

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定页岩中稀土元素含量

尹庆红¹ 祝秀江¹ 栾进华² 龚舟²

(1. 成都市食品药品检验研究院, 成都 610000;
2. 国土资源部页岩气资源勘查重点实验室(重庆地质矿产研究院), 重庆 400042)

摘要 建立了湿法消解和微波消解两种前处理方法处理页岩样品,以铑、铼为内标,采用 KED-ICP-MS 测定页岩样品中 15 种稀土元素(镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铪、铌、钽和铀)。结果表明,各元素在 0~100 ng/mL 范围内线性关系良好,相关系数在 0.998 以上,方法检出限在 0.003~0.034 mg/kg,相对标准偏差为 1.3%~8.2%($n=6$)。由于页岩样品中有机质含量高,湿法消解时应适当提高高氯酸和硫酸的比例。对比湿法消解和微波消解两种前处理方法,微波消解消耗试剂较少,具有更优的检出限、精密度和准确度。

关键词 湿法消解;微波消解;ICP-MS;稀土元素;页岩

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)03-0023-05

Determination of Rare Earth Elements in Shale by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YIN Qinghong¹, ZHU Xiujiang¹, LUAN Jinhua², GONG Zhou²

(1. Chengdu Institutes for Food and Drug Control, Chengdu, Sichuan 610000, China;

2. Key Laboratory of Shale Gas Exploration, Ministry of Land and Resources, Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China)

Abstract Two pretreatment methods were established for the determination of 15 rare earth elements (Lu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Y) in shale by KED-ICP-MS with microwave digestion and wet digestion. The Rh and Re through the introduction of online as internal standard. The results indicated that the linearity of REES were good in range of 0—100 ng/mL, with the correlation coefficient higher than 0.998 and the detection limit within 0.003—0.034 mg/kg, the relative standard deviations were between 1.3% and 8.2% ($n=6$). Because of high organic matter content in shale, the proportion of perchloric acid and sulfuric acid should be increased appropriately with wet digestion. The microwave digestion was a rapid and efficient method for sample decomposition with less acid consuming, better detection limit, precision and accuracy compared with wet digestion.

Keywords wet digestion; microwave digestion; ICP-MS; rare earth elements; shale

收稿日期:2018-12-12 修回日期:2019-03-13

作者简介:尹庆红,男,工程师。主要从事光谱、质谱分析研究。E-mail:yqhcdut@126.com

本文引用格式:尹庆红,祝秀江,栾进华,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定页岩中稀土元素含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):23-27.

YIN Qinghong, ZHU Xiujiang, LUAN Jinhua, et al. Determination of Rare Earth Elements in Shale by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):23-27.

前言

在现代工业迅猛发展的今天,人类对矿产资源的需求不断增长,而油气资源储量却日益减少。为了缓解资源压力,页岩气作为一种清洁、低碳、高效的能源越来越受到人们的重视。2011 年 12 月 30 日,国土资源部发布 2011 年第 30 号公告,国务院批准页岩气为新的独立矿种,这对整个页岩气产业的发展具有重要意义。2018 年 5 月,自然资源部发布《2017 中国土地矿产海洋资源统计公报》,截止 2016 年底,页岩气埋深 4 500 m 以浅地质资源量 122 万亿 m³,可采资源量 22 万亿 m³[1]。

稀土元素具有相似的地球化学特性,可作为一种良好的指示剂和示踪剂,反演地质体内部的地球化学状态及其演化过程。岩石或矿物与球粒陨石之间稀土各组分的相对比值不仅可以揭示岩石矿物成因、成岩成矿的地球化学条件,为烃源岩形成古沉积环境提供重要依据,而且通过沉积环境的变化,还对指示区域油气藏受古构造运动的破坏及改造有重要的地质意义[2-8]。因此,准确测定页岩样品中的稀土含量显得非常重要。

ICP-MS 法具有检出限低、灵敏度高、线性范围宽等特点,已广泛应用于痕量稀土元素的测定[9-14]。由于页岩深埋地下 2 000 ~ 4 000 m,具有独特的物理特性,且有机质含量高,常规的前处理方法无法保证样品消解完全。因此,本文分别采用湿法消解和微波消解,对样品进行前处理,并逐渐优化前处理条件。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。用质量浓度为 1 ng/mL 的 Li、Be、Co、Ce、In、Ba、U 的混合标准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。仪器主要工作参数见表 1。

MARS6 微波消解仪(CEM MATTHEWS. NC),仪器工作参数见表 2;EHD-24 电消解仪(北京东航科仪仪器有限公司);Milli-Q 超纯水系统(德国默克公司);AE200 型分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司,精度 0.1 mg);聚四氟乙烯坩埚(50 mL),带盖子。

表 1 ICP-MS 的工作参数

Table 1 The operation parameters for ICP-MS

参数	数值	参数	数值
射频功率/W	1550	扫描方式	跳峰
采样时间/s	30	辅助气流速/(L·min ⁻¹)	0.8
冷却气流速/(L·min ⁻¹)	14.0	雾化器流速/(L·min ⁻¹)	0.98
碰撞气流速/(mL·min ⁻¹)	4.7	采样深度/mm	8.0

表 2 MARS6 的工作参数

Table 2 The operation parameters for MARS6

步骤	控制温度/℃	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	5	10
2	140	5	20
3	180	5	20

1.2 主要试剂

硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸、氢氟酸均为优级纯;标准物质 GBW07108(泥质灰岩);实验用水均由 Milli-Q 超纯水系统制得,电阻率>18 MΩ·cm;实验所用玻璃器皿均用 20%的硝酸浸泡 24 h 以上。

La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 单元素标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);

铈国家标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);

铈国家标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);

Li、Be、Co、Ce、In、Ba、U 调谐液(1.0 ng/mL,美国 Thermo Fisher 公司)。

1.3 前处理方法

1.3.1 湿法消解

称取 0.25 g(精确至 0.000 1 g)样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少量超纯水润湿试样,加入 20 mL 混酸(HNO₃ : HF : HCl : HClO₄ : H₂SO₄ = 5 : 5 : 2 : 2 : 1),盖上盖子,置于 150 ℃电热板上加热 6 h,关闭电源,放置过夜;冷却后取下盖子,再升温至 230 ℃蒸发至试样湿盐状,再将电热板升温至 300 ℃,将试样蒸至白烟冒尽。再加入 5 mL 硝酸,蒸发至 2~3 mL,冷却后转移到 25 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。再取 5 mL 溶液至到 25 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,待上机测试。同时做试剂空白和标准物质样品(GBW07108)实验。

1.3.2 微波消解

称取 0.100 0 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯消解罐中,用少量超纯水润湿试样,加入 6 mL 混酸

($\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 2$)和 1 mL H_2O_2 ,放置过夜。按照表 2 中微波消解参数进行设定消解程序,冷却后取出,缓慢打开罐盖,将微波消解罐置于电加热消解仪上,于 150 ℃赶酸至 1.0 mL 左右。取出消解罐,冷却后用超纯水少量多次洗入 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,待上机测试。同时做试剂空白和标准物质样品(GBW07108)实验。

1.4 标准曲线溶液制备

准确吸取 15 种稀土元素国家标准储备溶液各 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(2%)稀释得到 15 种稀土元素混合标准溶液,再准确吸取适量的混合标准储备溶液,用硝酸溶液(2%)逐级稀释,得到实验所需浓度。准确吸取铈、铈国家标准储备溶液各 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(2%)稀释得到铈、铈混合标准溶液,再准确吸取适量的混合标准溶液,用硝酸溶液(2%)逐级稀释,得到实验所需浓度的混合内标溶液,采用在线加入。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法

碱熔方法能够溶解几乎所有的矿样,但由于其引入的盐量太多,导致被测样品溶液总溶解固体量增大,易造成雾化器及锥孔堵塞且干扰被测元素。因此,实验采用混酸湿法消解和微波消解。

在湿法消解中,通过不加硫酸和加硫酸对标准物质样品(GBW07108)进行前处理实验,每组样品溶液制备 6 份,结果见表 3。

由表 3 可知,在前处理过程中加入硫酸后,测得结果更接近标准物质标准值。结果表明,加入硫酸后,由于硫酸的沸点比较高,能有效溶解稀土元素,提高稀土元素的溶出率,使实验结果更准确。

2.2 干扰及消除

2.2.1 质谱干扰

在 ICP-MS 法分析过程中,对 ICP-MS 的干扰可分为质谱干扰和非质谱干扰,其中质谱干扰主要有:同质异位素重叠干扰、多原子或加合物离子重叠干扰、双电荷干扰等,这些干扰直接影响分析结果的准确度^[15]。为消除质谱干扰,可采用干扰方程校正、KED 模式、ORS 模式,由于干扰方程的编辑需考虑样品溶液中干扰物质的含量,因此采用 KED 模式进行测定,各被测元素的同位数分别为:⁸⁹Y、

¹³⁷La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵¹Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、¹⁰³Rh、¹⁸⁵Re。

表 3 不同前处理方法对测定结果的影响
Table 3 Effect of different pretreatments on results of determination

元素	标准值/ (mg · kg ⁻¹)	不加硫酸		加硫酸	
		测定平均值/ (mg · kg ⁻¹)	ΔlgC	测定平均值/ (mg · kg ⁻¹)	ΔlgC
La	15.0	9.00	-0.22	13.9	0.03
Ce	25.0	18.00	-0.14	23.5	-0.03
Pr	3.40	2.60	-0.12	3.3	-0.01
Nd	12.0	8.00	-0.18	11.2	-0.03
Sm	2.40	1.60	-0.18	2.27	-0.02
Eu	0.51	0.47	-0.04	0.53	0.02
Gd	1.90	1.50	-0.10	1.79	-0.03
Tb	0.35	0.30	-0.07	0.37	0.02
Dy	1.60	1.20	-0.12	1.58	-0.01
Ho	0.33	0.24	-0.14	0.34	0.01
Er	1.00	0.60	-0.22	1.03	0.01
Tm	0.17	0.11	-0.19	0.16	-0.03
Yb	0.90	0.61	-0.17	0.82	-0.04
Lu	0.14	0.11	-0.10	0.13	-0.03
Y	9.10	8.10	-0.05	9.03	0.00

2.2.2 非质谱干扰

非质谱干扰主要分为基体效应和物理效应。基体效应主要有:溶液中的总溶解固体量、被测物的抑制或增强效应,实验采用铈、铈作为双内标,校正基体干扰。由于湿法消解过程中加入硫酸,影响雾化效率,因此,湿法消解过程中硫酸加入量不能过多,从图 1 中可以看出,随着 H_2SO_4 加入量的增加,溶液中 Ce 的含量测定呈现出先上升再下降的趋势。这主要是因为刚开始随着硫酸的加入,Ce 的溶出率逐渐增大,当 H_2SO_4 加入量为 1.0 mL 时,达到最大,也最接近 Ce 的标准值,再继续增大 H_2SO_4 加入量时,使样品溶液的黏度增大,影响雾化器的雾化效率,Ce 的测得量逐渐降低。因此,实验确定 H_2SO_4 的加入量为 1.0 mL。

由于页岩样品中有机质含量比较高,因此,混酸溶液中 HClO_4 的比例应该提高。从图 2 中可以看出,随着混酸溶液中 HClO_4 含量的增加,稀土总量的溶出率逐渐增大,当混酸的中 HClO_4 的含量大于 2.0 mL 时,稀土总量的溶出率不再发生明显变化。因此,综合考虑成本与环境污染等因素,实验确定 HClO_4 的加入量为 2.0 mL。

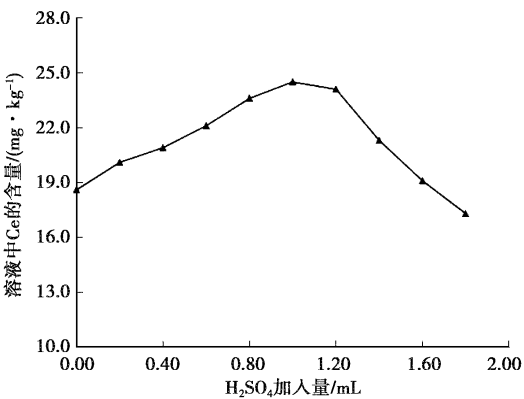


图 1 溶液中 Ce 的含量与 H₂SO₄ 加入量的关系

Figure 1 Relationship between the content of Ce in solution and the addition of H₂SO₄.

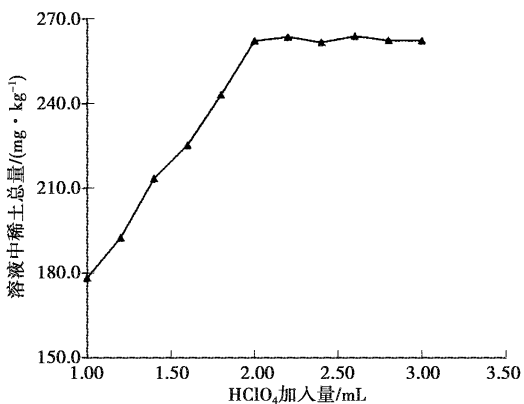


图 2 溶液中稀土总量与 HClO₄ 加入量的关系

Figure 2 Relationship between the total REEs in solution and the addition of HClO₄.

2.3 标准曲线与方法检出限

按实验方法对 0、0.5、1.0、5.0、10.0、50、100 ng/mL 的混合标准溶液进行测定,结果表明:各稀土元素在 0~100 ng/mL 范围内线性关系良好,相关系数为 0.998 以上;按照实验方法,湿法消解、微波消解各制备 12 份样品空白溶液,分别测定溶液中各稀土含量,以 3 倍标准偏差计算方法检出限,测定结果见表 4。

从表 4 中可以看出,方法检出限随着待测元素质量数的增加而降低。同时,由于微波消解的前处理步骤简洁,引入杂质较少,其检出限明显优于湿法消解。

2.4 精密度实验

对页岩样品按前处理方法分别进行湿法消解和微波消解,在相同仪器条件下对样品连续测定 6 次,结果见表 5。

表 4 方法检出限

Table 4 Detection limits of the methods

元素	湿法消解		微波消解	
	3σ/ (mg · kg ⁻¹)	检出限/ (mg · kg ⁻¹)	3σ/ (mg · kg ⁻¹)	检出限/ (mg · kg ⁻¹)
La	0.053 9	0.027	0.038 3	0.019
Ce	0.046 3	0.023	0.035 8	0.018
Pr	0.039 5	0.020	0.027 2	0.014
Nd	0.045 3	0.023	0.036 2	0.018
Sm	0.038 1	0.019	0.032 1	0.016
Eu	0.030 6	0.015	0.019 5	0.010
Gd	0.034 3	0.017	0.023 4	0.012
Tb	0.028 3	0.014	0.022 3	0.011
Dy	0.037 0	0.019	0.026 4	0.013
Ho	0.025 2	0.013	0.020 6	0.010
Er	0.021 7	0.011	0.010 6	0.005
Tm	0.030 5	0.015	0.011 2	0.006
Yb	0.022 1	0.011	0.009 2	0.005
Lu	0.023 1	0.012	0.006 9	0.003
Y	0.068 0	0.034	0.050 1	0.025

表 5 方法精密度

Table 5 Precision tests of the methods(n=6)

元素	湿法消解		微波消解	
	平均值/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/%	平均值/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/%
La	48.2	4.4	49.6	3.1
Ce	86.5	2.0	85.2	1.3
Pr	12.8	3.7	11.2	3.0
Nd	48.0	4.6	49.3	3.1
Sm	9.34	5.1	9.03	4.0
Eu	1.62	7.2	1.59	5.3
Gd	8.19	3.5	8.67	3.1
Tb	1.32	3.1	1.25	2.1
Dy	7.31	5.3	6.80	3.5
Ho	1.47	6.9	1.33	5.0
Er	4.05	5.7	4.18	5.6
Tm	0.66	8.2	0.73	6.3
Yb	4.29	5.1	4.03	4.2
Lu	0.68	6.6	0.75	4.3
Y	29.3	4.1	26.8	3.0

由表 5 中可以看出,湿法消解的精密度在 2.0%~8.2%,微波消解的精密度在 1.3%~6.3%,微波消解比湿法消解具有更好的精密度。

2.5 准确度实验

对标准样品(GBW07108)按上述前处理方法分别进行湿法消解和微波消解,每组样品溶液制备 6 份,结果见表 6。

由表 6 中可知,这两种前处理方法的准确度均在一 10%~10%之间,满足地质矿产实验室测试质量管理规范^[16],微波消解比湿法消解具有更好的准确度。

表 6 方法准确度实验
Table 6 Accuracy tests of the methods($n=6$)

元素	标准值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	湿法消解		微波消解	
		测定平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	相对 误差/%	测定平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	相对 误差/%
La	15.0	13.9	-7.33	14.1	-6.00
Ce	25.0	23.5	-6.00	24.2	-3.20
Pr	3.40	3.30	-2.94	3.43	0.88
Nd	12.0	11.2	-6.67	11.6	-3.33
Sm	2.40	2.27	-5.42	2.31	-3.75
Eu	0.51	0.53	3.92	0.50	-1.96
Gd	1.90	1.79	-5.79	1.85	-2.63
Tb	0.35	0.37	5.71	0.36	2.86
Dy	1.60	1.58	-1.25	1.57	-1.88
Ho	0.33	0.34	3.03	0.33	0.00
Er	1.00	1.03	3.00	1.03	3.00
Tm	0.17	0.16	-5.88	0.16	-5.88
Yb	0.90	0.82	-8.89	0.85	-5.56
Lu	0.14	0.13	-7.14	0.13	-7.14
Y	9.10	9.03	-0.77	9.06	-0.44

3 结论

通过湿法消解和微波消解两种前处理方法,均可实现 ICP-MS 法对样品中稀土元素的测定。由于页岩样品的有机质含量高,在湿法消解过程中应适当提高高氯酸和硫酸的比例。相比湿法消解,微波消解消耗试剂较少,具有更优的检出限和精密度,适用于页岩样品中痕量稀土元素测定的前处理。

参考文献

[1]中华人民共和国自然资源部. 2017 中国土地矿产海洋资源统计公报[R]. 2017.

[2]王中刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989.

[3]MCLENNAN S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Review in Mineralogy*,1989, 21(1):169-200.

[4]刘宝珺,张锦泉. 沉积成岩作用[M]. 北京:科学出版社,1992.

[5]陈亮,刘春莲,庄畅,等. 三水盆地古近系下部湖湘沉积的稀土元素地球化学及其古气候意义[J]. 沉积学报

(*Acta Sedimentologica Sinica*), 2009, 27 (6): 1155-1162.

[6]李佐臣,裴先治,李瑞保,等. 西秦岭糜署岭花岗岩体年代学、地球化学特征及其构造意义[J]. 岩石学报(*Acta Petrologica Sinica*), 2013, 29(8): 2617-2634.

[7]赵平,李爱民,刘建中,等. 应用 ICP-MS 研究黔西南地区构造蚀变体稀土元素地球化学特征[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*), 2016, 36(1): 89-96.

[8]张茜,余谦,王剑,等. 应用 ICP-MS 研究川西南马门溪龙马溪组泥页岩稀土元素特征及沉积环境[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*), 2018, 37(2): 217-224.

[9]王佩佩,李霄,宋伟娇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J]. 分析实验室(*Chinese Journal of Analysis Laboratory*), 2016, 35 (2): 235-240.

[10]孙朝阳,杨凯,代小吕,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定岩石中的稀土元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2015, 5(4): 48-52.

[11]戴雪峰,董利明,蒋宗明. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中重稀土元素和钽、铀[J]. 中国无机分析化学中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2016, 6(4): 20-25.

[12]张亚峰,冯俊,唐杰,等. 基于五酸溶样体系-ICP-MS 同时测定地质样品中稀土元素等 46 种元素[J]. 质谱学报(*Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*), 2016, 37(2): 186-192.

[13]章连香,冯先进. 八级杆碰撞/反应池(ORS)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定复杂矿物中的稀土元素[J]. 中国无机分析化学中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2017, 7(2):22-26.

[14]李丽君,王娜. 电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中的 15 中稀土元素[J]. 理化检验:化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*),2017, 53(6): 689-692.

[15]王小如. 电感耦合等离子体质谱原理应用实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[16]中华人民共和国国土资源部. DZ 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 北京:中国标准出版社,2006.