

高压密闭消解-ICPMS-2030 测定海洋沉积物中的稀土元素

ICPMS-002

摘要：采用 HNO₃-HF 高压密闭消解样品，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱测定了海洋沉积物中的 15 种稀土元素。结果表明，15 种稀土元素的方法检出限为 0.1~7 ng/g，使用水系沉积物标准物质 GBW 07309 进行验证，测定值与标准值吻合；样品测定精密度 (RSD, n=6) 小于 2%，样品加标回收率为 98%~104.2%，该方法操作简单，精密度和准确度高，适用于大批量海洋沉积物样品的分析。

关键词：海洋沉积物 ICPMS-2030 稀土元素 高压密闭消解

稀土元素 (REEs) 在自然界中分布广泛，常形成一些重要的工业矿床。稀土元素化学性质稳定，均一性程度高，不易受变质作用等干扰，因此被称为地球化学指示剂。稀土元素的测定方法主要有电感耦合等离子体光谱法 (ICP-AES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等。较之于 ICP-AES，ICP-MS 法具有灵敏度高，检出

限低、线性范围宽、质谱图干扰少、背景低等优点，因此 ICP-MS 在稀土分析中具有较多优势。

本文采用 HNO₃-HF 高压密闭消解海洋沉积物样品，使用岛津新品 ICPMS-2030 测定了水系沉积物标准物质 GBW 07309 和海洋沉积物样品中的 15 种稀土元素。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的 HF 和 HNO₃ 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取 0.05 g (精确至 0.0001 g) 烘干样品于 PTFE 内胆中，加入 1.5 mL HNO₃ (摇匀) 和 1.50 mL HF，加盖及钢套密闭，放入烘箱中于 190℃ 加热并保持 48 h 以上。冷却后取出内胆，置于电热板上蒸至湿盐状，再加入 1 mL HNO₃ 蒸干 (除去残余的 HF)。最后再加入 3 mL 高纯 HNO₃ (1:1)，0.5 mL 1 μg/mL 的 Rh 溶液。加盖及钢套密闭，放入 150℃ 的烘箱中保持 4 h，以保证对样品的完全提取。冷却后，将提取液转移至干净的 PET (聚酯) 瓶中，用 2% 的 HNO₃ 定容至 100 mL，随同做空白及质控样品溶液。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5 °C

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：5.0 V

结果讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用稀土元素混合标准储备液配制混合标准系列溶液，介质为 2% HNO₃，配制浓度如表 1 所示。

表1 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/g)					
		STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
La*	139	0	2	10	20	40	100
Ce*	140	0	2	10	20	40	100
Pr*	141	0	2	10	20	40	-
Nd*	146	0	2	10	20	40	100
Sm*	149	0	2	10	20	40	100
Eu*	153	0	2	10	20	40	-
Gd*	158	0	2	10	20	40	100
Tb*	159	0	2	10	20	-	-
Dy*	161	0	2	10	20	40	100
Ho	165	0	2	10	20	-	-
Er	167	0	2	10	20	40	-
Tm*	169	0	2	10	20	-	-
Yb*	173	0	2	10	20	40	-
Lu*	175	0	2	10	20	-	-
Y*	89	0	2	10	20	40	100

注：*为使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

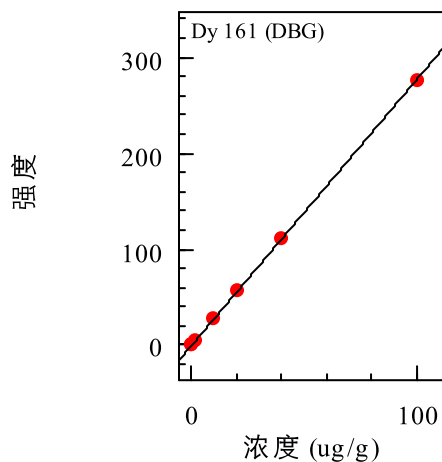


图1 Dy元素的标准曲线 $r=0.9999$

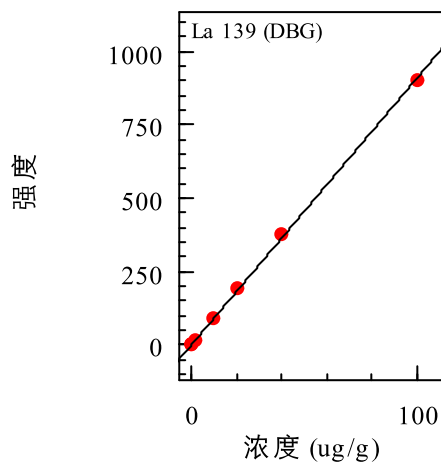


图2 La元素的标准曲线 $r=0.99982$

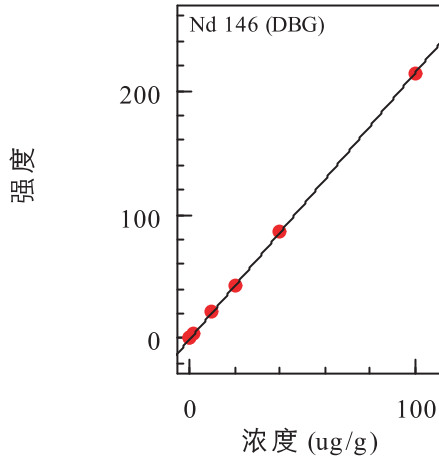


图3 Nd元素的标准曲线 $r=0.9999$

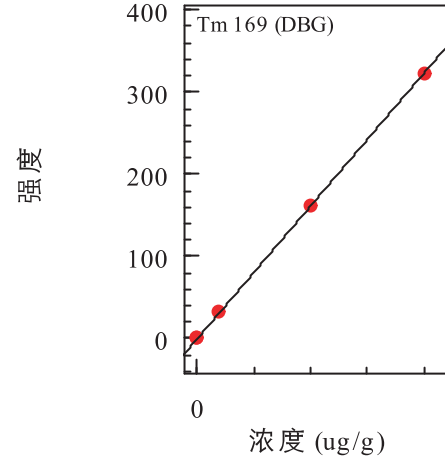


图2 Tm元素的标准曲线 $r=1.0000$

2.3 部分元素质量轮廓图

海洋沉积物样品基体比较复杂，稀土元素的质谱干扰主要来自氧化物、多原子离子和同质异位素。其中，多原子离子的干扰尤为严重。干扰主要是 Ba 所形成的多原子离子对轻稀土的干扰，以及轻稀土元素与 O 或 H 所形成的氧化物、氢氧化物对重稀土元素的干扰。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除氧化物和多原子离子的干扰。

本方法选取丰度较高，干扰较少的同位素作为分析元素。海洋沉积物样品 Rh 含量极低，而样品中含有微量 Re、In 等，所以本文采用 ^{103}Rh 做内标。

部分元素的质量轮廓图如下所示。

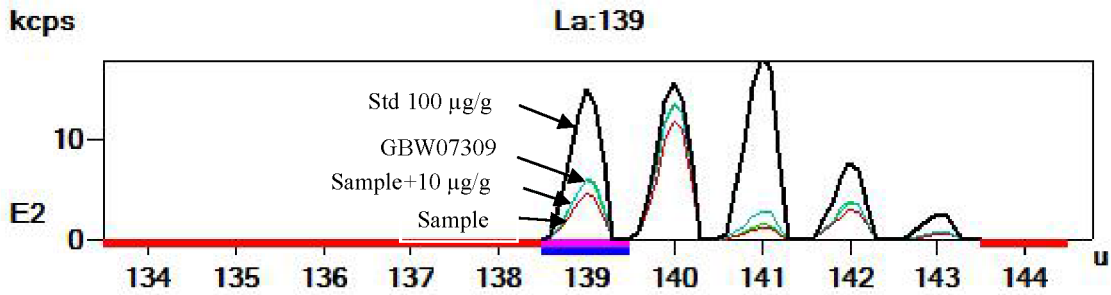


图5 La元素质量轮廓图

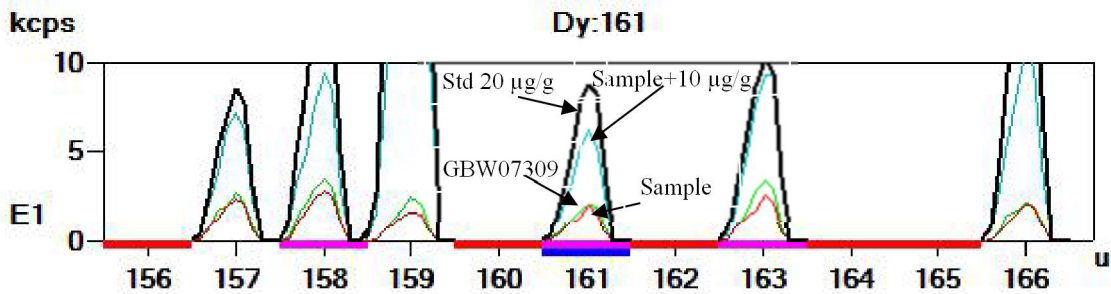


图6 Dy元素质量轮廓图

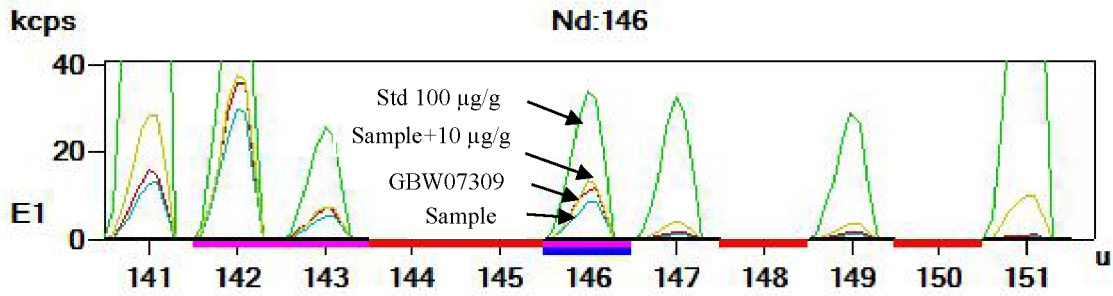


图7 Nd元素质量轮廓图

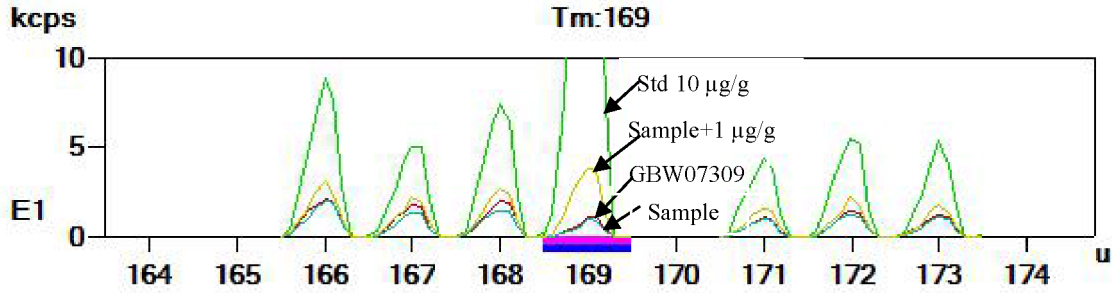


图8 Tm元素质量轮廓图

2.4 方法检出限

按照实验方法对样品空白的分析元素进行 11 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为方法检出限，结果列于表，该方法检出限为 0.1~7 ng/g。

表2 方法检出限

元素	方法检出限 (ng/g)	元素	方法检出限 (ng/g)	元素	方法检出限 (ng/g)
La*	2.1	Eu*	0.3	Er	1.1
Ce*	1.7	Gd*	0.4	Tm*	0.1
Pr*	1.0	Tb*	0.2	Yb*	0.3
Nd*	2.7	Dy*	0.5	Lu*	0.3
Sm*	1.4	Ho	0.3	Y*	7

注：*为使用氦气碰撞模式

2.5 方法准确性

按照实验方法，测定水系沉积物 GBW 07309 标准样品。分析结果表明，样品测定值与标准值吻合，6 次测定的标准偏差小于 2%。该法的精密度和准确度较高。

表3 方法准确性

元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=6)	元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=6)
La*	40 \pm 3	40	0.34	Dy*	5.1 \pm 0.3	5.0	1.15
Ce*	78 \pm 6	78	0.77	Ho	0.96 \pm 0.07	0.97	0.79
Pr*	9.2 \pm 0.8	9.2	0.61	Er	2.8 \pm 0.3	2.8	1.37
Nd*	34 \pm 2	33	0.64	Tm*	0.44 \pm 0.07	0.42	1.37
Sm*	6.3 \pm 0.4	6.3	0.99	Yb*	2.8 \pm 0.3	2.7	1.00
Eu*	1.33 \pm 0.06	1.32	1.39	Lu*	0.45 \pm 0.03	0.42	0.99
Gd*	5.5 \pm 0.4	5.6	1.39	Y*	27 \pm 2	26	0.45
Tb*	0.87 \pm 0.09	0.84	0.16	-	-	-	-

注：*为使用氦气碰撞模式

2.6 样品测定结果和加标回收率

采用建立的分析方法，测定了海洋沉积物样品，并在样品中加入适量的标准溶液，进行全流程的样品加标回收实验，测定结果如表，从分析结果可以看出，稀土元素测定结果的相对标准偏差均小于3%，加标回收率在98%~104.2%，测定结果准确可靠。

表4 样品分析结果和加标回收率

元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=3)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
La*	32.1	1.19	10	42.5	104
Ce*	61.9	0.32	10	72.3	104
Pr*	6.9	2.03	10	16.9	100
Nd*	24.2	1.22	10	34.2	100
Sm*	4.39	0.87	10	14.2	98.1
Eu*	0.78	2.22	1	1.82	104
Gd*	3.96	1.8	1	4.96	100
Tb*	0.63	0.83	1	1.64	101.5
Dy*	3.9	0.52	10	13.8	98.8
Ho	0.78	0.78	1	1.82	104.2
Er	2.2	1.39	1	3.2	100
Tm*	0.33	1.64	1	1.35	101.7
Yb*	2.17	0.95	1	3.15	98
Lu*	0.32	1.2	1	1.34	101.7
Y*	20.6	1.23	10	30.6	100

注：*为使用氦气碰撞模式

■ 结论

采用 HNO₃-HF 高压密闭消解海洋沉积物样品，使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了沉积物标准样品 GBW 07309 中 15 种稀土元素，分析结果与标准值吻合，海洋沉积物样品加标回收率在 98%~104.2% 之间。该方法检出限低，精密度和准确性较高，适用于大批海洋沉积物中稀土元素的分析。