

## ICP测定地质样品中的痕量稀土元素

湖北省地质实验室 邹骏城 查美雄 王鹤岭 陈 碧

岩石中痕量稀土元素的含量与配分,是研究岩石成因、形成条件、演化过程以及岩石分类的重要依据,因此要求以痕量级的精密度和准确性来测定稀土元素,用常规方法测定稀土元素是不能满足这个要求的,然而电感耦合等离子体发射光谱法却是目前测定痕量稀土元素中的一种比较理想的手段。

我们在原工作<sup>[1]</sup>的基础上,改用小型离子交换柱,仪器采用法国 Jobin Yvon 公司的 Jy38 型单道扫描光电直读光谱仪,经选用最佳工作条件后,15个稀土元素的检出限都比 Winge, R. K.; Peterson, V. J.; Fassel, V. A. 所发表的值<sup>[2]</sup>低得多,稳定性也较好,根据本法所作的地质部地球化学标准参考样 GSD1~8 的结果来看,证明本法的准确度是好的。对本室的二个岩石管理样作了10份结果,其相对标准偏差为3%左右。样品

经化学处理制成溶液后,测定每份溶液中的15个稀土元素大约要花6分钟的时间。

### 实 验 部 分

#### 1. 仪器和工作条件

主要实验仪器是计算机控制的 Jy38 单道扫描光电直读光谱仪, Jy 公司提供的软件有一个主程序和一个数据外存贮器,而这个主程序又包括14个子程序,每个子程序的内容各不相同,数据外存贮器具有40个单元,每个单元最多能容纳十条谱线所需要的实验数据。所用的仪器和工作条件见表1。

#### 2. 标准溶液和主要试剂

15个稀土元素标准贮备液都用优级纯的盐酸溶解光谱纯的稀土元素氧化物制成1毫克/毫升的溶液100毫升,所用的15个稀土元素标准溶液都是用10%的盐酸将上述贮备液

实验仪器和工作条件 表 1

光谱仪	Jy38, Czerny 旋转器, 焦距一米, 全息光栅 2400 条/毫米, 一级色散率倒数 0.4nm/mm, 波长范围 190—730nm 日本滨松 R106 光电倍增管。
计算机	PDP11/03, 32K, MOS 存贮装置。
RF发生器	Plasma-Therm 公司 (Kresson, N. J) HFP-1500D 型射频发生器, 27.12MHz, 正向功率 0.9KW, 反向功率小于 3W, 工作线圈三圈, 内径 2.5 厘米, 水冷却。
等离子体炬管	三根同轴石英管
雾化室	双层雾化室
雾化器	玻璃同轴雾化器 (武汉材保所制)
雾化气压力	1.8 公斤/平方公分
雾化气流量	0.48 升/分
冷却气流量	12 升/分
提升量	1.2 毫升/分
观察高度	铜管线圈上方 17 毫米。
积分时间	400—1000 毫秒
输出打印	LA36 打印机

按以下配分进行稀释而成。

阳离子树脂交换柱——强酸阳 1 × 8 (聚苯乙烯—二乙烯苯磺酸型, 上海华东化工学院的产品); 100—200 网目; 0.6 × 11 厘米 (在水中测量); H<sup>+</sup> 型; 流速约为 0.32—0.36 毫升/分。

盐酸——3.0N (优级纯, 要标定)。

硝酸——1.5N (优级纯, 要标定)。

EGTA (0.1M)——称取 38.1 克乙二醇乙二醚二胺四乙酸于塑料杯中, 悬浮于 200 毫升水中, 加入 16 克氢氧化钠, 搅至溶解清澈, 加水至 1 升, 贮存于塑料瓶中备用。

### 3. 实验手续

样品处理详见资料 [4]。称取 0.5—1 克样品于刚玉坩埚中, 用过氧化钠熔融 (700

标准溶液 (浓度用微克/毫升表示, 10% HCl 溶液)

元素 标号	Ce	La, Nd	Y	Pr	Sm	Gd, Dy	Eu, Tb, Er, Yb	Ho, Tm	Lu
A	2	1	0.5	0.4	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01
B	20	10	5	4	2.5	1	0.5	0.25	0.1

℃), 以 10 毫升 1:1 三乙醇胺、10 毫升 0.1M 的 EGTA 溶液和 100 毫升水提取, 在电炉上加热至微沸, 取下后加水至 200 毫升, 冷后过滤, 用 1~2% 氢氧化钠溶液洗烧杯及沉淀, 再用 20 毫升 1.25N 硝酸—4% 酒石酸 (含少许抗坏血酸) 分次溶解沉淀于 50 毫升小烧杯中, 摇匀后上柱进行交换, 以 20—25 毫升 1.25N 盐酸继续洗剩下的杂质, 最后用 45 毫升 3N 盐酸洗提稀土元素, 流出液在电热板上浓缩至 2 毫升左右, 用水冲至 10 毫升, 上机测定。

## 结果和讨论

### 1. 仪器工作参数的选择

由于 Jy38 是顺序扫描测定每个元素, 每个外存单元最多只能测 10 个元素, 所以对 15 个稀土元素的测定就得用二个外存单元。

为了提高方法对测定地质样品的灵敏度, 将最终溶液定为 10 毫升, 因此我们对仪器参数的选择采用以下的一些措施, 以保证能在 10 毫升溶液中能分析 15 个稀土元素。

(1) 选用提升量较小的 (1.2~1.5 毫升/分) 雾化器。

(2) 选用波长尽量靠近的参考线和分析线。

(3) 选用峰值测定方式, 以便减少测定时间。

(4) 在保证准确度时, 省掉测量背景。

(5) 在保证检出限满足地质要求的情况下, 减少积分时间。

(6) 对光电倍增管取同一衰减度, 以保证高压稳定, 由此而引起的强度不合适可由积分时间进行调节。

各谱线的实测波长和积分时间等主要参数详见表2。

JY38测定稀土元素的主要参数 表2

元素	波长 Å	光电倍增管衰减	积分时间 (ms)	峰位测量步数	备注
C	2478.56	71	200	20	校正波长用
Lu	2615.42	71	500	10	
Gd	3422.46	71	500	10	
Ho	3455.90	71	800	10	
Tm	3462.18	71	1000	10	
Tb	3509.04	71	1000	10	
Dy	3531.66	71	500	10	
Er	3692.70	71	800	10	
Yb	3694.20	71	400	10	
Ar	4044.42	70	200	20	校正波长用
Nd	4061.18	70	500	10	
La	4086.78	70	400	10	
Eu	4129.74	70	500	10	
Ce	4186.70	70	500	10	
Y	4374.98	70	500	10	
Pr	4408.84	70	1000	10	
Sm	4424.42	70	1000	10	

对各谱线和积分时间等主要参数选择之后,还对不同雾化器在各种功率、雾化器压力和观测高度下各元素谱线的线背比和检出限进行了比较。我们主要考虑地质样品中含量较低而仪器检出限又相对较差的那些元素,主要是Tb和Tm,其次是Pr和Sm。

实验表明,采用同轴玻璃雾化器时,在较低的功率(0.9kw)、较大的雾化压力(1.8公斤/平方公分,流速为0.47升/分)和较高的观察高度(负载线圈上方17毫米处)的情况下,这些稀土元素有较好的线背比和检出限。我们选择的这些条件与Crock<sup>[2]</sup>的有些差异,功率要低250w,在ICP中的测量位置也更接近等离子体的尾焰(Crock的观察高度为14.5毫米)。我们选择的这些条件无疑对基体效应是不利的<sup>[5]</sup>,但由于我们的最终溶液杂质很少,基本上不会产生影响。

## 2. 检出限

本法的检出限列于表3中,这些数据是

在半个月10次测定的平均值,和发表值<sup>[3]</sup>相比要低一些。

本法检出限定义为背景标准偏差的二倍,表3的检出限也均按 $2\sigma$ 计算(文献<sup>[3]</sup>除外)。

表3  
稀土元素波长和测定地质样品时的检出限

元素	波长 Å	检出限*			球粒陨石的 标准值
		本法	文献 <sup>[2]</sup>	发表值 <sup>[3]**</sup>	
La	4086.72	0.017	0.011	0.10	0.330
Ce	4186.60	0.081	0.077	0.52	0.88
Pr	4408.82	0.075	0.16	0.61	0.11
Nd	4061.09	0.056	0.055	0.96	0.60
Sm	4424.34	0.050	0.075	0.54	0.181
Eu	4129.70	0.0064	0.0023	0.043	0.069
Gd	3422.47	0.025	0.045	0.14	0.249
Tb	3509.17	0.028	0.14	0.23	0.047
Dy	3531.17	0.0099	0.062	0.10	0.325
Ho	3456.00	0.0097	0.009	0.057	0.070
Er	3692.65	0.015	0.020	0.18	0.200
Tm	3462.20	0.012	0.013	0.081	0.030
Yb	3694.19	0.0034	0.006	0.03	0.200
Lu	2615.42	0.0023	0.0025	0.01	0.034
Y	4374.94	0.0067	0.0045	0.065	1.96

\* 表中结果以微克/克表示;本法及文献<sup>[2]</sup>为1克样品制成10毫升溶液。

\*\* 按 $3\sigma$ 计算。

## 3. 工作曲线范围

ICP光源测定浓度范围一般可达 $10^5$ 数量级,但是高浓度时读数会有些偏离,如Floyd等人<sup>[6]</sup>用计算机控制的单道扫描直读光谱仪测定地质样品中50个元素时,发现工作曲线和三阶正交多项式相符,故采用回归曲线分析。在我们的分析范围内实验表明工作曲线均为直线,因此采用二点校正标准法,由于采用寻找峰值的方式进行测定,浓度太低时不易找准峰位,所以低点标准一般在检出限20倍以上。当浓度为检出限的5倍以上时,测量结果的偏差一般不大,可以满足分析要求。

## 4. 基体影响

本法采用小柱离子交换分离杂质后,最

终溶液中的杂质基本上分离干净<sup>[4]</sup>, 仅剩下少量的铝, 为此我们作了铝对分析线的影响, 实验表明, 分析溶液中含80微克  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时对分析线均无影响。

### 5. 酸度影响

我们分别作了5~15% HCl (酸度为体积百分比) 对各条稀土元素分析线强度的影

响试验, 结果和文献<sup>[7-9]</sup>相似, 在我们的实验中, 对大多数分析线而言, 盐酸浓度从10~12.5%变化几乎对谱线强度没有影响。

### 6. 准确性和精密度

用本法对一百个地质样品进行了试生产, 与原法<sup>[1]</sup>结果基本一致, 现将各类结果列于表4。

分析结果对照

单位: ppm

表4

样号	含量 元素 方法	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
GSD-1	本法	38.2	80.0	11.2	37.1	7.63	1.73	5.60	0.98	4.37	0.81	2.27	0.43	2.40	0.37	22.6
	**1	36.7	79.3	9.71	38.71	7.42	1.74	6.10	0.87	4.70	1.14	2.71	0.59	2.39	0.46	22.0
	**2	35.3		9.80			1.60		0.73		0.62		0.37		0.44	
	**3	36.3	84.4		46.7	6.50	1.60	6.20	0.82	4.40			0.38	2.00	0.34	
GSD-2	本法	86.9	189	22.8	60.8	12.1	0.47	8.73	1.90	11.2	2.37	8.30	1.50	10.2	1.60	67.2
	1	88.1	191.8	15.90	58.6	11.4	0.52	11.8	2.36	12.5	2.71	8.90	1.71	12.1	1.12	62.9
	2	83.3		21.35			0.61		2.00		2.80		1.70		1.90	
	3	90.9	197.0		61.2	10.0	0.36	9.80	1.70	10.3		4.90	1.40	10.6	1.60	
GSD-3	本法	35.4	66.6	8.87	27.3	5.43	1.20	4.30	0.79	4.17	0.82	2.43	0.44	2.47	0.39	22.0
	1	37.6	65.0	7.58	27.1	5.83	1.25	5.30	0.75	4.40	1.10	2.52	0.53	2.55		23.3
	2	38.3		8.73			1.10		0.69		0.75		0.39		0.34	
	3	37.4	66.5			5.40	1.30	4.65	0.69	4.00			0.32	2.70	0.37	
GSD-4	本法	39.1	83.1	10.6	32.1	6.56	1.20	5.23	0.97	4.93	0.96	2.90	0.49	2.93	0.43	27.1
	1	36.2	77.6	8.27	30.9	5.96	1.19	5.30	0.97	4.90	1.29	2.71	0.57	2.80	0.43	25.1
	2	36.5		8.65			1.10		1.10		0.88		0.48		0.63	
	3	37.2	79.1		36.4	6.00	1.30	4.60	0.82	4.50			0.44	2.80	0.39	
Fe R-2	本法	12.5	24.2	3.3	12.2	2.7	1.3	2.1	0.38	2.10	0.45	1.4	0.22	1.3	0.20	12.6
	*A值	14 ?				2.6 ?								1.3 ?		15 ?
	*B值		32.12, 16.0, 11		15		1.32 1.10	2.0	0.49 0.32	2.36	0.6				0.26 0.23	
Fe R-3	本法	2.1	2.5	0.38	1.6	0.54	0.23	0.31	0.07	0.36	0.09	0.27	0.04	0.26	0.04	3.3
	*A值	2 ?				0.6 ?								0.27		6 ?
	*B值		5				0.24 0.18	0.3		0.34	0.08				0.09 0.06	

\* 系加拿大地质调查所制备的铁矿标样报告。

A值为推荐值; B值为汇报值指的是分析单位向加拿大地质调查所报的结果。13个单位报了稀土结果, 其中5个单位用X射线荧光法, 4个单位用ICP法, 4个单位用中子活化法。

\*\* 方法1为地质部测试所ICD结果; 方法2为原子能研究所火花源质谱结果; 方法3为原子能研究所中子活化结果。

### 参考文献

- (1) 邹骏城等, 全国岩矿分析经验交流会论文选, 1980
- (2) Crock J. G. et al., Anal. Chem., 54, 1333, 1982.
- (3) Winge R. K. et al., Appl. Spectrosc., 33, 206, 1979.

- (4) 陈仁逊等, 小型交换柱上稀土元素的选择性分离及其等离子炬光谱测定, 湖北地质实验, 1, 1982.
- (5) Boumans P. W. J. M., Spectrochim. Acta, 31B, 355, 1976.
- (6) Floyd M. A. et al., Anal. Chem., 52, 2168, 1980.
- (7) Greenfield S. et al., Anal. Chim. Acta, 84,

- 67,1976.  
[8] Dahlquist R. L. et al.; Appl. Spectrosc., 32,1,1978.  
[9] Maessen F. J. M. J. ; Spectrochim. Acta, 37B, 517,1982.

## Determination of REE in Geological Materials by Using ICP Spectrometry

Zou Jun-cheng

Determination of trace amounts of REE with ICP spectroanalyzer JY 38 controlled by PDP 11/03 computer was described. The geochemical samples were fused with  $\text{Na}_2\text{O}_2$  and separated by ion-exchanging on a column ( $0.6 \times 11\text{cm}$ ) of cation exchange resin. The detection limits of this method are from  $0.23\mu\text{g}/1$  (Lu) to  $8.1\mu\text{g}/1$  (Ce) for 15 RE elements. The relative standard deviation for ten determinations of GSD reference samples is about 3%.