

发射光谱法测定岩石中十五个痕量稀土元素

俞祖根 谢如玉

冶金部天津地质调查所

岩石中稀土元素的配分可作为地壳、地幔演化的标志,尤其是元素Eu,就是地质时代和物质来源的指示剂。因此,岩石中痕量稀土元素的测定越来越引起地质工作者的关注^[1]。

岩石中痕量稀土元素的分析方法有中子活化法,同位素稀释法,火花源质谱法。这些方法所需的设备昂贵,广泛使用受到限制。

本文用阳离子交换树脂分离大量杂质并富集痕

量稀土元素,然后再用阳离子交换纸定量捕集。经灰化、灼烧后、残渣用发射光谱法测定。

实验部分

一、杂质元素的分离与稀土元素的富集

一般岩石中主要造岩元素为Si、Al、Ca、Mg、Ba等。从大量造岩元素中分离出痕量稀土元素,用离子交换法效果最好。据报导经交换后大部分杂质可以用稀HCl, HNO₃淋洗除去。经过试验,本文拟定了以下淋洗条件〔注〕:用1NHCl溶液上柱,分别以2NHCl和2NHNO₃淋洗杂质,用6NHCl淋洗稀土。

为检查杂质元素的分离情况,用ICP-发射光谱法分别测定了GSD-2, GSD-3两个样品经分离后,残留在稀土元素淋洗液中杂质的量。试验证实了大量杂质元素已基本除去,残留的量已不影响下一步的测定。

经离子交换分离后,稀土元素的回收率为80—112%说明了拟定的流程是合理的。

二、痕量稀土元素的捕集

粉末光谱法简单易行,但如何将离子交换分离富集后的痕量稀土元素由溶液状态转化为粉末状态,还是一个值得探索的问题。最近报导了阳离子交换纸〔2〕富集实为捕集痕量稀土元素的一个捷径。经实践,该交换纸灰份小于3毫克,完全符合粉末光谱法的要求;且纸的均匀性,重量等都不很严格。

三、发射光谱测定条件的选择

(1) 载体的选择:文献〔3〕〔4〕指出卤化物对微量稀土在电弧等离子体中停留时间有延长作用,同时能控制稳定电弧的温度,增强稀土谱线强度。我们分别选用10%NaCl 80%Kl作为载体,试验结果看出,NaCl效果较好,故采用NaCl作为缓冲剂的组分。

(2) 电极的选择:由于灼烧后的残渣很少,为了提高测定精度,本文采用小电极,分几次摄谱,取平均值计算结果。

(3) 摄谱方式:为了提高谱线强度,除了采用大狭缝、大光栏外,还采用重叠摄谱措施,即两根同一样品的电极两次曝光在同一谱线上,这样使测定灵敏度进一步提高。

(4) 内标元素与分析线的选择:一般文献都报导用Sc作为内标元素。由于Sc在岩石中的含量几乎和稀土元素相同的数量级,在化学处理过程中和稀土元素同时定量回收,故不能选用。铂族元素与稀土元素具有相同的蒸发速度〔5〕,而铂族元素在一

般岩石中含量极微,且在化学处理过程中基本除去,故选用pd作为内标元素,其蒸发行为与被测元素一致。

一般轻稀土的灵敏线在可见光区,而重稀土则在紫外区。由于一般岩石中重稀土的量低于轻稀土,为了保证重稀土有足够的灵敏度,故分析线则选择在紫外区(表1)。

表1 稀土元素分析线
Table 1 Analytical lines

元 素	分析线(Å)	测定范围(ppm)
La	3104.6	1—100
La	3245.1	0.2—10
Ce	3017.2	5—250
Ce	3201.7	0.5—50
Pr	3168.2	2.5—25
Nd	3115.2	4—100
Sm	3365.9	0.4—20
Eu	2814.0	0.1—5
Gd	3032.9	0.4—20
Tb	3324.4	0.16—4
元 素	分析线(Å)	测定范围(ppm)
Dy	3170.0	0.4—10
Ho	3416.5	0.16—4
Er	3230.6	0.1—10
Tm	3133.9	0.04—40
Yb	2891.4	0.2—5
Yb	3289.4	0.005—1
Lu	2911.4	0.08—4
Y	2984.3	0.4—10
Y	3327.9	0.04—4

分析方法

一、试剂与装置

(1) 离子交换柱:φ15×170mm,树脂床高140mm流速0.5ml/分。

(2) 阳离子交换树脂:强酸性,100—200目,华东化工学院生产。

(3) 阳离子交换纸:地质矿产部岩矿测试所生产。圆形,φ30mm,使用前用水浸渍数小时,用4NHCl洗至无Fe³⁺,水洗至中性,再用饱和NaCl溶液转型,洗至中性并无Cl⁻。

注:俞祖根、滕新华、齐小宣离子交换法分离岩石中痕量稀土元素(1983)内部资料。

表2 光谱标准系列
Table 2 Standard series

元素	含量 %		No.			
	1	2	3	4	5	6
La, Nd	1	0.4	0.2	0.1	0.04	0.02
Ce	2.5	1	0.5	0.25	0.1	0.05
Pr	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005
Sm, Gd	0.2	0.08	0.04	0.02	0.008	0.004
Y, Er, Dy	0.1	0.04	0.02	0.01	0.004	0.002
Eu, Yb	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
Tb, Ho, Tm, Lu	0.04	0.016	0.008	0.004	0.0016	0.0008

表3 摄谱仪及条件

Table 3 Apparatus and conditions

摄谱仪	PGS-2型光栅摄谱仪。光栅刻线1302条/mm, 闪耀波长3400 Å, 中间波长3100 Å, 狭缝37 μ, 中间遮光板5.0
光源	ΠΓ-2交流电弧发生器, 电流12A(小电流起弧5")曝光20"
缓冲剂	碳粉: NaCl=9:1, 内含Pd0.03%
电极	上电极—平头园柱状碳棒(φ3.2×20)。下电极—φ1.5×3×0.6
感光板	国产II型
暗室处理	柯D-11显影液, 显影5'
工作曲线	按ΔP~lgC作图

(4) 交换过滤装置⁽⁴⁾: 将直径为30mm的多孔有机玻璃板用耐酸胶粘在普通漏斗上。

(5) 标准配制: 将稀土氧化物于800℃灼烧一小时, 冷却, 按表5所示的量, 以SiO₂为基体配制。

(6) 摄谱仪器及条件: 见表6。

表4 球粒陨石标准化值与检出限(μg/g)

Table 4 Standardized Values and detection limits (μg/g) of chondrite

元素	球粒陨石标准化值	ICP/OES 检出限	本法检出限
La	0.330	0.022	0.085
Ce	0.88	0.155	0.12
Pr	0.11	0.32	0.68
Nd	0.60	0.11	0.35
Sm	0.181	0.15	0.09
Eu	0.069	0.0045	0.04
Gd	0.249	0.090	0.03
Tb	0.047	0.29	0.028
Dy	0.325	0.125	0.17
Ho	0.070	0.018	0.034
Er	0.200	0.04	0.013
Tm	0.034	0.026	0.0049
Yb	0.200	0.011	0.0012
Lu	0.034	0.005	0.014
Y	1.96	0.009	0.01

表5 精密度试验(样品GSD-8)

Table 5 Precision (sample GSD-8) n=9

ppm 序号	元素					
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	
平均值(\bar{x})	25.5	47.2	6.3	21.2	3.3	
标准偏差(s)	1.27	1.27	0.34	0.97	0.21	
变动系数(VC%)	4.98	2.7	5.4	4.6	6.3	
ppm 序号	元素					
	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	
平均值(\bar{x})	0.50	3.5	0.52	2.9	0.61	
标准偏差(s)	0.02	0.14	0.066	0.22	0.045	
变动系数(VC%)	4.4	4.0	12.6	7.6	7.3	
ppm 序号	元素					
	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE
平均值(\bar{x})	1.8	0.39	2.4	0.34	16.1	132.55
标准偏差(s)	0.11	0.02	0.21	0.014	1.61	4.31
变动系数(VC%)	6.1	5.1	8.6	4.2	10.0	3.2

二、分析步骤

称取试样1.0000克于高铝坩埚中, 加过氧化钠

表6 标样GSD1—2及加拿大标样的分析结果(ppm)
Table 6 Analytical results of reference standard GSD1—2 Samples and Candia standard samples (ppm)

元素	GSD-1		GSD-2		加拿大MRG-1			加拿大SO-2 (土壤)		
	测定值	标准值*	测定值	标准值*	推荐值 ^(a)	文献值 ^(a)	本法	文献值 ^(b)	文献值 ^(c)	本法
La	45.2	39±10	85.7	90±10	10	9.4	9.4	48±2	46±1	47.7
Ce	92.8	81±10	184.3	192±5	25	26.9	28.5	112±17	111±3	126.2
Pr	9.72	10.1±1.3	17.4	18.6±2.4	(3.6—9)	4	4.2	15	13.4±0.4	17.4
Nd	41.6	39±5	67.3	62±8.2	19	19	17.6	57	57±1	61.7
Sm	9.23	7.3±0.57	11.6	10.8±1	5	4.9	3.4	12±2	12.2±0.1	11.6
Eu	2.07	1.8±0.3	0.51	0.5±0.1	1.4	1.5	1.38	3.7±0.6	3.43±0.02	3.37
Gd	6.4	6±1.6	7.67	9.1±1.5	3.2—5	5	4.3	11	10.3±0.2	10
Tb	0.94	0.86±0.1	1.74	1.88±0.31	(0.46—0.53)	0.54	0.51	1.8	1.3±0.2	1.53
Dy	5.0	4.3±0.6	12.6	11±2	3	3.2	2.7	11	8.6±0.1	10.5
Ho	1.2	0.9±0.19	2.89	2.9±0.7	0.5	0.74	0.44	2	1.71±0.05	1.53
Er	2.79	2.3±0.2	7.22	8±2.2	0.95—1.1	1.4	1.3	4.8	4.1±0.1	4
Tm	0.59	0.43±0.095	1.39	1.56±0.18	0.1	0.16	0.24	0.8	0.54±0.02	0.74
Yb	3.13	2.36±0.36	11.2	11±1.5	1	0.89	0.92	4	3.39±0.01	3.86
Lu	0.45	0.45±0.13	1.93	1.62±0.33	0.2	0.4	0.16	0.5	0.47±0.04	0.49
Y	22.4	22.7±0.38	50.4	67±13.6	16	13.9	11.8	40±5	37.2±0.5	37.8

* 系1983年定值

(a) 表玄晖等 岩石矿物及测试 Vol2, 2, 127(1983)。

(b) Bowman, W.S.; Fage, G.H.; Sutano, R. et al.; Can. Cent. Miner. Energy Technol. Report 79-3, 32p, 1979.

(c) Crock, J.G.; Lichte, F.E.; Anal. Chem. Vol. 54, 8, 1329-1332, 1982.

5—6克, 于700—800℃熔融, 冷却, 置于300毫升聚四氟乙烯烧杯中, 加10%三乙醇胺溶液10毫升, 用温水80毫升浸取。取出并洗净坩埚, 煮沸, 取下, 加水至120毫升左右, 过滤, 用热的1%NaOH溶液洗沉淀6—7次, 用热的6N-HCl 11毫升溶解沉淀于原烧杯中, 用热的5%HCl洗净滤纸, 使溶液体积为150毫升。

将上述溶液转入已经1N-HCl平衡的交换柱中流尽, 用2N-HCl 80毫升淋洗, 流尽。再用2N-HNO₃ 200毫升淋洗, 流尽, 弃去溶液。加入6N-HCl 200毫升, 用石英烧杯承接。

将接收液蒸发至小体积, 转入50毫升烧杯中, 蒸发至溶液呈1—2滴, 取下, 加水25毫升, 搅匀。

将上述溶液倾入已处理好的离子交换纸上, 反复过滤25—30次, 用水洗纸数次, 取下, 置于10毫升瓷坩埚中, 灰化, 于700℃灼烧5—10分钟取出, 冷却。

称取残渣并用SiO₂补足至10毫克, 再加缓冲剂20毫克, 磨匀, 装入四根电极中, 按拟订条件摄谱、测量、计算结果。

结果与讨论

一、表4列出了本法的检出限, 及美国ICP-OES检出限以及近期发表的球粒陨石的稀土元素及Y的丰度的标准化值。从表4可以看出, 除Pr外本法可以测出岩石中球粒陨石丰度级的稀土及Y, 说明本方法可以满足研究岩石成因所需的灵敏度(表5)。

三、降低空白值是本法的关键之一。空白主要来自水, 试剂和容器。本文使用的试剂均为高纯试剂或优级纯试剂, 水为亚沸蒸馏水, 容器材料为石英或聚四氟乙烯, 高铝坩埚在使用前必须检查空白。

参考文献

- (1) 赵振华 地质地球化学 1, 26(1982)
- (2) 安庆骥, 岩石矿物及测试 Vol3, 2, 162 1983
- (3) 江祖成等 分析化学 3, 268 (1981)
- (4) M. Tripkouit et. al. Spectochim. Acta., 36B(1)
- (5) 魏振澄、谢如玉、俞祖根等 分析化学3, 255—258 (1980)

Simultaneous Determination of 15 Trace REE in Rocks by Emission Spectrometry

Yu Zu-gen

The method is based on the separation of REE from the accompanied elements Fe, Al, Ca, Mg, Ba etc. by cation exchange resin. Then REE is collected on cation exchange paper from hydrochloride medium at pH 1-2. After ashing and ignition the residue is subjected to emission spectroscopic determination. The results of GSD reference samples and Canadian reference samples obtained by this method and the certified values of these samples are listed for comparison.

www.yskw.ac.cn