

等离子体直读光谱法同时测定岩石 中15个痕量稀土元素

中国地质科学院岩矿测试技术研究所

袁玄晖 阙松桥 伍新宇 殷宁万

近年来,着地质学科的研究需要,稀土元素的分析手段不断向深度发展。为了制作稀土球粒陨石标准化分布型式图,要求准确测定痕量稀土元素,同时还由于各种岩石的基体变化不一,造岩元素所产生的谱线干扰以及可变的背景干扰都给痕量稀土元素的测定带来困难,所以,一般都需要进行预处理,将岩石的主元素分离,并使稀土元素相对浓缩^(1,2,3,4)。

本文介绍的方法是在原来的熔样和阳离子交换树脂分离的基础上,利用 Jarrell—Ash 1160 等离子体多道直读分光计对15个稀土元素进行同时测定。

试验部份

1. 熔样与离子交换分离:为了使某些含稀土元素的矿物(特别是锆石)溶解完全,选择了过氧化钠熔融法。碱性滤液酸化后经强酸一号阳离子树脂交换。用2N HNO₃淋洗杂质元素;用4N HCl淋洗稀土元素。淋洗液经蒸发浓缩至小体积后直接喷入等离子体。有关离子交换过程的试验请参看报告^①。

2. 标准溶液:单个的稀土元素标准贮备液用 Johnson Matthey 光谱纯试剂配制⁽⁵⁾,然后将其稀释,组合为7个标准溶液;标准 RES₁ 为10% HCl;标准 RES₂ 含5ppm的Ce、Gd、La、Lu、Y、Er;标准 RES₃ 含有5ppm的Nd、Tb、Eu、Yb、Sm;标准 RES₄ 含5ppm的Dy、Tm、Pr、Sc、Ho;标准 RES₅ 含100ppm的Fe、Al、Ce、Mg、Ti、Cr;标准 RES₆ 含10ppm的Zr、Ta、Pt、Th;RES₇ 含10ppm的Be、Nb、Sr、Ba。标准液的酸度均为10%盐酸溶液。

在组合标准时,为避免谱线相互干扰,某些元素不能放在同一标准液里。例如,浓度较大的造岩元素单独为一组;Pr与Gd、Ce、Sm, Ho与Y、Tb, Dy与Ce分别配制在不同的标准液中。此外,还配有一个监控溶液 Cs,它含有适量的15个稀土元素。该溶液每隔10个样品分析一次,作为质量监控之用。

3. 仪器: Jarrell—Ash 1160 型等离子体 AtomComp 直读分光计系统。

(1) ICAP 激发源及雾化装置: Jarrell—Ash 2500RF 发生器, 2.5KW, 27.1MHz, 功率自动控制在1kw(反射功率控制在5w左右)。样品的气溶胶由高盐雾化器⁽⁶⁾在 Rainin Rabbit 蠕动泵和0.4升/分的载气下产生。提升率为3毫升/分。气溶胶经由一个带挡板的雾化室进入炬管。等离子体由流量为17升/分的冷却气支撑着。

(2) 分光计: 0.75米分光计。25微米的人射狭缝为工作线圈上方17mm处的等离子体通道所照明。附有 Mark V0.5 Ebert 扫描分光计及多点光谱移位系统。分析通道共60个。在稀土元素分析中,除启用15个稀土元素通道外,尚启用常见伴生元素 Ca、Mg、Al、Fe、Cr、Th、Zr、Ti、Sc 等通道。

(3) 计算机: 分光计系统的操作以及数据的处理均由一内存为64k的PDP11/23计算机来控制。专用软件是以DEC公司的RSX-11M操作系统为基础的 Jarrell—Ash SAIL-3 软件。外存储为5兆字的RLOI硬磁盘。输入输出设备为LA-120行式打印机和VT-100显示器。计算机帮助执行仪器的控制、曲线拟合、打印格式、数据收集、干扰校正、分析结果的平均与数据打印等功能。

4. 分析通道及检出限: 仪器的各个稀土元素的通道是固定的,其波长及检出限列于表1。

5. 分析前的准备工作: 仪器的最佳工作条件用1ppm的Mo溶液进行选定。最佳条件为: 功率—1kw; 观察高度—17mm; 雾化器压力—2公斤/厘米²。事先,根据具体的分析要求,编好控制表编辑程序(CTE)的分析控制表(ACT)。它包括特定样品工作条件并将原始数据处理成有用数据。ACT共分15组(第5、6组暂未用);第一组包括ACT名称、LCN总数、曝光时间、打印格式、三点光谱移位器校正程序的设定值。第二组列出元素名、波

① 殷宁万等利用ICP光谱法测定岩石中痕量稀土元素和统一地质部测试所

稀土元素的谱线波长及检出限 表 1

通道 (Å°)	检出限 (ppm)	通道 (Å°)	检出限 (ppm)
Ce 4186.59	0.027	Pr 4100.75	0.014
Dy 3531.71	0.0013	Sm 4424.34	0.01
Eu 3907.11	0.0017	Tb 3509.17	0.003
Gd 3646.19	0.007	Tm 3131.26	0.0019
Ho 3456.00	0.0012	Y 3710.30	0.0006
La 3794.77	0.002	Yb 3289.37	0.0004
Lu*2195.54	0.024	Er 3906.31*	0.009
Nd 3863.41	0.01		

* 出厂时 Er3672.30Å°选线不当, 现用n+1的 Er3906Å°作分析。Lu通道待调整

长、谱线左右位移背景常数。第三组包括标准曲线的数据(A₀, A₁)、打印优先权、有效数字位及高低浓度检出限。第四组列有元素干扰校正数据。第七组为标准化的标准名称。第八组为ACT中每个元素的高低浓度的标准。第九组列出第一个标准的浓度, 第十至十五组列出第2—7个标准的浓度。

6. 干扰研究: 岩石经碱熔、加三乙醇胺掩蔽铁、铝, 过滤及离子交换树脂分离之后, 大部份干扰元素业已分离。然而, 由于各种类型的岩石成份变化较大, 高铝坩埚熔下来的铝量不易控制, 且尚有一些残留元素与稀土元素在一起, 所以, 还必须对谱线重叠和背景变动所引起的可能干扰进行观察。利用仪器的光谱移位器对每个稀土元素的通道都作了3 Å°波长范围内的63点扫描。要描述溶液有: 样品溶液RESPS₁、10% HCl 空白溶液REBKS₁ 以及分析元素的标准溶液 RESTS₁。从这三种溶液的描述图上可以判断出是否要用背景校正。从图 1 可以看出, 样品溶液与标准溶液之间的背景变化并不显著, 故而可以省略背景校正。必要时, 可参考标样中测定低含量元素的干扰情况来确定扣除背景事宜。关于谱线干扰的情况, 可以根据有关资料^(7,8,9)查出各条稀土元素谱线的±0.6 Å°范围内可能有的干扰线并根据样品溶液经处理后可能有少量的Ca、Mg、Al、Fe、Ti, 及Th、Cr、Ba、Zr等元素存在的情况, 把可疑的干扰元素与分析元素描述在同一张图上, 以确认所有的干扰谱线。如干扰线部份地与分析线重叠, 则用实验方法求得校正因数⁽¹⁰⁾。然后, 将这些校正因数以合理的顺序编入程序第四组, 通过计算机在分析过程中进行校正。图 2是Sm受干扰的描述图。

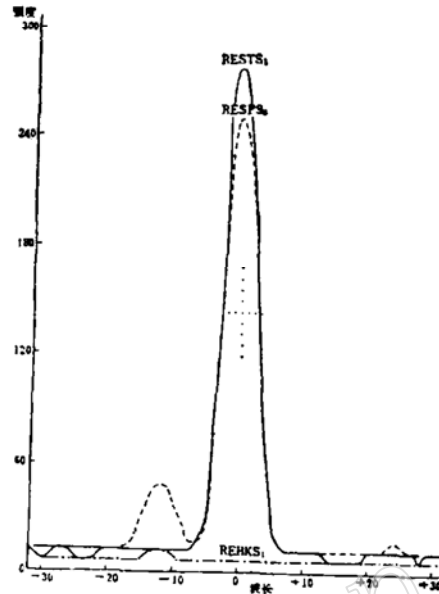


图 1 Yb3289 Å附近的样品溶液, 标准溶液和空白溶液的波长描述

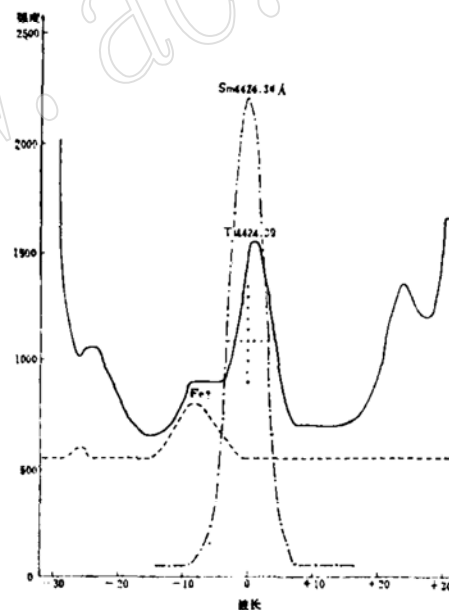


图 2 Sm4424 Å受Ti4424 Å和Fe干扰的情况

二、样品分析

取岩石样 1 克置高铝坩埚中, 加过氧化钠 6 克, 在 650°C 马弗炉中熔融。冷后, 将坩埚置 250 毫升烧杯中, 加 10% 三乙醇胺 10 毫升, 温水提取, 洗出坩埚, 用水稀释至约 100 毫升, 加热煮沸。冷后, 用慢速滤纸过滤, 以 1% NaOH 溶液洗涤沉淀。用热 HCl(1:1) 8 毫升溶解沉淀于原烧杯中, 再用 10% HCl 洗至 100 毫升, 加水至 200 毫升(溶液酸度约 0.6N)。将全部溶液以 0.5 毫升/分流速通过 $\phi 15 \times 100$ 毫米

交换柱(内装强酸 1 号树脂, 粒度 60—100 目)。待溶液流完后, 先用 1.75N HCl 75 毫升淋洗, 继之用 2NHNO₃ 150 毫升淋洗洗脱 Ca、Mg、Al、Fe、Ti、Mn。用 4N HCl 200 毫升洗脱稀土元素, 收集于烧杯中并蒸发到 1—2 毫升后移入 5 或 10 毫升比色管中, 用水稀释到刻度后备用。先点燃等离子体, 吸喷去离子水约半小时使仪器趋于稳定。此时, 输入样品分析操作程序(SAT)进行汞描述(待测微计读数达稳定读数即可工作)并吸喷 Er 溶液以检查 n+1 通道的光电响应是否达到最大。然后, 用 7 个标准溶液进行仪器的标准化。最后, 用 Cs 监控溶液检查仪器的标准化过程是否正确。以下即可进行样品分析。每个样品测定三次, 每次曝光 10 秒, 水洗 60 秒, 样液洗 30 秒。2 分 20 秒后, 在行式打印机上打印出平均结果, 如在程序中使用了稀释因数和单位换算因数, 则可打印出原样中的稀土含量。

三、分析结果及对比:

使用本方法曾分析过上千个岩石中的痕量稀土元素供岩石成因研究之用。表 2 是地质矿产部地球化学水系沉积物标准参考样 GSD₄ 以及国际标样 MRG-1 和 BR 的稀土元素结果及对比情况。本方法

的精度(RSD)如表 3 所示, 样品为湖北闪长岩, 测定 10 次。图 3 是根据几个典型花岗岩的稀土元素分

稀土元素的分析结果 (ug/g) 及对比表 2

元素	地质矿产部标样 GSD-4		国际标样 MRG-1		国际标样 BR	
	中子活化法	本法	推荐值	本法	推荐值	本法
La	37.2	36.3	10	9.4	80	66
Ce	79.1	76.1	25	26.9	140	136
Pr	—	8.2	(3.6—9)	4	—	18
Nd	37.7	31.5	19	19	60	67.6
Sm	6	5.9	5	4.9	12	14
Eu	1.3	1.2	1.4	1.5	3.7	5.5
Gd	7.8	5.3	3.2—5	5	(7.3—13)	10.4
Tb	0.82	0.84	(0.46—0.53)	0.54	(1.1)	0.18
Dy	4.8	5	3	3.2	(6.1—9)	6.7
Ho	—	1.3	0.5	0.74	—	1.6
Er	—	3.2	0.95—1.1	1.4	—	2.2
Tm	0.5	0.41	0.1	0.16	—	0.42
Yb	2.8	2.7	1	0.89	2	1.85
Lu	0.39	0.58	0.2	0.4	0.13—0.27	0.28
Y	26.5	26.2	16	13.9	30	27

分析结果的精度

表 3

元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	H	Er	Tm	Yb	Lu	Y
含量	63.7	120.4	12.7	43.9	8.12	1.82	5.29	0.55	3.58	0.95	2.22	0.33	1.64	(0.04)	17
RSD	4.9	1.5	2.17	1.04	1.38	1.38	1.3	5.5	1.2	1.56	2.9	5.3	1.5		1.4

析结果与球粒陨石相比较而绘制的稀土球粒陨石标准化分布型式图。由图可见, 根据本法的稀土元素分析数据可以绘制出标准化模式曲线。

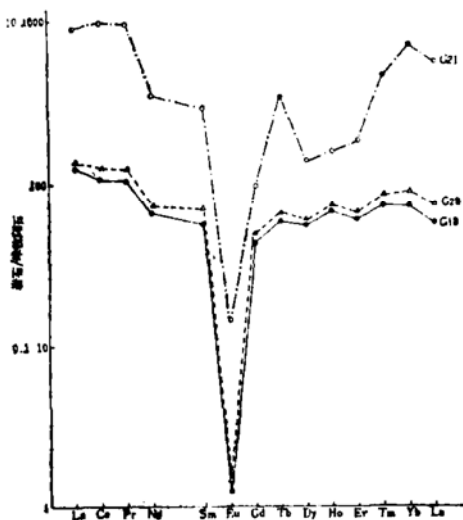


图 3 标准化模式曲线

参 考 文 献

- (1) 袁玄晖等 PPb 级稀土元素等离子光谱测定的研究—见《岩石矿物及测试》1, 地质出版社, 1983。
- (2) A. E. Watson, T. W. Steele, E. A. Jones and M. Goncalves, Spectrochimica Acta **36**, 785 (1981)。
- (3) J. N. Walsh, F. Buckley and J. Barker, Chemical Geology **33**, 141 (1981)。
- (4) J. G. Crock and F. E. Lichte, ICP Information Newsletter **7**, 129 (1981)。
- (5) A. F. Ward, Jarrell-Ash Plasma Newsletter **1**, 14 (1978)。
- (6) C. C. Wohlers et. al., ICP Information Newsletter **6**, 500 (1981)。
- (7) R. K. Winge, V. J. Peterson and V. A. Fassel, Applied Spectroscopy **33**, 206 (1979)。
- (8) M. D. Parsons, A. Foster, D. Anderson,

"An atlas of spectral interferences in ICP spectroscopy", Plenum Press, 1980.

[9] P.W. J. M. Boumans, "Line coincidence tables for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", Pergamon Press, 1980.

[10] D. Marciello and A. F. Ward, Jarrell-

Ash Plasma Newsletter 1,12(1978).

THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF 15 TRACE RARE EARTH ELEMENTS IN ROCKS BY PLASMA ATOMCOMP DIRECT READING SPECTROMETER SYSTEM

Yuan Xuan-hui

A method for the determination of rare earth elements at chondritic abundance levels is described. Dissolution of rock samples is accomplished by sodium peroxide fusion. Rare earth elements are separated from matrix concomitants and preconcentrated by cation exchange employing No. 1 resin. The analysis of the samples is performed on a Jarrell-Ash model 1160 Atom-Comp spectrometer with 60 channels. A DEC PDP 11/23 minicomputer controls the ICAP spectrometer and is interfaced to a LA-120 DECwriter for data reporting. A precision of 1-5.5% (RSD) was attained. Analyses of several hundreds of rock samples showed that the method is well suited to the routine simultaneous determination of 15 rare earth elements.