

## ppb级稀土元素分量等离子光谱测定的研究

袁玄晖 曾惠芳 伍新宇 温宏利 殷宁万

(地质部岩矿测试技术研究所)

目前许多地质科学工作者认为地球的原始物质成分与球粒陨石相似。由此可利用地质样品中稀土元素的含量与配分关系解决一系列重大地质问题,如地质年龄、矿物岩石成因,岩浆演化、物质来源等等。我们的报告旨在满足以上理论对稀土元素测定的要求。为此,我们拟定一个检出限低、准确度高,能同时测定全部稀土元素的分析方法。

本报告以研究地球化学样品为主。等离子发生器为上海Gp3.5—D1型。由于水平放置炬管,各稀土元素的检测能力可提高十倍左右。在不去溶装置条件下,各个不同元素的目视觉察限为 $0.00x \sim 0.0x$ 微克/毫升,去溶条件下,不同元素的目视觉察限为 $0.0000x \sim 0.00x$ 微克/毫升。最大取样量为1克,不同元素的测定范围为 $x \sim x \times 10$ ppb,此值可以满足目前地质工作的需要。去溶与不去溶的分析流程共用一套装置。

### 一、工作条件

1. 高频发生器: Gp3.5—D1型,工作频率30—40兆周,灯丝电压12.6伏,阳压4千伏,阳流0.72安,栅流120毫安。

2. 光谱仪: ДФС-13-2型平面光栅光谱仪。光栅刻线1200条/毫米,色散率2埃/毫米,闪耀波长3000埃。中心波长3630埃,波段范围3422—3888埃。狭缝宽度30微米,单透镜照明,聚光镜焦距75毫米,光源1:1成像于狭缝上。

3. 曝光: 60秒,样品之间清洗,不去溶用30秒,去溶用90秒。清洗液用10%盐酸,感光板ORWO—UV<sub>2</sub>相板,或国产II型相板。

4. 显影: A, B混合显影液, 20℃, 显影3分钟, 定影5分钟。

5. 测光: 蔡司II型测微光度计, 测量狭缝宽度0.2毫米。P标尺测光, 以 $P - \log C$ 与 $\Delta P - \log C$ 绘制工作曲线。

6. 雾化器: 玻璃同心气动雾化器。

7. 雾化室: (即加热室)及冷凝器: 自制全套石英器皿(见图3)。

8. 炬管: 石英三管同心炬管, 外管内径18毫米, 中管外径17毫米, 内径13毫米, 内管喷口口径1.6毫米(1.6毫米—1.9毫米)。

9. 工作线圈: 用直径6毫米的圆铜管绕制二匝。线圈内径24毫米, 线圈间距3毫米。

10. 氩气流量: 冷却气15升/分, 等离子气0.5升/分。载气流量0.8升/分, 压力1.8公斤/厘米<sup>2</sup>。

11. 空气用量: 采用无噪声空气压缩机供气, 压力为2公斤/厘米<sup>2</sup>, 流量30升/分。

### 二、实验部分

#### 1. 水平放置炬管:

Dermers等<sup>(2,3)</sup>曾对水平炬管作了必要工作。对水平炬管可以理解为受激原子在被测光区通道的停留时间较长, 所得谱线的光强较高。特别是将等离子炬管沿摄谱仪光轴水平放置, 炬管通道对准狭缝, 炬焰外围的极强辐射光不能大量进入狭缝, 使光谱背景显著降低。谱线强度显著增大实验数据表明, 稀土元素包括钪在内共16个元素, 其觉察限比垂直炬管降低10倍左右(表3)。

水平炬管的放置位置是很重要的。经过调试, 其最佳条件是将炬管的内管顶端放在透镜的两倍焦距上, 全狭缝图象的中间部分增宽, 通道的背景随宽度增大而减弱(图1)。而且, 观测区将大于我们所选用的狭缝高度(图2), 效果良好, 根据经验, 可在炬管口前50毫米处的下方装一个鱼尾型的通风管通入空气流, 把等离子尾焰吹向抽风道(图3), 以免尾焰高温影响透镜。

空气流可用附有小气箱的空气压缩机或气罐供气。要注意供气畅通。否则骤然断气, 就有损伤透镜的危险。

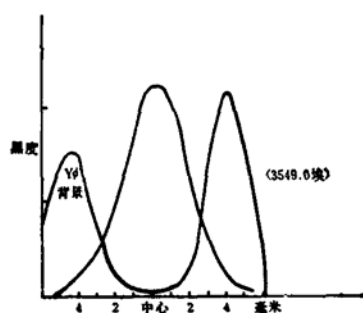


图1 水平炬管谱线强度与背景分布图

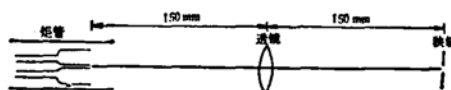


图2 水平炬管的光路图

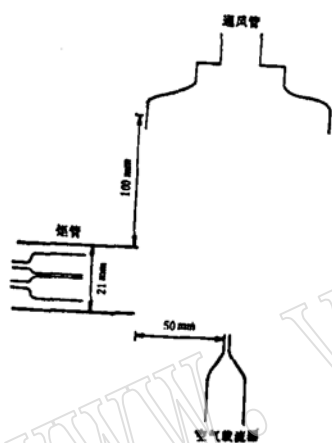


图3 炬管、空气过滤器及通风管的位置图

## 2. 去溶作用:

去溶装置是在已有资料的基础上根据新的工作需要而设计的(图4)。

雾化室与冷凝器全系石英管制成。加热器外层绕一根一千瓦的电炉丝,炉丝中间环绕一根石棉绳,以保持其距离恒定,受热均匀。这套装置水平放置在支架上。电炉丝及测温器与控制雾化室温度的控温器连接在一起。加热出口处接一个小的冷凝器。雾化室(加热器)内温度为 $300^{\circ}\text{C}$ ,它的进口塞(同时固定雾化器)最好是用耐高温的材料,也可以用一般的橡皮塞。橡皮塞前放置一个石英片,此片既可耐高温,又可以防酸腐蚀。工作线圈冷却水要与冷凝器冷却水分开通水。

实验中以 $0^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$ 作为温度条件,按选定条件摄谱。由实验得知,随加热温度增高,谱线强度增大,当温度超过 $300^{\circ}\text{C}$ 时,背景强度随之也增大,同时清洗

时间要长。最后选定 $300^{\circ}\text{C}$ 为摄谱条件。

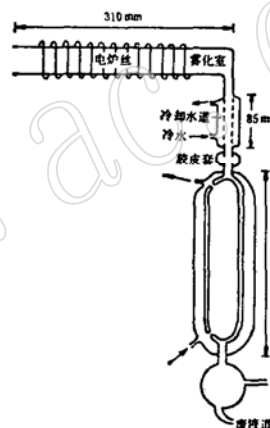


图4 雾化室(加热室)与冷凝器

## 3. 离子交换分离

离子交换柱:  $130\text{mm} \times 179\text{mm}^2$

强酸 I 号 [HK90-100目] (南开大学产品)。

淋洗曲线,以人工配制成有一定量稀土元素和每毫升含表1所示基体元素化合物量的溶液。将溶液倾入交换柱。

淋洗剂: 50毫升 $1.75\text{N HCl}$ 和150毫升 $2\text{N HNO}_3$ 淋洗铝、钙、镁、铁、钛等杂质元素。200毫升 $4\text{N HCl}$ 淋洗稀土元素和钪。

上柱溶液 $0.8\text{N HCl}$ ;流速 $0.5-0.8$ 毫升/分。每25毫升收集一次,一直淋洗到各杂质元素除净。对各次淋洗溶液中杂质元素(基体元素)用容量法与原子吸收法定量测定。

由表1可见,铝、铁氧化物含量较大。但经过加入三乙醇胺处理,铝、铁形成络合物被分离。淋洗曲线见图6。在同样条件下,氧化钙约共余110微

克。在分析溶液为10毫升时，每毫升约含氧化钙11微克。从实验得知，10微克/毫升的氧化钙对稀土测定基本没有影响。实际在熔矿时，由于样品中钙、镁含量不一，管柱、树脂、操作有差别，所测

200毫升4N HCl溶液淋洗后，所收集溶液总量中测得所余基体元素的含量 表 1

基体元素	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
加入量(毫升)	200	100	200	100	3	20
余量(毫升)	14.8	11.7	0.11	0	0	0

钙、镁有可能超过上值。

由图 5 可见，采用2N HNO<sub>3</sub>淋洗杂质元素，Mg基本上全部淋洗下来，Ca余量较少，淋洗效果较好。

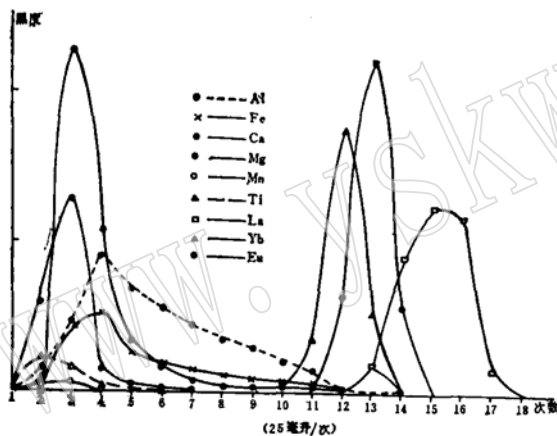


图 5 淋洗曲线

(Yb, Eu, La各代表前中后三类稀土元素的淋洗情况。)

### 三、分析方法与数据

本研究报告以水平放置炬管为基础，分别不去溶与去溶两种不同条件。地质物料样品经过离子交换后进行超痕量稀土元素分量的测定。

1. 测定稀土元素所用谱线所得目视觉界限，相对标准偏差见表3。

2. 回收试验，采用人工合成标准样品，按样品分析流程处理后，测得结果见表4。

#### 3. 标准配制

取15种稀土元素及钪的氧化物，按元素重量配制一系列标准。不去溶测定时，标准系列为0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 5, 10微克/毫升。去溶测定时 Ce, Pr, Tb, Nb, Sm, Lu(A组) 的量应比

其他元素(B组) 的量十倍。单位为微克/毫升。

- (1) { 0.001 (A组)  
0.0001 (B组)
- (2) { 0.002 (A组)  
0.0002 (B组)
- (3) { 0.003 (A组)  
0.0003 (B组)
- (4) { 0.01 (A组)  
0.001 (B组)
- (5) { 0.03 (A组)  
0.003 (B组)
- (6) { 0.1 (A组)  
0.01 (B组)
- (7) { 0.3 (A组)  
0.03 (B组)
- (8) { 1 (A组)  
0.1 (B组)

在配制过程中，每个标准加入HfO<sub>2</sub>15微克/毫升。加入基体元素CaO 50微克/毫升。

### 4. 样品分析

称取1克样品，置于18毫升高铝坩埚内(成批坩埚要事先检查空白)，按1:4比例加入过氧化钠，在650—700℃熔融10分钟，冷却后，将有熔融物的坩埚，放入250毫升烧杯中，加入10%的三乙醇胺10毫升，再加30毫升的水，煮沸数分钟后提取，洗出坩埚。溶液放置冷却，用致密滤纸过滤，以1% NaOH溶液洗涤沉淀5—6次，用热HCl(1:1)8毫升溶解沉淀于原烧杯中，再用5%热盐酸洗至200毫升，搅匀，溶液酸度约0.8N，全部移入离子交换柱中，以每分钟0.5—0.8毫升的流速进行交换。待溶液流完后，先用1.75N HCl淋洗液50毫升，继用2N HNO<sub>3</sub>淋洗液150毫升以同样流速淋洗Fe、Al、Ti、Mn、Ca、和Mg。用4N HCl淋洗液200毫升以同样流速淋洗稀土和钪。将稀土元素和钪的淋洗液加热蒸发至1—2毫升，移入10毫升比色管中，加入150微克/毫升内标元素HfO<sub>2</sub>溶液1毫升，用水稀释至刻度(溶液酸度在10%内)，摇匀。按前述工作条件测定。

#### 5. 分析数据对比:

### 四、讨论

1. 本方法在实验过程中发现去溶流程结果偏低。这种偏低现象可能是所谓的“去溶干扰”。据

线对波长及不同工作条件下觉察限与相对标准偏差的对比

表 2

元素	线对波长(A)	直立炬管不去溶程序		水平炬管不去溶程序		水平炬管去溶程序	
		觉察限	相对标准偏差 %	觉察限	相对标准偏差 %	觉察限	相对标准偏差 %
镧	La II 3794.7/Hf II 3806.07	0.025	1.9* 5.3	0.005	4.6	0.0005	5
铈	Ca II 3801.5/Hf II 3806.07	0.25	3	0.025	2.8	0.005	4.8
镨	Pr II 3830.7/Hf II 3817.21	0.25		0.03	5	0.005	4.3
镨	Pr 4179.42						
钕	Nd II 3863.3/Hf II 3867.3	0.25		0.025	3	0.001	4.5
钐	Sm II 3568.2/Hf II 3462.64	0.1	2.6	0.01	6.8	0.001	4.2
铕	Eu II 3819.6/Hf II 3817.21	0.01	3	0.001	3.5	0.0002	4.4
钆	Gd II 3422.47/Hf II 3867.3	0.025		0.005	2.3	0.0005	2.5
铽	Tb II 3509.1/Hf II 3462.64	0.1	2.6	0.01	1.8	0.0005	3.8
镱	Dy II 3531.7/Hf II 3462.64	0.025		0.0025	3.2	0.0003	6.9
铒	Ho II 3458.0/Hf II 3462.64	0.025		0.003	2	0.0003	3.4
铥	Er II 3692.6/Hf II 3817.21	0.025		0.0025	6.7	0.0003	3.4
镱	Tm II 3462.2/Hf II 3462.64	0.025		0.0025	5.2	0.0003	3.9
镱	Yb II 3694.1/Hf II 3817.21	0.01	1.9* 3	0.001	2	0.00005	5
铪	Y II 3710.3/Hf II 3817.21	0.01	1.7* 3.3	0.001	3.3	0.00005	5
镱	Lu II 3507.3/Hf II 3462.64	0.5	6	0.05	3.6	0.005	8.4
镱	Lu 3397.07/Hf II 3462.64	0.025		0.003		0.0003	-0.01
钪	Sc II 3613.8/Hf II 3462.64	0.01		0.001	1.9	0.00005	3.8

\*在含量高十倍时测出

水平炬管去溶流程与不去溶流程测定的回收情况

表 3

元 素	加入量PPm	回 收 量		元 素	加入量PPm	回 收 量	
		不去溶程序	去溶程序			不去溶程度	去溶程度
La	33	30	33	Tb	33	30	30
Ce	100	90	96	Dy	33	29	35
Pr	—	—	—	HO	33	28	30
Nd	33	34	33	Er	30	31	31
Sm	33	33	32	Tm	20	19	21
Eu	10	9.3	10.5	Yb	33	28	32.5
Gd	33	30	31	Lu	10	9.2	8.8

观察, 去溶程序中雾化室温度很高, 若盐分较大, 逐渐在雾化室的管壁上积结, 伴随有待测的稀土元素。如加入内标元素钐, 采用相对强度绘制工作曲线, 可消除其影响。

2. 大部分钙离子虽已除去, 残余的钙还会有一定影响, 为了尽量缩小标准溶液与样品溶液的差异, 可向标准溶液中加入钙溶液, 使标准溶液中钙

量不超过50微克/毫升。

3. 本方法限于波段长度, 所选 Pr-3830.7 Å, Lu-3507.3, 灵敏度较差。如必须测知Pr及Lu低含量时, 可采用 Pr-4179.42 Å, Lu-3397.07 Å。

4. 本方法经过 300 多个分析验证, 其结果良好。

注: 段玉然和罗松光同志参加了部分工作。

样品分析结果

表 4

元素	分 析 结 果 (PPm)							推 差 值
	GSD-7			GSD-3			MRG-1 (国际标准)辉长岩	
	ICP—水平 炬管 本方法	中子活化 上: 401所 下: 物探所	火花源质谱	ICP—水平 炬管 本方法	中子活化 上: 401所 下: 物探所	火花源质谱	ICP—水平炬管 本方法	
La	42.6	40.9 42	45.8	39.2	37.1 36	35.8	7.8	10
Ce	78	79 82	85.6	62.8	67.2 65	68.2	24.4	25
Pr	9.5		10.7	7.6		9.3	4.0	
Nd	34.7	35.6	48.2	25.9		33.7	19.3	19
Sm	5.9	5.6 5.3	10.6	6.4	5.2 4.8	7.1	5	5
Eu	1.4	1.2 1.3	3.2	1.3	1.3 1.2	2.5	1.3	1.4
Gd	6.7	7.5	8.4	6.1	5.9	12.6	4.3	
Tb	0.7	0.77	1.5	0.75	0.71	1.6	0.77	
Dy	4.3	3.2	9	4.3	4.3	8.5	2.6	3
Ho	1		1.2	0.96		1.4	0.52	0.5
Er	2.2		8.3	2.1		10.9	1.1	
Tm	0.54	3.4	0.8	0.49	0.36	0.7	0.12	0.1
Yb	2.5	2.4	2.6	2.5	2.6	3.9	0.8	1
Y	26	23.5		23.6	21		12	16
Lu	0.42	0.34	0.6	0.58	0.38	0.7		
Sc	14.5	13.9		15	14.5		43	48

6,584 (1979).

## 主要参考文献

1. D. R. Demers, Appl. Spectro., 33, 6,

2. A. Danielsson, et. al., ICP Information Newsletter 5, 3, 138 (1979).

## STUDIES OF THE DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS AT ppb. LEVEL WITH ICP SPECTROMETRY

Yuan Xuanhui

This work concerns analyses performed by emission spectrometry employing ICP source for sample excitation. A domestic plasma generator was used and the torch was positioned horizontally to reduce background caused by intense plasma radiation and to increase the residence time of excited atoms in the source path, so that the limits of determination of 16 rare earth elements including scandium were nearly tenfold lower than that of conventional vertically positioned torch. The detection limits of different elements were in the range of  $0.00x-0.0x \mu\text{g/ml}$ . and would be in the range of  $0.0000x-0.00x \mu\text{g/ml}$ . if desolvation system was used. The RSD are usually around 4%.