

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2016.01.007

# 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 铜铅锌矿中稀土元素

戴雪峰 蒋宗明 杨利华

(浙江省地质矿产研究所, 杭州 310007)

**摘要** 铜铅锌矿石样品中加入硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸,在封闭消解杯中处理后,再加硫酸冒烟,盐酸提取,稀释后用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定其中的稀土元素,并用铑和铱作内标元素补偿基体效应和灵敏度漂移。根据铜铅锌矿石标准参考物质(GBW07233~GBW07237)的分析结果评价方法的准确度和精密度,对标准物质的测定值与标准值基本一致,方法相对标准偏差(RSD)为1.2%~7.6%,符合地质样品分析规范要求。方法检出限为0.001~0.011  $\mu\text{g/g}$ 。

**关键词** 电感耦合等离子体质谱法;铜铅锌矿;稀土元素;封闭溶样

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2016)01-0026-04

## Determination of Rare Earth Elements in Copper, Lead and Zinc Ores by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

DAI Xuefeng, JIANG Zongming, YANG Lihua

(Zhejiang Institute of Geology & Mineral Resources, Hangzhou, Zhejiang 310007, China)

**Abstract** Determination of rare earth elements in copper, lead and zinc ores was studied by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The samples were digested in a closed PTFE digestion vessel by HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added to the digestion solution and heated until it gave off a large quantity of white smoke, then the residue was extracted by HCl. The use of Rh and Ir as internal standards compensated matrix interferences and sensitivity drift. The method was validated by the analysis of certified reference materials (certified samples of rare earth elements in copper, lead and zinc ores, GBW07233~GBW07237). The results agreed well with the reference values. The relative standard deviations (RSDs) were 1.2%~7.6% with 0.001~0.011  $\mu\text{g/g}$  detection limits. The method could meet the requirement of analytical criteria of geological samples.

**Keywords** inductively coupled plasma mass spectrometry; copper, lead and zinc ores; rare earth elements; sealed dissolution

### 0 前言

在地球科学研究中,稀土元素作为“示踪剂”广

泛地用于岩石、矿物地球化学的研究中。这是由于稀土元素的物理化学性质或多或少存在一定的差异,特别是在不同的地质条件下常常会导致某些成

收稿日期:2015-09-20 修回日期:2015-12-04

基金项目:国家科学仪器设备重大专项(2011YQ06010009)资助

作者简介:戴雪峰,男,工程师,主要从事 ICP-MS 分析地质样品研究。E-mail:daixf0818@163.com

分的不同分布。通过对铜铅锌矿中稀土元素的测定,分析稀土元素地球化学特征形式及成分变异特征,为探讨铜铅锌矿的成因提供可靠的数据支撑<sup>[1]</sup>。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术是现代无机分析领域最强有力的分析技术之一。与其它分析技术相比,它在精密度、灵敏度、多元素同时分析能力、抗干扰能力、自动化程度等方面具有很明显的优势。ICP-MS法特别适用于基体复杂,要求测定元素多,检出限较低,数量大的地球化学勘查样品中微量、痕量元素的分析,这使它能在国土资源调查中起着十分重要的作用<sup>[2-4]</sup>。

地质样品中稀土元素的前处理方法,采用较多的是酸溶和碱熔两类,主要有敞开式四酸溶样法<sup>[5]</sup>、封闭酸溶法<sup>[6-9]</sup>和碱熔后分离富集法<sup>[10-17]</sup>。尤其以聚四氟乙烯内衬加钢套容器,用混酸密封式消解法

居多。

本文建立了封闭四酸溶样后,再加硫酸冒烟,盐酸提取,最后稀释后用 ICP-MS 法测定铜铅锌矿石中稀土元素的方法。该方法测定结果令人满意,可以应用于大批量铜铅锌矿石样品中稀土元素的测试,为研究铜铅锌矿中稀土元素分布特征提供了一种通用快速有效的检测手段。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

X-II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Element 公司)。用质量浓度分别为 1  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 Li、Co、In、U 的标准混合调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物离子产率、双电荷离子产率等各项指标达到测定要求。仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 的仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

参数 Parameters	数值 Value	参数 Parameters	数值 Value
射频功率 RF power	1 350 W	扫描方式 Scan mode	跳峰 Jump peak
雾化室温度 Atomization chamber temperature	3 $^{\circ}\text{C}$	测量点/峰 Measuring point/peak	3
采样深度 Sampling depth	12 mm	积分时间 Integral time	24 s
冷却气流量 Cooling gas flow	13.0 L/min	氧化物离子产率 Oxide ion yield	<0.4%
辅助气流量 Auxiliary gas flow	0.80 L/min	双电荷离子产率 Double charge ion yield	<2%

### 1.2 主要试剂和溶样器皿

硝酸、氢氟酸、盐酸、高氯酸均为优级纯,硫酸为分析纯,高纯水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

稀土元素混合标准储备溶液(1.000 g/L,国家标准物质研究中心):使用前用  $\text{HNO}_3$  (2%) 逐级稀释为 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  标准溶液;内标铈、铈标准溶液(1.000 g/L,国家标准物质研究中心):使用前用  $\text{HNO}_3$  (2%) 逐级稀释为 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  内标溶液。标准溶液和样品溶液都通过仪器在线加入内标溶液。

聚四氟乙烯消解杯:15 mL,杯身和盖子上带有对应的螺纹,可封闭。

### 1.3 样品前处理

称取经过孔径 0.074 mm 筛的烘干试样 0.100 0 g 于聚四氟乙烯消解杯中,加入 1 mL 盐酸,2 mL 硝酸,1 mL 氢氟酸,1 mL 高氯酸后加盖封闭,在控温电热板(120~140  $^{\circ}\text{C}$ )上加热 16~20 h。取下冷却,启盖,加入 1 mL 硫酸(20%),在控温电热板(180~200  $^{\circ}\text{C}$ )上加热至白烟冒尽,继续加热 1~2 h(硫酸有残余)。取下冷却,加入 2.5 mL 盐酸溶液,用少

量水冲洗消解杯内壁,加热溶解可溶盐类。冷却后将试样溶液转入 25 mL 比色管中,定容,摇匀。同时做空白实验。移取 2.5 mL 样品溶液于 10 mL 比色管中,定容摇匀,总稀释因子为 1 000。按仪器工作条件对样品溶液进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样方法的选择

样品经碱熔后分离富集,会带来溶剂基体和杂质,而且步骤较多,易沾污,故样品分解宜采用酸溶法。分别考察了敞开式和密闭式两种溶样方式。敞开式溶样用酸量大,空白较高,且试液易被沾污,对某些难溶成分分解不彻底(如重稀土元素)。而高压密闭和微波消解设备昂贵,存在安全隐患,且较难同时处理大批量样品。

本文使用可封闭聚四氟乙烯消解杯溶解样品,由于酸不断回流,用酸量较少,空白降低,有利于环境保护;同时具有一定的增压作用,提高了对样品的分解能力;设备简单、经济、安全,可处理大批量样

品。分解某些难溶样品时,可通过适当提高溶样温度,延长溶样时间来解决。

## 2.2 分析元素同位素和内标元素

一般地,选择待测元素的质量数遵循同位素丰度大、质谱干扰小、灵敏度高的原则。本文稀土元素的测定质量数的选择见表2。

在ICP-MS法分析中,内标元素对基体效应具有明显的补偿作用,并能有效地监控和校正分析信号的漂移<sup>[18]</sup>。根据内标元素的选择要尽量与待测元素相近且含量较低的原则,本文选择Rh、Ir作为内标元素。各测定元素选用的内标元素见表2。

表2 分析同位素、内标选择及质谱干扰校正

Table 2 Selection of isotopes and internal standards and calibration of mass interferences

待测元素 Element	同位素 Isotope	内标元素 Internal standard	质谱干扰校正 Mass interference
Y	89	Rh	
Ba	137	Rh	
La	139	Rh	
Ce	140	Ir	
Pr	141	Ir	
Nd	146	Ir	
Sm	147	Ir	
Eu	151	Ir	<sup>137</sup> BaO
Gd	157	Ir	<sup>140</sup> CeOH
Tb	159	Ir	-1.47×( <sup>161</sup> Dy-0.76× <sup>163</sup> Dy)
Dy	163	Ir	
Ho	165	Ir	
Er	166	Ir	
Tm	169	Ir	
Yb	172	Ir	
Lu	175	Ir	

## 2.3 质谱干扰及校正

有些稀土元素的测定存在同质异位素或多原子离子干扰,必须进行干扰校正。可在分析中通过测

定较高含量的干扰元素纯溶液,求出干扰系数加以扣除。有些干扰可用仪器自带软件推荐公式进行校正。具体干扰校正见表2。

另外,高含量的基体元素Cu、Pb、Zn不干扰稀土元素的测定<sup>[13]</sup>。

## 2.4 线性范围和方法检出限

同样品处理方法做12份试剂空白,在选定的仪器工作条件下测量空白值,以10倍标准偏差计算方法检出限。各稀土元素的空白平均值、检出限(DL)及线性范围见表3。

表3 线性范围和方法检出限

Table 3 Linear ranges and detection limits of the method (n=12) / (μg·g<sup>-1</sup>)

待测元素 Element	空白值 Blank value	检出限 Detection limits	线性范围 Linear range
Y	0.016	0.011	0.50~100.0
La	0.053	0.025	0.60~90.0
Ce	0.212	0.09	1.2~150.0
Pr	0.004	0.009	0.30~55.0
Nd	0.015	0.015	0.50~80.0
Sm	0.002	0.008	0.30~50.0
Eu	0.0005	0.001	0.10~25.0
Gd	0.004	0.015	0.40~45.0
Tb	0.0005	0.001	0.10~20.0
Dy	0.003	0.005	0.25~40.0
Ho	0.0005	0.003	0.10~15.0
Er	0.0011	0.010	0.10~15.0
Tm	0.0003	0.002	0.15~20.0
Yb	0.0024	0.021	0.30~45.0
Lu	0.0007	0.005	0.15~25.0

## 2.5 准确度和精密度

按本文方法对铜矿石标准物质(GBW07233和GBW07234)、铅矿石标准物质(GBW07235和GBW07236)和锌矿石标准物质(GBW07237)进行分析,测定结果与参考值基本一致(见表4)。

表4 测定结果

Table 4 Analytical results of certified reference materials / (μg·g<sup>-1</sup>)

元素 Element	GBW07233		GBW07234		GBW07235		GBW07236		GBW07237	
	参考值 Reference value	测定值 Determined value								
Y	7.3	7.44	11.8	11.0	15.4	15.0	16.2	18.4	4.5	4.21
La	7.5	7.38	40.3	34.2	40.5	38.0	31.2	29.5	1.3	1.28
Ce	13.2	12.8	72.6	69.4	78.3	81.6	66.8	69.6	2.3	2.35
Pr	1.4	1.39	8.1	7.94	8.1	8.15	6.2	6.65	0.30	0.29
Nd	4.7	5.44	29.4	30.2	28.2	32.2	23.4	26.6	0.92	0.98
Sm	1.0	1.07	5.1	4.9	5.1	5.3	4.6	4.78	0.36	0.29

续表 4

元素 Elements	GBW07233		GBW07234		GBW07235		GBW07236		GBW07237	
	参考值 Reference value	测定值 Determined value								
Eu	0.28	0.27	1.3	1.25	1.2	1.15	0.82	0.84	0.06	0.051
Gd	1.1	1.08	3.6	3.5	3.7	4.1	3.6	3.88	0.31	0.30
Tb	0.21	0.18	0.48	0.44	0.58	0.56	0.6	0.60	0.10	0.084
Dy	1.1	1.10	2.4	2.2	3.0	2.9	3.1	3.35	0.47	0.49
Ho	0.26	0.25	0.48	0.42	0.61	0.57	0.65	0.67	0.13	0.12
Er	0.78	0.81	1.3	1.16	1.5	1.67	1.6	1.9	0.28	0.33
Tm	0.11	0.13	0.18	0.16	0.23	0.23	0.26	0.27	0.05	0.055
Yb	0.89	0.88	1.2	1.05	1.5	1.5	1.7	1.83	0.42	0.41
Lu	0.16	0.14	0.20	0.17	0.24	0.22	0.25	0.26	0.08	0.06

对上述标准物质按本文方法前后共做了 6 次分析,测定结果表明,各个稀土元素的测定值的相对标准偏差(RSD)在 1.2%~7.6%,可见该方法的精密度很好。

### 3 结语

建立了封闭四酸溶样,用 ICP-MS 法测定铜铅锌矿石中稀土元素的方法。该方法避免了分离富集的冗长操作,减少了试剂用量,降低了试剂空白,简便、准确,对环境友好,可以应用于大批量铜铅锌矿石样品中稀土元素的测试。

#### 参考文献

[1] 李立兴,李厚民,王登红,等.河南桐柏地区铜锌多金属矿床的微量元素和稀土元素特征及成因意义[J].地学前缘(*Earth Science Frontiers*),2009,16(16):352-336.

[2] 冯先进,屈太原.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J].中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2011,1(1):46-52.

[3] 符廷发.新一代电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)全谱同时测定技术[J].中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2011,1(2):70-73.

[4] 乐淑葵,段永梅.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J].中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2015,5(3):16-19.

[5] 王君玉,吴葆存,李志伟,等.敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中 45 个元素[J].岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2011,30(4):440-445.

[6] 何红蓼,李冰,韩丽荣,等.封闭压力酸溶-ICP-MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价[J].分析实验室(*Chinese Journal of Analysis Laboratory*),2002,21(5):8-12.

[7] 孙德忠,何红蓼.封闭酸溶-等离子体质谱法测定超细粒度地质样品中 42 个元素[J].岩矿测试(*Rock and Min-*

*eral Analysis*),2007,26(1):21-25.

- [8] 李献华,刘颖.硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定:酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J].地球化学(*Geochimica*),2002,31(3):289-294.
- [9] 熊采华,储溱,赵志飞,等.硝酸-氢氟酸酸溶电感耦合等离子体质谱法测定黑钨矿单矿物中稀土元素[J].岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2012,31(4):602-606.
- [10] 王蕾,何红蓼,李冰,等.碱熔沉淀 ICP-MS 法测定地质样品中的多元素[J].岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2003,22(2):86-92.
- [11] 张翼明,郝冬梅,贾涛,等.ICP-MS 法测定稀土铈钽矿中稀土、钍量[J].稀土(*Chinese Rare Earth*),2008,29(6):76-78.
- [12] 郭伟,李明,帅琴,等.电感耦合等离子体质谱法准确测定单斜辉石中稀土元素[J].中国稀土学报(*Journal of the Chinese Society of Rare Earths*),2006,6(24):101-103.
- [13] 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(*Metallurgical Analysis*),2011,31(3):11-16.
- [14] 周国兴,刘玺祥,崔德松.碱熔 ICP-MS 法测定岩石中稀土等 28 种金属元素[J].质谱学报(*Journal of Chinese Mass*),2010,3(2):120-124.
- [15] 黄慧萍,李艳玲,陶德刚,等.电感耦合等离子体质谱法测定铬铁矿单矿物中痕量稀土元素[J].冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2005,25(6):42-45.
- [16] 王蕾,何红蓼,李冰.碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中多元素[J].岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2003,22(2):86-92.
- [17] 李艳玲,熊采华,黄慧萍,等.基体分离-电感耦合等离子体质谱法测定重晶石中超痕量稀土元素[J].岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2005,24(2):87-92.
- [18] Schonberg G. Simultaneous determination of thirtyseven trace elements in twenty-eight international Rock standards by ICP-MS[J]. *Geostandards Newsletter*, 1993,17(1):81-97.