

使用 Agilent SVDV ICP-OES 测定地质样品中的稀土元素

应用简报

地球化学、采矿与矿物

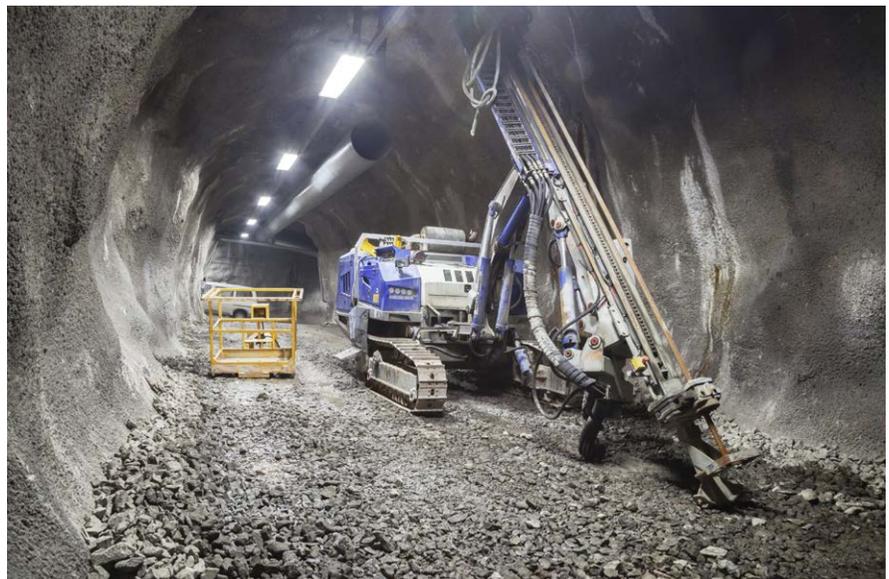
作者

Clarice D. B. Amaral^{1,2}、
Raquel C. Machado^{1,2}、
Juan A. V. A. Barros¹、
Alex Virgilio¹、Daniela Schiavo³、
Ana Rita A. Nogueira²、
Joaquim A. Nóbrega¹

1. 圣卡洛斯联邦大学化学系应用
仪器分析组，巴西圣保罗州圣卡
洛斯

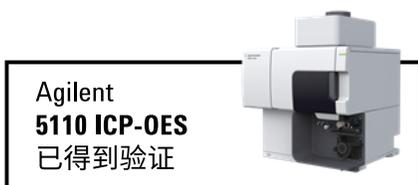
2. Embrapa Southeast Livestock，
巴西圣保罗州圣卡洛斯

3. 安捷伦科技公司，
巴西圣保罗州圣保罗市



前言

地质材料的化学分析不仅有助于更好地了解矿物储量，而且有助于地质和地球化学研究。地质材料中稀土元素 (REE) 的测定能够提供有关地球化学形成和起源的宝贵信息。如今，REE 在高科技和军事应用中至关重要 [1]，并且一些矿石中可能富含 REE，例如 Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th 和 Tm。



在已有的光谱技术中，仪器中子活化分析 (INAA) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 通常用于测定矿物样品中的 REE，这是因为它们具有多元素分析能力、高灵敏度和低检测限。然而，那些技术成本昂贵，并且受到长时间辐射和谱图叠加引起的干扰。

X 射线荧光法 (XRF) 使直接分析固体成为可能，但是检测限高，不适合用于分析包含低浓度 REE 的样品 [2]。在这种背景下，电感耦合等离子体光学发射光谱 (ICP-OES) 以其多元素分析能力、宽线性动态范围和操作简便而成为一种测定 REE 不错的替代方法 [2,3]。此外，在一些情况中，应用其他仪器方法时，获取样品特征检验其他目标分析物的潜在干扰元素至关重要。例如，相比于 ICP-MS 测定双电荷物质（如 $^{150}\text{Sm}^{2+}$ 和 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ ）产生 $^{75}\text{As}^+$ 的干扰数量级 [4]，ICP-OES 能够更灵活地选择无干扰的发射波长和观测位置。

本研究采用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES (5110 SVDV ICP-OES 也适用于本应用) 测定地质样品中的 REE (Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th 和 Tm)。在 SVDV 观测模式下，通过一次读数获取轴向和径向等离子体观测数据，5100 和 5110 仪器能够实现同步测量。同步垂直双向观测 (SVDV) 模式能够节省数据采集时间，从而减少每个样品的氦气消耗量。

实验部分

仪器

采用配备二色性光谱组合器 (DSC) 技术的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量。独特的 DSC 组件可选择并结合来自垂直定向等离子体的轴向和径向光，在一次读数中完成所有波长的测量。VistaChip II CCD 检测器拥有最宽的动态范围。分析覆盖全波长范围，这意味着选用最佳波长可不受光谱干扰。

进样系统由 SeaSpray 雾化器、单通道雾化室和内径 1.8 mm 的中心管炬管组成。仪器操作条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的运行参数

仪器参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	15
快速泵 (80 rpm)	是
稳定时间 (s)	15
泵速 (rpm)	12
样品管	白色-白色
废液管	蓝色-蓝色
RF 功率 (kW)	1.5
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.60
观测模式	径向和 SVDV
观测高度 (mm)	8
背景校正	自动

试剂和标准溶液

所有玻璃器皿在 10% v/v HNO_3 中浸泡至少 24 h，并用蒸馏-去离子水（电阻率 > 18.2 $\Omega\text{m cm}$ ）清洗，以达到净化的目的。去离子水来自 Milli-Q[®] 水系统 (Millipore, Bedford, MA, USA)。所有校准标样和空白采用超纯水和硝酸配制，其中硝酸是由亚沸蒸馏装置 (Milestone) 制得。10 mg/L Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th 和 Tm 的多元素校准标样 (Agilent Technologies, USA) 用来配制 0.05-5 mg/L 浓度范围的工作标样。

样品与样品前处理

地质样品由一家商业采矿公司提供，包括 REE 浓度未知的两个样品（样品 1 和样品 2）。直接称取两种样品约 100 mg，放入 Teflon-PFA 消解罐中，然后加入 9.0 mL 王水。加入王水后，样品在室温下

静置过夜。然后按照表 2 中所示的加热程序，将样品置于密闭容器微波炉中进行消解，所用微波炉为 Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Italy)。消解后，将样品转移至 50 mL 聚丙烯瓶中，并用蒸馏-去离子水定容至总体积 50.0 mL，所得溶液中 TDS 为 0.2%。向样品 2 中加入 2.5 mg/L 的多元素校准标样，通过加入和回收样品 2 验证所提出程序的准确性。该程序平行进行三次。

表 2. 测定地质样品中 REE 的微波辅助酸消解加热程序

步骤	外加功率 (W)	时间 (min)	温度 (°C)
1	500	10	120
2	1000	20	220
3	1000	5	220

结果与讨论

方法检测限

外标校准法用于测定地质样品中的稀土元素。考虑空白样品消解液 10 次测量的背景等效浓度 (BEC) 和相对标准偏差 (RSD)，以此获得方法检测限 (MDL)。

MDL 如表 3 所示。在所有测量中，每种元素选择三个波长。SVDV 和径向观测模式下每种元素的最佳波长如表所示。MDL 值较低，一般来说，SVDV 观测模式下得到的 MDL 更低。由于地质样品的基质复杂性，传统上 REE 采用垂直等离子体径向测量。SVDV 模式能够从垂直定向等离子体中轴向读取波长，提供远低于径向观测的 MDL，是地质样品分析的理想模式。

表 3. SVDV 和径向观测模式下得到的 BEC 和 MDL 值

径向 (垂直)			SVDV		
元素与波长 (nm)	BEC (mg/L)	MDL (mg/kg)	元素与波长 (nm)	BEC (mg/L)	MDL (mg/kg)
Dy 353.171	0.009	1.1	Dy 340.780	0.0007	0.6
Er 349.910	0.004	1.1	Er 369.265	0.00008	0.1
Eu 397.197	0.0004	0.09	Eu 397.197	0.003	2.6
Gd 336.224	0.003	0.6	Gd 335.048	0.001	0.5
Ho 341.644	0.008	0.9	Ho 339.895	0.0009	0.8
La 379.477	0.001	0.2	La 408.671	0.0007	0.5
Lu 307.760	0.003	0.7	Lu 307.760	0.0005	0.4
Nd 406.108	0.04	2.8	Nd 401.224	0.002	1.0
Pr 422.532	0.009	1.8	Pr 422.532	0.00008	0.02
Sc 363.074	0.0005	0.2	Sc 335.372	0.00005	0.05
Sm 360.949	0.008	2.7	Sm 360.949	0.002	1.3
Tb 367.636	0.01	1.7	Tb 350.914	0.0006	0.7
Th 283.730	0.02	3.7	Th 283.730	0.003	1.6
Tm 342.508	0.003	0.9	Tm 346.220	0.00008	0.08

加标回收率

加标回收率的测定用来检验所提出方法的准确度。表 4 展示的结果表明，在径向和 SVDV 观测模式下获得的准确度良好。两个样品中 La、Nd 和 Pr 的浓度高，因此需要额外进行 4 倍稀释。两种观测模式下的回收率范围为 90.1%-107%。

校准曲线的线性

所有分析物的校准相关系数大于 0.9990，并且在径向和 SVDV 模式下测得的各个校准点的误差小于 5%，线性良好。图 1 和 2 分别展示了径向和 SVDV 模式下 Lu 307.760 nm 的校准曲线。

表 4. 在 SVDV 和径向观测模式下, 2.5 mg/L 加标地质样品中 REE 的加标回收率 (平均值 ± 标准偏差, n = 3)

SVDV 模式		径向模式	
元素与波长 (nm)	回收率 (%)	元素与波长 (nm)	回收率 (%)
Dy 340.780	94.4±0.9	Dy 353.171	97±1
Er 369.265	97.4±0.2	Er 349.910	96.6±0.4
Eu 381.967	96.6±0.1	Eu 397.197	96.1±0.4
Gd 335.048	94.4±0.4	Gd 336.224	95.3±0.8
Ho 339.895	94.8±0.1	Ho 341.644	97.4±0.7
La 333.749	105±5	La 379.477	107±7
Lu 261.541	96.1±0.1	Lu 307.760	97.4±0.6
Nd 406.108	106±3	Nd 406.108	104±5
Pr 417.939	100±1	Pr 422.532	99±1
Sc 363.074	96.1±0.3	Sc 363.074	98.7±0.6
Sm 360.949	91.8±0.5	Sm 360.949	95.7±0.4
Tb 367.636	97.9±0.3	Tb 367.636	96.6±0.6
Th 283.730	97.4±0.4	Th 283.730	90.1±0.7
Tm 342.508	94.0±0.1	Tm 342.508	96.6±0.4

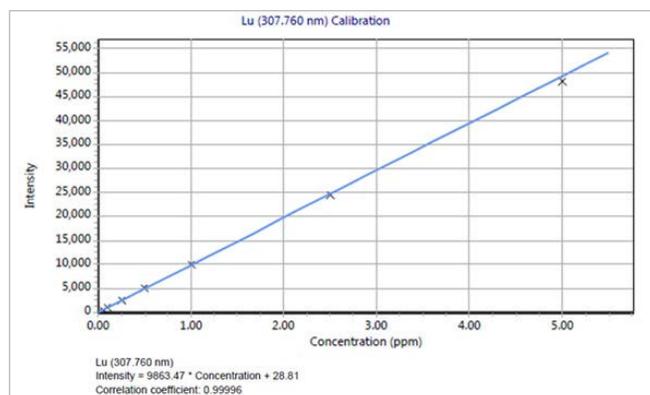


图 1. 径向模式下 Lu 307.760 nm 的校准曲线

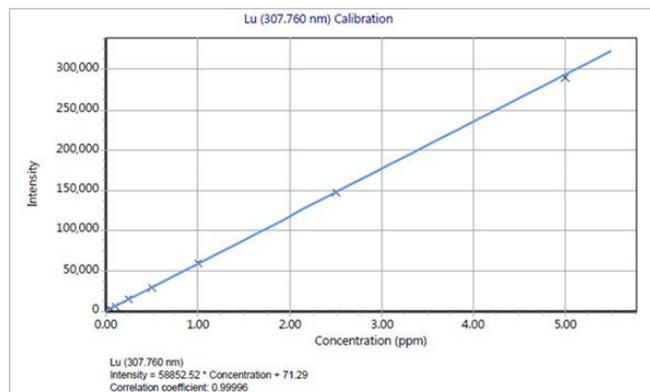


图 2. SVDV 模式下 Lu 307.760 nm 的校准曲线

样品分析

地质样品中 REE 的测定结果如表 5 所示。同样, 由于样品中 La、Nd 和 Pr 的浓度高, 因此有必要进行进一步稀释, 也可扩大校准曲线的线性范围。

应用 t 检验表明, 在 95% 置信水平下, SVDV 和径向观测模式之间不存在统计学上的显著差异。因此, 表 5 中仅展示了 SVDV 模式下的结果。

对于所有分析物 (Sc 除外), 样品 1 中 REE 的浓度高于样品 2。ICP-OES 在 SVDV 模式下可快速测定 REE, 并且加标回收率的优异结果表明, 光谱干扰不是问题。对于每种元素, 在径向和 SVDV 观测模式下, 测量三条发射谱线需要 3 mL 样品和不到 2 min 的数据采集时间, 即可获得令人满意的样品通量。

表 5. 利用 Agilent 5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下测定地质样品中的稀土元素 (平均值 ± 标准偏差, n = 3)

元素与波长 (nm)	样品 1	样品 2
	测定值 (mg/kg)	
Dy 340.780	60±8	< 0.6
Er 369.265	18±4	< 0.1
Eu 381.967	148±11	58±4
Gd 335.048	330±30	< 0.5
Ho 339.895	< 0.8	< 0.8
La 333.749	8005±744	2798±150
Lu 261.541	< 0.4	< 0.4
Nd 406.108	6332±592	1730±96
Pr 417.939	2160±191	568±30
Sc 363.074	83±8	153±9
Sm 360.949	513±45	< 1.3
Tb 367.636	155±19	128±8
Th 283.730	345±30	225±13
Tm 342.508	35±4	< 0.08

结论

本研究证明 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 非常适用于测定地质样品中的 REE。

仪器的多元素分析能力和扩展波长选择范围使复杂地质样品相关的光谱干扰不再成为问题。

在 SVDV 模式下垂直定向等离子体的轴向读数意味着，在大多数情况下，地质样品中 REE 的 MDL 在 SVDV 模式下比在径向模式下低。

所提出程序的高样品通量、准确度和精密度表明，在 SVDV 观测模式下运行的 Agilent 5100 或 5110 SVDV ICP-OES 是一种简单且经济有效的测定地质样品中 REE 的替代方法。

致谢

作者感谢圣保罗研究基金 (FAPESP) 资助项目 2013/26672-5 和 2014/18393-1 授予 R.C.M. 和 A.V. 助学金，感谢国家科技发展委员会 (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq) 和加强拥有高等学位人员的职业技能的协调办公室 (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES – 15/2104) 给予奖学金和财政支持。

我们也感谢安捷伦科技公司的支持。

参考文献

1. S. Al-Thyabat, P. Zhang, In-line extraction of REE from dehydrate (DH) and hemiDihydrate (HDH) wet processes, *Hydrometallurgy* 2015, 153, 30-37
2. B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko, Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2373-2390
3. M.S. Navarro, H.H.G.J. Ulbrich, S. Andrade, V.A. Janasi, Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks, *J. Alloy Compd.*, 2002, 344, 40–45
4. B.P. Jackson, A. Liba, J. Nelson, Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. *J. Anal. At. Spectrom.* 2015, 5, 1179-1183

Agilent
5110ICP-OES
已得到验证



本资料中列出的结果均由 5100 获得，
但经验证后得知性能参数同样适用于
5110 ICP-OES

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、
展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016 年 5 月 9 日，中国出版

出版号：5991-6921CHCN



Agilent Technologies