

# ICP 发射光谱法测定矿样中痕量 稀土元素分量

胡国政 丁泳雪 魏振澄

## ICP 发射光谱法测定矿样中痕量稀土分量

本文讨论了以 ICP - AES 法测定矿样中痕量稀土元素分量方法: 实验曾借鉴岩矿测试所的方法<sup>[5]</sup>。此方法是将试样经阳离子交换富集, 浓缩至小体积, 加入内标后, 通过气动雾化器将溶液输送到 ICP 激发, 摄取光谱。不同稀土元素的检出限分别为  $0.00X \sim 0.X \mu\text{g} / \text{g}$  各被测元素光谱测定相对标准偏差为  $1.8 \sim 4.1\%$ 。经 GSD - 1 ~ GSD - 8 标样三次分析, 以及经半年多来五批样品的生产实践证明, 本方法流程简单, 分析速度快, 易于推广, 检出限和精确度基本上能满足需要。

### 一、仪器与基本工作条件:

1. 高频发生器 GP 3.5 - D<sub>1</sub>, 频率35兆赫, 阳压3750伏, 阳流1.1 安, 栅流160 毫安。
2. 摄谱仪 WSP - 1 型, 光栅刻线1200条 / 毫米, 闪耀波长3000埃, 狭缝  $20 \mu$ , 曝光20 秒, 光源 1 : 1 成象于狭缝上。
3. 端视式炬管, 为保护中间透镜, 在炬管与透镜间放置鱼尾状通风管, 通入空气流, 造成气幕, 把等离子炬焰的尾部吹向通风道。
4. 氩气流量: 载气1.67升 / 分, 冷却气17升 / 分, 等离子气 1 升 / 分。

### 二、工作条件的选择:

1. 等离子体中心通道与摄谱仪狭缝相对位置, 用全狭缝摄谱, 所得到谱线和背景黑度分佈如图 1 所示: 由图可看到, 通道的中心部位背景黑度最低, 而元素谱线黑度最高, 这是分析所用的最佳区域, 所以摄谱时, 炬管的上下左右位置应仔细调整, 使中心通道严格对准摄谱仪狭缝截取的位置。

2. 鱼尾状通风管管口位置: 我们发现, 用以形成气幕, 截断等离子炬尾焰的鱼尾状管管口位置对分析谱线和背景黑度有明显影响, 最初将鱼尾管管口置于距离炬管管口50毫米处, 但在该仪器条件下, 气幕不能把尾焰截断, 通道末端被尾焰所封闭, 造成光谱背景很深, 只有当鱼尾管管口位于炬管口24毫米以内, 才能截断尾焰, 背景较低。为此, 在鱼尾管管口位置离炬管口为12~24毫米范围内, 作了试验, 其结果如图 2 所示, 最后选择为20毫米。

3. 空气压缩机压力: 在鱼尾管管口位置确定之后, 对形成气幕的空压机压力对谱线强度是否有影响进行了试验, 出口压力由  $2.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ , 逐步增至  $3.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ , 以镧、钇、铈三元素为代表结果如表一所示。从表一可看到谱线黑度基本无变化, 最后选用  $2.5 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 。

4. 分析线的选择: 参考有关资料和所用仪器, 经试验最后确定各元素的分析线和测定范

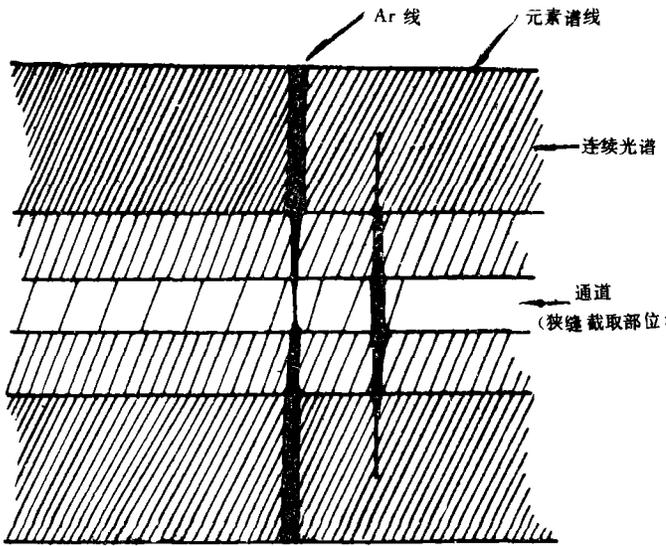


图 1 端视式炬管全狭缝光谱示意图

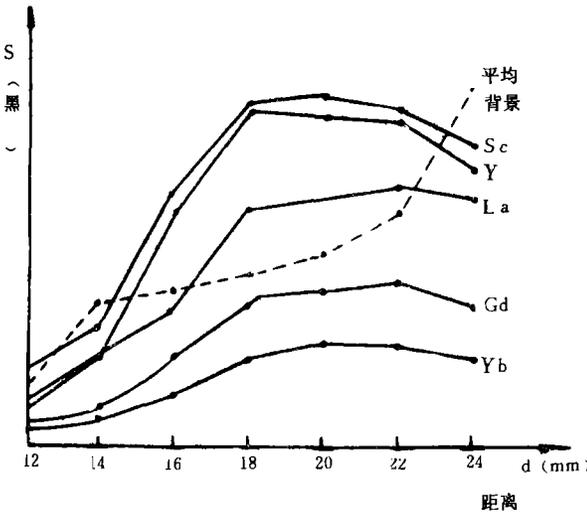


图 2 鱼尾管位置的影响

$$X = \frac{C \cdot V}{W}$$

式中 V 为溶液体积 (毫升)

W 为称取样品重量 (克)

围, 如表二所示。

### 三、分析方法:

1. 参比溶液: 各元素均以光谱纯氧化物, 经高温灼烧后, 用酸溶解, 以后按表三所示系列进行配制。A 组元素为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Y。B 组元素为 Yb、Gd、Lu、Tb、Dy、Eu、Tm、Ho、Er、Sc。此外每个溶液含有  $\text{CaO} 30 \mu\text{g}/\text{ml}$   $\text{MgO} 20 \mu\text{g}/\text{ml}$ , 并保持 10% (V/V<sub>0</sub>) 的盐酸酸度。

2. 缓冲内标溶液: 内含  $\text{Li}_2\text{CO}_3 10 \text{ mg}/\text{ml}$ ,  $\text{HfO}_2 0.2 \text{ mg}/\text{ml}$ , 20% (V/V<sub>0</sub>) 的盐酸溶液。

3. 分析方法: 一克样品经化学处理, 富集稀土后, 得到小体积溶液量约 1~2 毫升。将此溶液在低温条件下, 在电热板上缓慢蒸干, 成为干渣。加高纯盐酸一毫升, 亚沸水 3~4 毫升, 低温加热溶解, 再缓慢蒸发至约一毫升, 注入 5 毫升容量并中稀释至刻度, 再加缓冲内标溶液 0.5 毫升。供摄谱, 所得光谱以 P~lgc 作图。求得被测溶液中被测元素浓度 C, 然后按下式求得元素在矿样中的含量 X (PPM)。

### 四、分析结果:

按照上述工作条件和分析方法, 对地质部 GSD-1~GSD-8 标样进行了三次分析,

空压机压力的影响

表1

黑 度	压 力 kg/cm <sup>2</sup>	3	2.75	2.5	2.25	2.0
		Y 3327	0.60	0.58	0.60	0.61
La 3337	0.36	0.35	0.36	0.36	0.36	
Sc 3353	0.97	0.97	0.96	0.98	0.97	

分析线与测定范围

表2

分析线(A°)	测定范围(μg/g)	分析线(A°)	测定范围(μg/g)
Gd II 3422.5	0.1 ~ 20	Sc II 3613.8	0.005 ~ 2.5
Ho II 3456.0	0.05 ~ 20	Sc II 4325	1.0 ~ 20
Tm II 3462.2	0.1 ~ 20	Er II 3692.6	0.1 ~ 20
Tb II 3509.1	0.25 ~ 20	Sm II 3604.3	0.25 ~ 10
Lu II 3507.4	0.1 ~ 20	Yb II 3694.2	0.01 ~ 2.5
Dy II 3531.7	0.05 ~ 5	Yb II 3988.0	0.5 ~ 20
Dy II 3536.0	0.5 ~ 20	La II 3794.8	0.1 ~ 50
Sm II 3592.6	0.25 ~ 50	La II 4275.6	10 ~ 200
Y II 3600.7	0.05 ~ 25	Eu II 3819.7	0.025 ~ 2.5
Y II 3448.8	0.5 ~ 200	Eu II 4205.0	0.25 ~ 5.0
Ce II 3942.7	1.0 ~ 50	Lu II 2615.4	0.025 ~ 2.5
Ce II 4306.7	10 ~ 200	Pr II 4179.4	2.5 ~ 100
Nd II 4303.6	2.5 ~ 200	Hf II 4093.1	内 标 线

参比溶液中各稀土元素浓度

表3

系列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A 组 (μg/ml)	40	20	10	5	2.0	1	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01
B 组 (μg/ml)	4	2	1	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001

标准样分析结果表 (ppm)

表 4

样号	Gd		Ho		Tb		Dy		Tm		Lu		Sm		Er	
	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果
GSD-1	6.0 (±1.6)	5.9	0.94 (±1.9)	1.0	0.86 (±0.1)	0.97	4.3 (±0.6)	4.2	0.43 (±0.095)	0.40	0.45 (±0.13)	0.44	7.3 (±0.57)	7.2	2.3 (±0.3)	2.4
-2	9.15 (±1.5)	9.1	2.9 (±0.7)	2.7	1.88 (±0.31)	1.83	11 (±2)	10.8	1.56 (±0.18)	1.36	1.62 (±0.33)	1.69	10.8 (±1.0)	10.1	8.0 (±2.2)	8.5
-3	4.6 (±0.4)	4.8	0.92 (±0.21)	1.0	0.71 (±0.059)	0.80	4.0 (±0.5)	4.2	0.44 (±0.12)	0.44	0.39 (±0.04)	0.41	5.3 (±0.41)	5.9	2.4 (±0.2)	2.8
-4	4.9 (±0.9)	5.3	1.1 (±0.17)	1.0	0.91 (±0.13)	0.80	4.0 (±0.4)	4.8	0.48 (±0.06)	0.45	0.41 (±0.11)	0.47	6.2 (±0.66)	5.8	2.4 (±0.3)	2.8
-5	6.0 (±1.2)	5.6	1.14 (±0.38)	1.1	0.91 (±0.14)	0.88	5.0 (±0.5)	4.7	0.48 (±0.075)	0.46	0.46 (±0.05)	0.43	6.7 (±0.38)	6.1	3.2 (±0.2)	2.9
-6	5.0 (±1.1)	4.5	0.75 (±0.19)	0.75	0.71 (±0.15)	0.68	3.8 (±1.0)	3.4	0.38 (±0.13)	0.42	0.35 (±0.12)	0.30	5.6 (±0.65)	5.6	2.1 (±0.6)	2.0
-7	5.3 (±1.4)	5.1	1.06 (±0.16)	0.97	0.77 (±0.11)	0.73	1.3 (±0.7)	4.1	0.51 (±0.15)	0.43	0.41 (±0.06)	0.43	6.1 (±0.54)	5.9	2.3 (±0.2)	2.5
-8	3.1 (±1.0)	3.0	0.98 (±0.31)	0.95	0.54 (±0.069)	0.56	2.5 (±0.5)	2.6	0.35 (±0.089)	0.37	0.36 (±0.03)	0.42	3.8 (±0.46)	3.2	1.8 (±0.3)	1.7
样号	Ce		Nd		La		Eu		Pr		Y		S		Y	
	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果	标准值	分析结果
-1	80 (±10)	82	39 (±5)	42	39 (±10)	42	1.8 (±0.3)	1.72	10.1 (±1.3)	10.1	2.36 (±0.36)	2.65	15.6 (±1.7)	16.2	22.7 (±3.8)	25.5
-2	192 (±5)	188	62 (±8.2)	66	90 (±10)	90	0.5 (±0.1)	0.54	18.6 (±2.4)	19	11 (±1.5)	11.6	4.1 (±0.7)	4.1	67 (±13.6)	65
-3	64 (±6)	68	30 (±4.1)	32	388 (±6.6)	37.8	1.3 (±0.15)	1.3	8.3 (±0.84)	8.3	2.6 (±0.4)	2.8	14 (±1.5)	14.7	22.2 (±4)	23.5
-4	78 (±4)	75	31.6 (±2.4)	32.5	38 (±8.5)	40	1.3 (±0.2)	1.2	9.3 (±1.3)	9.1	2.9 (±0.4)	2.9	15.4 (±1.6)	14.5	26.4 (±1.3)	26
-5	89 (±8)	88	36 (±4.5)	36.5	42.6 (±7)	42.5	1.35 (±0.23)	1.3	9.6 (±1.4)	8.7	2.87 (±0.33)	2.4	14.5 (±2.1)	14.4	26.2 (±4.3)	26.3
-6	68 (±8)	62	32 (±7)	31.5	36 (±8)	36	1.52 (±0.1)	1.3	8.2 (±0.77)	8.7	2.05 (±0.4)	2.5	17 (±1.6)	14	20.5 (±2.4)	18
-7	78 (±7)	80	37 (±6)	36.8	44 (±6.5)	43.8	1.3 (±0.19)	1.2	9.6 (±1.15)	9.6	2.65 (±0.39)	2.4	14.6 (±1.4)	14.7	23.7 (±2.9)	24.2
-8	54 (±6)	50	21 (±1.7)	19.2	27.5 (±5)	27.8	0.55 (±0.08)	0.53	5.7 (±0.5)	5.8	2.11 (±0.38)	2.1	5.7 (±0.4)	5.0	17.7 (±2.63)	18.3

所得分析结果与标准值对照如表 4 所示:

### 五、光谱分析结果的重现性:

采用同一样品(各元素浓度均在校正曲线的直线部分),摄谱30次,求得各元素的相对标准偏差列于表五,可看到其分析精度是能满足需要的。

各元素的相对标准偏差

表 5

元 素	Gd	Ho	Tm	Lu	Tb	Dy	Sm	Y
相对标准偏差 (%)	1.8	3.1	4.1	2.5	2.3	2.4	3.1	2.0
元 素	Er	Yb	Eu	Pr	La	Ce	Nd	Sc
相对标准偏差 (%)	2.0	4.0	2.3	3.4	3.5	2.8	2.5	3.8

### 六、讨论:

1.端视式炬管,由于能够将整个通道对准摄谱仪狭缝,受激原子在被测光区的停留时间较长,所以得到光谱较强,从而可以降低元素的检出限。根据实验,采用端视式和侧视式炬管对比,元素检出限可降低3倍左右。为此必须掌握好三个环节:(1)等离子炬中心通道应严格对准摄谱仪狭缝截取位置。(2)应选用适当功率,不能过高。(3)鱼尾状通气管离炬管要有合适的距离。

2.为了测定检出限,按计算方法所引用公式  $C_2 = \frac{3 S_b}{S}$ ,  $S = \frac{\delta_s}{C}$ ,式中C表示接近于检出限的含量,试验中为刚刚显现被测元素谱线时的该元素对应浓度。 $\delta_s$ 表示该含量所产生的测量值, $C_2$ 为检出限。根据检出限定义:待测元素分析线附近背景辐射标准偏差的三倍所对应的该元素的含量,故公式中系数为3。实际所测得检出限与其他方法对比如表六所示,从表中可看到,所得的检出限与国内外水平相当。

检出限比较 (微克/克)

表 6

元素	国内ICP光谱法	美国ICP光谱法	本院发射光谱法	本方法	元素	国内ICP光谱法	美国ICP光谱法	本院发射光谱法	本方法
La	0.11	0.022	0.085	0.032	Gd	0.03	0.09	0.03	0.033
Ce	0.12	0.155	0.12	0.19	Tb	0.01	0.29	0.028	0.027
Pr	0.21	0.32	0.63	0.21	Dy	0.02	0.125	0.17	0.02
Nd	0.08	0.11	0.35	0.35	Ho	0.014	0.018	0.038	0.022
Sm	0.08	0.15	0.09	0.089	Er	0.04	0.04	0.013	0.026
Eu	0.003	0.0045	0.04	0.014	Tm	0.02	0.026	0.0098	0.024
Yb	0.008	0.011	0.0012	0.0093	Lu	0.016	0.005	0.014	0.0056
Y	0.07	0.009	0.01	0.011	Sc	/	/	/	0.0033

3. 样品经过离子交换分离后, 钙镁还会有一定的残余量, 为了检查钙镁对稀土元素的影响, 在溶液中加入钙, 实验表明, 当溶液中钙, 镁含量  $< 50 \mu\text{g} / \text{ml}$  时, 对稀土元素影响不明显, 但当钙, 镁含量达到  $1000 \mu\text{g} / \text{ml}$  时, 对大部分稀土元素可产生 5—8% 的偏差, 而个别元素可达到 10—15% 偏差, 实际生产中的残存量  $\text{Ca} < 30 \mu\text{g} / \text{ml}$ ,  $\text{Mg} < 20 \mu\text{g} / \text{ml}$ , 但为了避免钙, 镁对稀土元素的影响, 还是在参比溶液中加入少量钙, 镁为佳。

4.  $\text{Lu II } 3507.4 \text{ \AA}$  和  $\text{Tb II } 3509.1 \text{ \AA}$  的检出限较差, 如选用  $\text{Lu II } 2615.4 \text{ \AA}$  检出限可达  $0.0056 \mu\text{g} / \text{g}$ , 但须再摄一次谱, 此外本方法还可同时分析  $\text{Sc}$ 。

### 主要参考文献

- (1) 陈仁逊、艾军“岩石矿物与测试” 2 (4) 297 (1983)
- (2) D. R. Demers. Appl., Spec. 33 (6) 583 (1979)
- (3) Allan Danielsson ICP Inform News 5 (3) 138 (1979)
- (4) R. K. Winge Appl., Spec. 33 (3) (1979)
- (5) J. G. Crook Anal Chem 54 (8) 1329 (1982)

## THE DETERMINATION OF TRACE REE IN GEOLOGICAL SAMPLES BY ICP EMISSION SPECTROMETRY

Hu Guozheng Ding Yongxue Wei Zhecheng

### Abstract

The determination of trace REE by ICP - AES method is discussed in this paper. The REE in samples were preconcentrated through ion - exchange process, and introduced to the ICP using a pneumatic nebulizer. An axially-viewed (end-on) plasma-torch was also selected. The detection limit and analytical accuracy can meet the demands of trace REE analysis.