb	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁴² Nd ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ¹⁴³ Nd ¹⁶ O ⁺
¹⁶³ Dy	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O ⁺
¹⁶⁵ Ho	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ⁺
¹⁶⁶ Er	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O ⁺
¹⁶⁹ Tm	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁵³ Eu ¹⁶ O ⁺
¹⁷² Yb	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O ⁺
¹⁷⁵ Lu	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O ⁺
⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh、 ¹⁸⁷ Re	—

2.2 WD-XRF 法基体效应与谱线重叠校正

Axios 波长色散 X 射线荧光光谱仪最大激发电压为 60 kV,产生的初级 X 射线能量不够强,除钇具有较强的 K α 谱线外,其他稀土元素的 K α 谱线强度都较弱,因此本文中除钇用 K α 线作为分析线,其余都用 L 系谱线。其中对于轻稀土元素使用 L α 线作为分析线,部分重稀土元素谱线干扰严重,因此使用 L β 1 线作为分析线。

稀土元素不仅受彼此谱线干扰严重,而且受 Fe、Mn、Ba、Cu、Ni、Co、W 等元素 L 系谱线的干扰。因此为了提高分辨率,本文中统一使用 LiF220 晶体、细准直器测定。同时针对土壤和部分岩石中稀土元素含量较低的情况,延长峰值和背景的测定时间以提高计数的稳定性。具体的测量条件及干扰谱线见表 2。

对于粉末压片 X 射线荧光分析,粒度和矿物应是主要误差来源,因此校准样品应与分析样品在矿物结构、颗粒度和化学组成方面具有相似的类型,且

表 2 WD-XRF 测量条件及干扰谱线

元素	分析线	晶体	准直器/ μ m	电压/kV	电流/mA	2 θ /($^{\circ}$)	探测器	干扰谱线
La	L α	LiF220	150	60	60	82.917	FL ^①	Cs L β 1
Ce	L α	LiF220	150	60	60	79.041	FL	Ba L β 1
Pr	L α	LiF220	150	60	60	75.407	FL	La L β 1
Nd	L α	LiF220	150	60	60	72.154	FL	Ce L β 1, Ba L β 2
Sm	L α	LiF220	150	60	60	66.262	FL	Ce L β 2
Eu	L α	LiF220	150	60	60	63.589	FL	MnK α , Nd L β 3, Pr L β 2
Gd	L α	LiF220	150	60	60	91.941	FL	Nd L β 2
Tb	L α	LiF220	150	60	60	87.903	FL	Sm L β 1
Dy	L α	LiF220	150	60	60	84.237	FL	MnK β 1, FeK α , Sm L β 2
Ho	L β 1	LiF220	150	60	60	70.711	FL	Co K β 1, NiK α , YbL α 1, Lu L α 2
Er	L β 1	LiF220	150	60	60	67.763	FL	Hf L α 1, Ho L β 2, Er L β 4
Tm	L β 1	LiF220	150	60	60	65.117	FL	Er L β 2, Ho L β 2, Cu K α
Yb	L β 1	LiF220	150	60	60	62.410	FL	W L α 1, Zn K α , Ni K β 1, Tm L β 2
Lu	L β 1	LiF220	150	60	60	59.981	SC ^②	Zn K α , Cu K β 1, Yb L β 2
Y	K α	LiF220	150	60	60	23.742	SC	Rb K β 1

注:①流气正比计数器;②闪烁计数器。

待测元素应具有足够宽的含量范围和合适的含量梯度。本文中 choice 54 个岩石、土壤和水系沉积物国家一级标准物质使用仪器自带的 Super Q 软件综合数学校正公式进行回归计算。其中, Y、Yb 使用谱线净强度/Rh K α 康普顿散射内标法回归求得,其余稀土元素采用经验系数法进行校正,在进行谱线重叠

干扰校正时,需将 Fe、Mn、Ba、Cu、Ni、Co、W 等元素 L 系谱线考虑在内,同时测定 K、Ca、Fe 和 Si 的含量以校正基体元素。

2.3 方法检出限

ICP-MS 法的检出限是分别制备 12 份全流程空白溶液,在选定的仪器工作参数下连续测定稀土

元素的含量,所得结果标准偏差的3倍所对应的浓度值为方法检出限(稀释因子 $DF \approx 250$),WD-XRF法的检出限为3倍背景信号波动的标准偏差所对应的含量,按公式(1)计算方法检出限。

$$LOD = (3/m) \sqrt{I_b/t_b} \quad (1)$$

式中, m 为单位含量计数率; I_b 为背景计数率; t_b 为背景计数时间。

3种方法分析得到各稀土元素的检出限列于表3。3种方法的测定结果分别为0.011~0.173、0.0012~0.0097、0.06~5.42 $\mu\text{g/g}$;高压密闭消解ICP-MS法的检出限明显优于碱熔ICP-MS法和粉末压片WD-XRF法,这是由于密闭酸溶过程中,酸不挥发,用酸量少,同时降低了环境对样品的污染,从而保证了低空白。

表3 方法检出限 $\mu\text{g/g}$

元素	检出限		
	碱熔	高压密闭消解	粉末压片
	ICP-MS法	ICP-MS法	WD-XRF法
^{139}La	0.029	0.0078	2.97
^{140}Ce	0.173	0.0097	5.42

^{141}Pr	0.011	0.0018	0.72
^{146}Nd	0.022	0.0025	3.03
^{147}Sm	0.012	0.0012	0.73
^{151}Eu	0.011	0.0041	0.25
^{158}Gd	0.035	0.0029	0.75
^{159}Tb	0.028	0.0021	0.14
^{163}Dy	0.015	0.0013	0.08
^{165}Ho	0.030	0.0046	0.13
^{166}Er	0.011	0.0065	0.15
^{169}Tm	0.029	0.0013	0.13
^{172}Yb	0.012	0.0068	0.06
^{175}Lu	0.019	0.0043	0.09
^{89}Y	0.013	0.0044	0.47

2.4 准确度和精密度比较

按本文中实验方法的实验流程,分别称取标准物质GBW 07401(黑龙江西林铅锌矿区暗棕壤)、GBW 07120(北京西山石灰岩)和GBW 07309(武汉长江沉积物)各12份进行测试,计算方法的准确度及精密度结果列于表4中。

表4 3种方法测定的准确度和精密度

元素	标样	标准值	碱熔 ICP-MS 法			高压密闭消解 ICP-MS 法			粉末压片 WD-XRF 法		
			平均值	相对误差 (RE%)	RSD/%	平均值	相对误差 (RE%)	RSD/%	平均值	相对误差 (RE%)	RSD/%
La	GBW07401	34±2	35.3	3.7	4.6	35.2	3.5	6.6	36.5	7.3	2.5
	GBW07120	2.3±0.2	2.21	-4.0	5.5	2.21	-3.9	4.9	—	—	—
	GBW07309	40±3	41.7	4.2	8.1	38.9	-2.8	3.9	37.2	-6.9	4.5
Ce	GBW07401	70±4	68.7	-1.9	4.0	68.0	-2.8	3.7	65.7	-6.2	4.8
	GBW07120	4.6±0.4	4.85	5.4	6.4	4.35	-5.3	5.3	—	—	—
	GBW07309	78±6	81.7	4.7	3.2	80.8	3.6	4.6	75.3	-3.4	4.3
Pr	GBW07401	7.5±0.5	7.73	3.0	7.1	7.23	-3.6	4.6	8.26	10.1	6.3
	GBW07120	0.60±0.14	0.59	-2.1	5.5	0.55	-7.7	4.8	—	—	—
	GBW07309	9.2±0.8	8.99	-2.3	4.3	8.79	-4.5	3.5	9.44	2.6	5.2
Nd	GBW07401	28±2	29.3	4.5	8.8	28.8	2.9	5.1	26.7	-4.6	4.8
	GBW07120	1.96±0.14	2.06	5.3	5.4	1.85	-5.6	4.2	—	—	—
	GBW07309	34±2	32.5	-4.5	5.6	32.1	-5.7	3.9	36.1	6.3	3.5
Sm	GBW07401	5.2±0.3	5.03	-3.3	3.9	4.91	-5.6	4.0	5.07	-2.6	3.4
	GBW07120	0.40±0.05	0.42	5.5	8.4	0.41	1.8	6.6	—	—	—
	GBW07309	6.3±0.4	6.72	6.6	2.4	6.12	-2.8	5.3	5.83	-7.4	4.4

续表

元素	标样	标准值	碱熔 ICP-MS 法			高压密闭消解 ICP-MS 法			粉末压片 WD-XRF 法		
			平均值	相对误差 (RE%)	RSD/ %	平均值	相对误差 (RE%)	RSD/ %	平均值	相对误差 (RE%)	RSD/ %
Eu	GBW07401	1.0±0.1	1.04	3.7	5.9	1.04	3.6	5.1	1.03	3.3	4.5
	GBW07120	0.082±0.019	0.087	5.8	7.2	0.080	-2.9	2.8	—	—	—
	GBW07309	1.33±0.06	1.37	2.8	6.1	1.36	2.4	5.9	1.36	2.6	4.6
Gd	GBW07401	4.6±0.3	4.30	-6.5	2.9	4.35	-5.5	4.6	4.31	-6.3	3.1
	GBW07120	0.36±0.08	0.35	-3.9	3.2	0.34	-6.7	4.9	—	—	—
	GBW07309	5.5±0.4	5.39	-2.0	7.8	5.14	-6.5	5.5	5.67	3.1	2.4
Tb	GBW07401	0.75±0.06	0.79	5.7	3.9	0.72	-4.6	3.5	0.80	6.6	4.2
	GBW07120	0.054±0.010	0.056	3.2	6.8	0.051	-6.0	4.4	—	—	—
	GBW07309	0.87±0.09	0.85	-2.8	4.1	0.79	-9.6	3.0	0.86	-0.7	3.8
Dy	GBW07401	4.6±0.3	4.82	4.7	5.2	4.38	-4.8	7.1	5.14	11.7	3.6
	GBW07120	0.28±0.07	0.275	-1.8	7.3	0.26	-8.1	5.0	0.26	-7.4	3.8
	GBW07309	5.1±0.3	5.36	5.1	7.6	4.68	-8.2	6.4	5.73	12.3	5.5
Ho	GBW07401	0.87±0.07	0.91	4.6	7.0	0.79	-9.0	3.6	0.98	12.7	4.9
	GBW07120	(0.045)	0.048	5.9	8.8	0.043	-5.0	5.9	—	—	—
	GBW07309	0.96±0.07	0.99	3.4	5.5	0.90	-6.6	4.6	1.02	5.8	4.8
Er	GBW07401	2.6±0.2	2.66	2.3	6.5	2.50	-3.7	8.2	2.43	-6.4	4.7
	GBW07120	(0.17)	0.18	6.0	5.8	0.16	-5.2	7.1	0.16	-6.3	6.0
	GBW07309	2.8±0.3	2.71	-3.2	6.0	2.68	-4.2	6.7	2.97	5.9	9.4
Tm	GBW07401	0.42±0.06	0.43	1.1	6.1	0.40	-5.8	6.2	0.40	-5.3	6.4
	GBW07120	(0.024)	0.026	6.6	6.5	0.022	-7.5	3.3	—	—	—
	GBW07309	0.44±0.07	0.45	3.1	7.5	0.40	-9.2	7.0	0.42	-4.0	4.6
Yb	GBW07401	2.7±0.3	2.61	-3.4	4.8	2.53	-6.3	6.1	2.98	10.4	3.8
	GBW07120	0.15±0.05	0.14	-4.2	3.9	0.14	-10.3	5.5	0.16	7.4	6.4
	GBW07309	2.8±0.3	2.93	4.6	3.8	2.65	-5.5	5.2	3.06	9.4	5.1
Lu	GBW07401	0.41±0.04	0.44	6.3	4.8	0.40	-3.8	4.7	0.43	5.2	8.0
	GBW07120	0.023±0.007	0.020	2.7	7.4	0.020	-8.7	4.5	—	—	—
	GBW07309	0.45±0.03	0.48	6.2	3.6	0.41	-9.7	3.0	0.41	-9.7	3.0
Y	GBW07401	25±3	26.4	5.7	7.9	23.0	-8.0	5.2	26.4	5.6	5.2
	GBW07120	1.9±0.4	1.99	4.5	6.0	1.69	-11.2	3.9	2.02	6.0	4.9
	GBW07309	27±2	26.0	-3.7	2.8	25.7	-5.0	3.9	25.2	-6.7	3.5

注：“—”表示低于检出限。

由表 4 可知,3 种方法测定的国家标准物质稀土元素的相对误差 (RE%) 分别为 -6.5 ~ 6.6、-11.2 ~ 3.6、-9.7 ~ 12.7, 精密度 (RSD%) 分别为 2.4 ~ 8.8、2.8 ~ 8.2、2.4 ~ 9.4, 均满足 DZ/T 0258—2014《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》

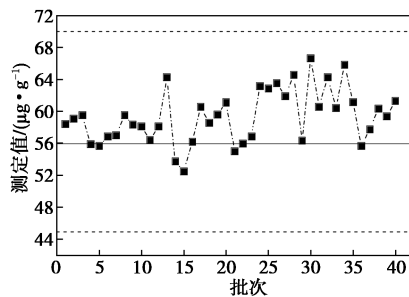
的要求。值得注意的是 WD-XRF 法虽然满足规范要求,并且精密度优于碱熔和高压密闭消解 ICP-MS 法,但是如表 4 所示,岩石标准物质 GBW 07120 大部分稀土元素的标准值都低于 WD-XRF 法的检出限,测定值不可靠,因此 WD-XRF 法受到检出限

的限制不能应用于测试稀土含量极低的地质样品。

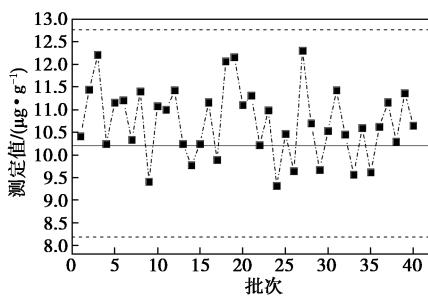
由表4可知,高压密闭消解 ICP-MS 法对上述标准物质的测定虽然也满足规范要求,但是测定结果较标准值整体偏低,尤其是重稀土元素表现更明显,这说明在长时间的高温高压酸溶下,样品的分解是比较完全的,但是稀土元素和氢氟酸会生成难溶氟化物,虽然采用了盐酸复溶残渣,利用氯离子的配合作用可以有效促进复溶,但是氢氟酸赶不尽或者蒸发过干都会造成某些稀土元素复溶不完全,导致测定结果偏低^[18]。综上所述,考虑到地质样品种类、含量及结构的复杂性等因素,碱熔 ICP-MS 法测定值最接近真实值,最适合进行分析大批量的区域地质调查和多金属勘查任务。

2.5 碱熔 ICP-MS 法可行性研究

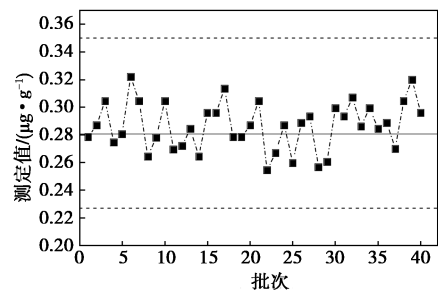
为了验证碱熔 ICP-MS 法在实际工作中的可行性,对内蒙古格鲁其堆山多金属勘察、黑龙江洛古河区矿调和大兴安岭山区生态地质调查中 800 个样品进行测定,每 20 个样品为一批次,共计 40 批次,每批次插入一个国家标准物质 GBW 07105 作为监控样做出质量监控图。每批次带有监控样的测定值如果都落在上下控制线之内,则表明测定结果可靠,数据可用;如果结果落在上下控制线之外,则表明测定值不可信,数据不可用。通过测定,40 个批次的 GBW 07105 中 15 个稀土元素全部满足质量要求,图 1 给出了 GBW 07105 中 4 个代表元素的质量控制图,可以看出,代表元素 La、Sm、Tm 和 Y 的测定



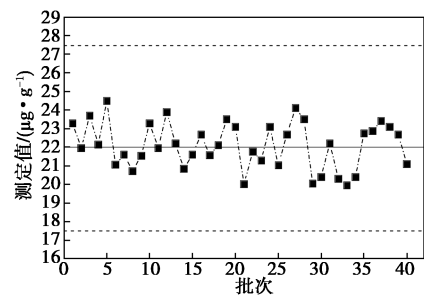
(a) La



(b) Sm



(c) Tm



(d) Y

图1 GBW 07105 中稀土元素质量控制图

(实线为认定值,虚线为质量控制线)

值大多数落在中心线附近并且所有数据都落在控制线之内,说明碱熔 ICP-MS 法能够满足测试质量的要求。

3 结论

针对分析大批量的区域地质调查和多金属勘查任务,采用了过氧化钠碱熔-ICP-MS、高压密闭酸溶-ICP-MS 和粉末压片-WD-XRF 3 种分析方法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素。高压密闭消解-ICP-MS 法的检出限明显优于碱熔 ICP-MS 法和粉末压片 WD-XRF 法;3 种方法测定的国家标准物质稀土元素的相对误差 (RE%) 和精密度 (RSD%) 均满足 DZ/T 0258—2014《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》的要求。验证了碱熔 ICP-MS 法在实际工作中的可行性,测定值最接近真实值,最适合进行分析大批量的区域地质调查和多金属勘查任务。

存在的问题:①粉末压片-WD-XRF 法虽然满足规范要求,并且精密度优于碱熔和密闭酸溶 ICP-MS 法,但是受到检出限高的限制,不能应用于测试稀土含量极低的地质样品;②对于矿物结构复杂的岩石样品,高压密闭消解-ICP-MS 法很难完全打开其晶格结构,因此会造成个别稀土元素测定结果明显低于标准值的现象。

参考文献

- [1] 王中刚,于学元.稀土元素地球化学[M].北京:科学出版社,1989:76-88.
- [2] Smith M P, Moore K, Kavecsánszki D, *et al.* From mantle to critical zone: A review of large and giant sized deposits of the rare earth elements[J]. *Geosci Front*, 2016, 7(3): 315-334.
- [3] 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.
- [4] Karakaş S Y, Gaga E O, Doğançın A, *et al.* Determination of major and rare earth elements in bastnasite ores by ICP-AES[J]. *Anal Lett*, 2004, 37(13): 2701-2709.
- [5] 杨小丽,崔森,杨梅,等.碱熔离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿中痕量稀土元素[J]. *冶金分析*, 2011, 31(3): 11-16.
- [6] Wiethan B A, Nascimento P C, Colim A N, *et al.* Determination of rare earth elements in natural water samples by rapid sequential high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR CS FAAS) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Anal Lett*, 2019, 52(13): 2057-2068.
- [7] 阿丽莉,贺攀红,张盼盼.粉末压片-X 射线荧光光谱法测定地质样品中镧钪镨钆[J]. *冶金分析*, 2019, 39(9): 39-45.
- [8] Nakayama K, Nakamura T. X-ray fluorescence analysis of rare earth elements in rocks using low dilution glass beads[J]. *Anal Sci*, 2005, 21(7): 815-822.
- [9] 周国兴,刘玺祥,崔德松.碱熔 ICP-MS 法测定岩石样品中稀土等 28 种金属元素[J]. *质谱学报*, 2010, 31(2): 120-124.
- [10] 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.
- [11] 张亚峰,冯俊,唐杰,等.基于五酸溶样体系-ICP-MS 同时测定地质样品中稀土等 46 种元素[J]. *质谱学报*, 2016, 37(2): 186-192.
- [12] Masson P, Dalix T. Comparison of open digestion methods for the determination of rare earth elements in plant samples by ICP-MS[J]. *Commun Soil Sci Plan*, 2016, 47(16): 1866-1874.
- [13] Navarro M S, Andrade S, Ulbrich H, *et al.* The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: Testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedure[J]. *Geostand Geoanal Res*, 2008, 32(2): 167-180.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 吴磊,刘义博,王家松,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定锰矿石中的稀土元素前处理方法研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6): 40-46.
- [17] 刘菊琴,李小莉.波长与能量色散复合型 X 射线荧光光谱仪测定海洋沉积物、水系沉积物、岩石和土壤样品中 15 种稀土元素[J]. *冶金分析*, 2018, 38(5): 11-16.
- [18] 李冰,杨红霞.电感耦合等离子体质谱原理及应用[M].北京:地质出版社,2005:147-151. ■
- (上接第 243 页)
- [6] Spilker B, Randhahn J, Grabow H, *et al.* New electrochemical sensor for the detection of hydrogen sulfide and other redox active species[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 612(1): 121-130.
- [7] Radford K J, Cutter G A. Determination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(8): 976-982.
- [8] Ishigami M, Hiraki K, Umemura K, *et al.* A source of hydrogen sulfide and a mechanism of its release in the brain[J]. *Antioxidants and Redox Signaling*, 2009, 11(2): 205-214.
- [9] Zhang C, Wei L, Wei C, *et al.* A FRET-ICT dual-quenching fluorescent probe with large off-on response for H₂S: Synthesis, spectra and bioimaging[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(35): 7505-7508.
- [10] Olson K R. Is hydrogen sulfide a circulating "gasotransmitter" in vertebrate blood[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2009, 1787(7): 856-863.
- [11] Zhou X, Lee S, Xu Z C, *et al.* Recent progress on the development of chemosensors for gases[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(15): 7944-8000.
- [12] Yin J, Hu Y, Yoon J. Fluorescent probes and bioimaging: Alkali metals, alkaline earth metals and pH[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(14): 4619-4644.
- [13] Zhao C, Zhang X, Li K, *et al.* Förster resonance energy transfer switchable self-Assembled micellar nanoprobe: Ratiometric fluorescent trapping of endogenous H₂S generation via fluvastatin-stimulated upregulation[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8490-8498.
- [14] He L, Lin W, Xu Q, *et al.* A new strategy to construct a FRET platform for ratiometric sensing of hydrogen sulfide[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(8): 1510-1513.
- [15] Chao W, Lv W, Zhen X, *et al.* A FRET-based fluorescent probe for imaging H₂S in living cells[J]. *Tetrahedron Letters*, 2013, (54): 6937-6939. ■