

超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)法测定乌兰茶晶石中 15 种稀土元素含量

张学玮 刘小雨 吕吉鑫 李鹰 李剑

(杭州谱育科技发展有限公司, 杭州 311300)

摘 要 乌兰茶晶石富含稀土型矿物,准确测定乌兰茶晶石中的稀土元素含量具有非常重要的意义。通过 15 组微波消解试剂条件实验及对超级微波消解仪工作参数的优化,最终确定采用硝酸-氟硼酸-磷酸体系在超级微波消解仪中 260 °C 下加热 30 min 进行样品消解,赶酸后用 2% 硝酸复溶,建立了超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)法测定乌兰茶晶石中 15 种稀土元素的方法,整个过程高效、操作简便、无损失、无污染。利用 ICP-OES 进行测定,所选谱线无干扰、信背比高,校准曲线线性相关系数大于 0.999 95,测试结果准确,相对标准偏差 $\leq 4.0\%$,加标回收率在 91.3%~96.3%。方法用于花岗岩(GBW07103)测试,测定值与标准值一致。结果表明,硝酸-氟硼酸-磷酸消解法可替代碱熔法对乌兰茶晶石实际样品进行前处理,具有较好的稳定性和准确性,能满足实际应用需求。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法;超级微波消解;乌兰茶晶石;稀土元素

中图分类号: O657.31 TH744.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)08-0875-08

Determination of 15 REEs in Ulan Citrine by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Super Microwave Digestion

ZHANG Xuewei, LIU Xiaoyu, LYU Jixin, LI Ying, LI Jian

(Hangzhou Puyu Technology Development Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311300, China)

Abstract Ulan citrine is the rare earth elements (REEs) bearing mineral. It is of great significance to accurately determine REEs in Ulan citrine for its application in the ceramic industry. In this paper, through 15 groups of digestion reagent condition experiments and optimization of the working parameters of the super microwave digestion, the HNO_3 , HBF_4 and H_3PO_4 were finally selected to dissolve the Ulan citrine samples during super microwave digestion process (heating at 260 °C for 30 min), and 2% HNO_3 was added after acid-drying. This paper established a method for the determination of REEs in Ulan citrine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), the whole process was efficient, easy to operate, no loss and no pollution. In addition, the selected spectral line was measured without

收稿日期: 2022-12-26 **修回日期:** 2023-01-30

基金项目: 国家重点研发计划重点专项项目(2019YFC1804700)

作者简介: 张学玮,女,工程师,主要从事样品分析方法开发研究。E-mail:1462225785@qq.com

引用格式: 张学玮,刘小雨,吕吉鑫,等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定乌兰茶晶石中 15 种稀土元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 875-882.

ZHANG Xuewei, LIU Xiaoyu, LYU Jixin, et al. Determination of 15 REEs in Ulan Citrine by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Super Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 875-882.

interference, the signal-to-background ratio (I/I_b) was high, the linear correlation coefficient of the calibration curve was greater than 0.999 95, the precision was $<4.0\%$, and the results of recovery test was between 91.3% and 96.3%. This method was applied in the determination of REEs in the national geochemistry standard reference materials-GBW07103, and the measured values were consistent with the standard values. In conclusion, this method can replace the alkali fusion method to pretreat the actual samples of Ulan citrine, and it has better stability and accuracy, which can meet the practical application needs.

Keywords inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES); super microwave digestion; Ulan citrine; rare earth elements (REEs)

乌兰茶晶石矿床坐落于内蒙古乌兰察布市化德县境内,结合地域名称和矿物中的茶色水晶相,得名乌兰茶晶石。近年来,乌兰茶晶石应用于陶瓷工业达到国际领先水平,由于乌兰茶晶石中含有多种稀土元素,可显著提高陶瓷材料的强度。一方面,某些稀土元素属于良好的表面活性剂,通过一系列作用可以使材料孔隙率降低,致密度提高。同时,这些微量的稀土氧化物离子半径大,绝大部分主要存在于晶相与晶相、玻璃与晶相的相界上,降低了晶界的迁移速率,提高了材料的整体力学性能^[1],能准确检测乌兰茶晶石中稀土元素的含量对其在陶瓷工业的应用具有非常重要的意义。

国家标准 GB/T 14506.29—2010 中规定了硅酸盐岩石中稀土等 22 种元素的过氧化钠熔样-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定方法,该方法处理样品耗时长、操作繁琐、对实验人员技术要求较高。电热板敞开酸溶法对晶格型矿石消解又不彻底^[2]。近些年,微波消解广泛应用,微波对物质的加热是瞬时的体加热方式,利用极性分子在高频交变电场的作用下相互碰撞摩擦,使温度急剧升高,大大加快样品的分解速率,具有消解快、不损失、空白低,重复性好等优点^[3]。超级微波消解仪更是具有超高消解能力,温度高达 300 ℃,压力可达 20 MPa,进一步提高了消解效率^[4]。

由于不同地质矿藏的复杂性,矿石中稀土元素采用 ICP-OES 法分析尚未形成统一的标准^[5]。ICP-OES 法具备同时分析测试多种元素的能力,对于稀土元素含量高的矿物而言,完全能满足检出需求,相比 ICP-MS 法,其可以耐受更高盐度,减少样品稀释操作,降低试剂耗材的消耗,是性价比更高的选择^[6]。而且,ICP-MS 法测定需要绝对避免使用盐酸、高氯酸、硫酸、磷酸的使用,这些酸易对测定元素产生干扰^[7],这也限制了使用这些酸前处理矿石在 ICP-MS 上测试的应用。

文献等资料缺乏对乌兰茶晶石前处理及测试的

研究,且乌兰茶晶石属于晶格型矿物,消解有较大难度,故本研究摸索了可行的酸溶法,优化超级微波消解仪参数,尝试对乌兰茶晶石进行超级微波消解,引入标准碱熔法做对比,使用 ICP-OES 法测试 15 种稀土元素含量,测试实际样品具有较好的平行性和准确性,对日后该类型样品的研究提供一定的经验技术支持,起到抛砖引玉的作用。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

EXPEC 6000R 型电感耦合等离子体发射光谱仪(杭州谱育科技发展有限公司),标准石英进样系统,同心雾化器,高纯氩气(质量分数 $>99.99\%$),仪器工作条件见表 1。

表 1 ICP-OES 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-OES instrument

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
RF 功率/W	1 150	垂直观测高度/mm	12.0
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.70	样品冲洗时间/s	30
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.00	分析时间/s	25
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	12.0	观测方式	垂直
冲洗/分析泵速/(r·min ⁻¹)	50/30	重复次数/次	3

EXPEC 790S 型超级微波消解仪(杭州谱育科技发展有限公司),配置 18 位 TFM 消解管,容积 15 mL,最大加酸量 10 mL,仪器工作参数见表 2。

表 2 超级微波消解仪的工作参数

Table 2 Working parameters of super microwave digestion instrument

序号	升温时间/ min	设定温度/ ℃	保持时间/ min	预加压/ MPa	微波功率/ W
1	3	120	0		
2	8	200	8	4	1 000
3	15	260	30		

1.2 主要试剂及标准溶液

盐酸、硝酸、氢氟酸、氟硼酸、高氯酸、硫酸、磷酸均为优级纯,过氧化钠、氢氧化钠均为分析纯,超纯

水(电阻率 18.5 MΩ·cm)。

Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、
Tb、Tm、Y、Yb 单元素标准储备溶液(1 000 μg/mL,

国家有色金属研究院)。使用 2%硝酸溶液配制
50 μg/mL 的混合标准溶液,标准工作溶液由标准
溶液逐级稀释,元素浓度见表 3。

表 3 混合标准工作溶液中稀土元素的浓度

Table 3 Concentrations of REEs in calibration standard solution

元素	标准溶液浓度/(mg·L ⁻¹)					
Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Y、Yb	0.0	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0

1.3 测试样品

国家一级标准物质 GBW07103(GSR-1)采自湖南郴州千里山的黑云花岗岩,乌兰茶晶石样品采自内蒙古乌兰察布市化德县境。

1.4 实验方法

每种前处理方法都带 2 个全流程空白,每个样品做 3 次平行实验。

1.4.1 碱熔法

参照国标《硅酸盐岩石化学分析方法 第 29 部分:稀土等 22 种元素量测定》(GB/T 14506.29—2010),准确称取 0.1 g(精确至 0.01 mg)试料于热解石墨坩埚中。加 2 g 过氧化钠,混匀。再加 1 g 过氧化钠覆盖,加盖,放入已升温至 750 ℃的马弗炉中加热 12 min 至样品呈熔融状取出。石墨坩埚冷却后,将其放入装有大约 80 mL 沸水的烧杯中,在电热板上加热至熔融物完全溶解。洗出石墨坩埚,玻璃烧杯盖上表面皿,放置过夜。提取液用滤纸过滤。用氢氧化钠溶液冲洗烧杯和沉淀,弃去滤液。用热硝酸(1+1)溶解沉淀,冷却后用硝酸(1+1)稀释至

25 mL。

1.4.2 硝酸-氟硼酸-磷酸消解法

准确称取 0.10 g 样品(精确至 0.000 1 g)至消解管,依次加入 3 mL 硝酸、1.5 mL 氟硼酸、2 mL 磷酸,摇晃均匀。将样品消解管装入消解管架,转移至超级微波消解仪中,按照设定程序进行消解(表 2),消解结束后,冷却,加入 0.5 mL 高氯酸,转移至 200 ℃赶酸仪上赶至白烟冒尽,冷却,用 2%硝酸定容至 25 mL,稀释至合适倍数上机测试。

2 结果和讨论

2.1 标准曲线与检出限

谱线的选择主要考虑因素为无基体干扰、无共存元素干扰、激发电位低^[8],根据仪器软件中可选的光谱线波长表,每种元素各预选出 4~5 条强度大的谱线进行轮廓扫描,选出一条无干扰、信背比大的分析谱线,元素测定谱线及其线性相关系数、方法检出限见表 4,线性相关系数均大于 0.999 95,硝酸-氟硼酸-磷酸消解法的检出限更优于碱熔法。

表 4 测定元素谱线、线性回归方程、线性相关系数及检出限

Table 4 Analytical spectral lines, linear correlation coefficient and detection limits of the measured elements

测定元素	分析谱线/nm	线性回归方程	线性相关系数	方法检出限/(mg·kg ⁻¹)	
				碱熔法	硝酸-氟硼酸-磷酸消解法
Ce	456.236	y=55543x-628.94	0.999 98	7.01	3.24
Dy	353.170	y=322935x-3803.40	0.999 99	1.23	0.841
Er	349.910	y=182986x-4580.05	0.999 98	3.82	2.12
Eu	381.967	y=1404690x-9385.14	0.999 98	0.611	0.267
Gd	376.839	y=88187x-490.62	0.999 98	2.21	1.34
Ho	345.600	y=121588x-1660.19	0.999 99	1.39	1.36
La	412.323	y=355711x-2344.98	0.999 99	1.82	0.748
Lu	261.542	y=1309480x-4436.68	0.999 96	0.224	0.143
Nd	406.109	y=87547x-898.72	0.999 99	6.74	2.47
Pr	417.939	y=53700x-95.21	0.999 99	5.24	1.62
Sm	359.260	y=89310x-2000.66	0.999 97	3.35	2.59
Tb	350.917	y=134192x-1733.50	0.999 99	3.84	1.49
Tm	346.220	y=299497x-357.32	0.999 99	1.677	0.945
Y	360.073	y=865869x-7495.20	0.999 99	0.281	0.157
Yb	328.937	y=2795440x-60212	0.999 97	0.118	0.136

注:方法检出限为样品空白连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差乘以样品稀释倍数计算得到。

2.2 干扰实验

考察稀土元素之间的影响时,用单一稀土元素溶液(1 mg/kg,介质 2%硝酸),采用 ICP-OES 法测定在其余 14 种稀土元素分析谱线处的干扰

浓度值,除了 1 mg/kg Gd 会对 Sm 359.2 nm 产生 0.08 mg/kg 的干扰,其余测定结果均小于方法的定量限。但本样品中 Gd 上机浓度很低,这种影响可以忽略(表 5)。

表 5 稀土元素干扰实验测试结果

Table 5 Determination results of interference test of REEs

/(mg · kg⁻¹)

元素	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
分析谱线/nm	456.2	353.1	349.9	381.9	376.8	345.6	412.3	261.5	406.1	417.9	359.2	350.9	346.2	360	328.9
Ce	1.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
Dy	-0.01	1.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
Er	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Eu	0.00	0.00	0.00	1.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
Gd	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
Ho	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.01	0.01	-0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Lu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Pr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sm	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	1.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Tb	0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.01	-0.01	0.99	0.00	0.00	0.00
Tm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	1.01	0.00	0.00
Y	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	-0.02	0.00	0.00	1.01	0.00
Yb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	1.00

2.3 酸介质的选择

在相同仪器条件下分别对 3 种不同介质(2%硝酸、2%盐酸、2%王水)的同一样品,在同一选定的元素分析谱线下进行测试,以信背比(I/I_b :分析线峰值/背景值)为评估指标,测试结果表明(表 6),3 种介质的信背比相差不大。总体来说,2%硝酸介质要优于 2%盐酸和 2%王水介质,故配制标准曲线及定容样品时,均选择 2%硝酸介质。

表 6 不同介质中 I/I_b

Table 6 I/I_b in different media

元素	分析谱线/nm	2%硝酸	2%王水	2%盐酸
Ce	456.236	1.40	1.39	1.40
Dy	353.170	3.57	3.50	3.45
Er	349.910	2.32	2.29	2.27
Eu	381.967	9.70	9.45	9.48
Gd	376.839	2.75	2.75	2.70
Ho	345.600	3.40	3.34	3.35
La	412.323	3.94	3.88	3.85
Lu	261.542	36.1	35.7	34.9
Nd	406.109	1.50	1.47	1.47
Pr	417.939	3.57	3.50	3.45
Sm	359.260	1.87	1.84	1.82
Tb	350.917	2.42	2.12	2.11
Tm	346.220	5.68	5.51	5.54
Y	360.073	16.1	15.8	15.6
Yb	328.937	21.5	22.0	21.5

2.4 样品测试

2.4.1 微波消解试剂及其用量的确定

按表 7 所列的 15 种方法对样品进行消解,其中法 1-5 属于消解地矿常用的硝酸-氢氟酸体系^[9],主要是摸索硝酸和氢氟酸的最佳比例,如果简单的硝酸+氢氟酸即可消解完全,可不必引入其他酸;法 6-7 引入盐酸,硝酸+盐酸+氢氟酸也是消解硅酸盐的常用组合,验证盐酸的引入是否能优化消解效果;法 8-9、法 10-11 分别引入硫酸、磷酸,这两种酸属于高沸点酸;法 12-13、法 14-15,将法 8-11 的氢氟酸替换成氟硼酸,进一步验证。需要注意的是,为了避免加酸量不够导致消解不完全,法 7、法 9、法 11、法 13、法 15 的硝酸和氢氟酸加入量是法 6、法 8、法 10、法 12、法 14 的 2 倍。

首先,从消解效果来看,法 1-7 均未消解完全,自引入硫酸、磷酸、氟硼酸后,法 8-15 的样品呈现出消解澄清的状态,一方面是因为这些酸提升了整个体系的消解温度^[10],此外,可以提高赶酸温度,赶氢氟酸效果更佳,而且氟硼酸和稀土元素不会产生稀土氟化物沉淀^[2,10-11],赶酸影响不大。但消解澄清不代表测试准确,需根据测试结果进一步考量。

从测试结果来看,法 1-5 表明,硝酸量必须比氢氟酸量高,两者比例为 2:1 最合适,法 4 测试结果在 5 组样品中最高;从法 6-7 可看出,引入盐酸没有显著作用,相比之下,测试结果不如不加盐酸的法 4,可不引入盐酸。

表 7 15 种溶样法前处理乌兰茶晶石样品的 ICP-OES 测定结果
Table 7 Analytical results of REEs in Ulan citrine with fifteen sample pretreatment methods by ICP-OES

/(mg · kg ⁻¹)																						
编号	加酸类型及加酸量/mL						消解效果	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
	硝酸	氢氟酸	盐酸	硫酸	磷酸	氟硼酸																
1	0.5	3					沉淀	20.0	0.736	0.553	0.228	0.539	-	7.99	0.172	6.39	0.360	1.73	0.558	-	4.37	1.41
2	1.5	3					沉淀	68.9	1.52	0.488	0.242	0.868	-	32.0	0.175	21.7	4.71	3.67	0.428	-	9.50	1.65
3	3	3					沉淀	64.4	1.41	0.05	0.255	0.975	-	20.7	0.191	15.9	3.55	3.76	0.714	-	11.5	1.79
4	3	1.5					沉淀	117	2.42	0.854	0.258	1.36	-	64.6	0.207	43.5	7.19	6.05	0.963	-	20.3	2.14
5	3	1.5					沉淀	82.4	2.03	0.703	0.244	1.03	-	38.6	0.206	28.6	5.13	4.50	0.548	-	15.6	2.01
6	3	1.5	2				沉淀	62.3	0.945	0.14	0.248	0.508	-	29.9	0.211	19.4	3.21	2.24	0.631	-	7.74	0.961
7	6	3	2				沉淀	97.3	1.78	-	0.258	1.04	-	43.2	0.211	28.0	5.27	4.24	0.480	-	15.0	1.88
8	3	1.5		2			澄清	185	5.18	4.52	0.605	3.26	-	86.3	0.658	64.6	14.0	8.69	1.83	1.06	28.6	3.63
9	6	3		2			澄清	159	4.70	3.34	0.610	3.06	-	81.0	0.662	58.7	10.9	8.75	1.75	1.01	25.8	3.47
10	3	1.5			2		澄清	197	5.23	4.78	0.604	3.44	-	76.2	0.679	59.7	12.9	9.83	1.92	1.12	33.6	3.92
11	6	3				2	澄清	204	5.27	4.97	0.596	3.36	-	89.1	0.679	66.7	14.0	9.9	1.9	1.05	34.4	3.88
12	3			2		1.5	澄清	239	5.97	4.90	0.762	3.77	-	126	0.862	87.7	17.6	14.1	2.02	0.958	36.1	4.20
13	6			2		3	澄清	237	5.92	4.98	0.780	3.56	-	125	0.867	86.5	17.6	14.0	2.03	0.968	36.0	4.20
14	3				2	1.5	澄清	244	6.27	5.24	0.838	3.79	-	131	0.933	87.1	18.4	14.4	2.22	1.20	39.9	4.54
15	6				2	3	澄清	240	6.08	5.25	0.806	3.71	-	128	0.907	86.9	17.7	13.9	2.02	0.972	38.5	4.40

法 8-9、法 10-11 分别引入硫酸、磷酸,样品开始消解澄清,测定结果比法 4 平均增长了 1.29~5.16 倍,其中以 Er、Lu 的增长最为显著,涨幅大于 3 倍;Dy、Eu、Gd、Tb 增长 2~3 倍;Ce、La、Nd、Pr、Sm、Y、Yb 增长 1~2 倍,可见样品消解完全至关重要。再对比分别加了硫酸、磷酸的两组数据,Eu 测试值很接近,其他元素加磷酸的方法比加硫酸的高了 3.21%~25.1%,因为磷酸在加热情况下会脱水缩合成聚磷酸,络合能力极强,能与稀土元素生成可溶性络合物,达到快速溶解样品的目的^[12-13],硫酸消解样品后可能会有硫化物残留,干扰仪器的精密度^[14],磷酸在该样品消解中发挥的作用更为突出。

法 12-15 用氟硼酸替换氢氟酸,与法 8-11 测试结果相比,Tm 测试结果几乎无变化,其余元素的测试结果整体提升了 7.16%~52.5%,其中以 La、Sm 的增长最为突出,提升 50%以上,Eu、Lu、Nd、Pr 增长了 30%~40%,Ce、Y 增长了 20%~30%,Dy、Er、Gd、Yb 增长了 10%~20%,Tb 涨幅低于 10%;这说明了氟硼酸在消解过程中发挥了比氢氟酸更大的作用,加热后的氟硼酸具有强腐蚀性,不会与稀土元素生成难溶的络合物,且其沸点比氢氟酸高,可以提高整个反应体系的温度,使得消解效果更好^[10]。同时,这也说明了法 8-11 消解完全测试结果却偏低

的原因,很可能与氢氟酸赶酸不彻底有关系,样品溶液中可能还含有肉眼不易察觉的稀土氟化物沉淀^[2,11]。再对比分别加了硫酸、磷酸的两组数据,Nd、Sm 测试值很接近,其他元素加磷酸的方法比加硫酸的高了 1.68%~12.8%,综合以上分析,认为法 14 和法 15 是最合适的方法,这两个方法测定结果也非常接近,最终选择加酸量少的法 14(即硝酸-氟硼酸-磷酸消解法),节约试剂消耗,减少赶酸时间,缩短实验周期。

2.4.2 超级微波消解仪条件的优化

微波消解仪的参数直接决定了样品的分析结果好坏,采用 3 阶段梯式升温,可以避免直接升温反应剧烈导致压力骤升,前面的 2 个升温阶段并不属于样品直接消解的阶段,故条件实验主要针对第 3 阶段的加热温度及时间进行研究,采用硝酸-氟硼酸-磷酸消解法,选取温度 220、240、260、280 ℃,时间 20、30、40、50 min 进行优化实验,具体结果见表 8,当温度高于 260 ℃、时间长于 30 min 时,样品均可消解完全。值得注意的是,条件 5 升温至 280 ℃,也不能在 20 min 的加热时间下将样品消解完全。所以对于该样品而言,通过提高温度来减少消解时间不可行,要保证充分的消解时间。因此实验选择加热温度 260 ℃、保持 30 min 的微波消解条件。

表 8 超级微波消解仪的温度、时间条件

Table 8 Temperature and time conditions of super microwave digestion

消解条件	加热温度/℃	保持时间/min	消解效果	测试结果
1	220	30	沉淀	偏低(15.2%~60%)
2	240	30	沉淀	偏低(10.4%~56.2%)
3	260	30	澄清	一致
4	280	30	澄清	一致
5	280	20	沉淀	偏低(8.52%~43.3%)
6	260	20	沉淀	偏低(18.6%~61.3%)
7	260	30	澄清	一致
8	260	40	澄清	一致
9	260	50	澄清	一致

2.4.3 标准物质测试

对比碱熔法,按照上述建立的实验方法对花岗岩标准物质 GSR-1 进行消解测定。测试结果见表 9,可看出碱熔法和硝酸-氟硼酸-磷酸消解法中各稀土元素的测定结果与标准值吻合,均落在允许误差范

围内。碱熔法的相对偏差为 0.50%~7.4%,硝酸-氟硼酸-磷酸消解法的相对偏差为 1.0%~5.7%,说明本研究建立的实验方法有效可行,可以取代操作繁琐的碱熔法,应用于乌兰茶晶石样品的实际分析。

表 9 标准物质 GSR-1 的 ICP-OES 分析结果

Table 9 Analytical results of REEs in GSR-1 by ICP-OES

测定元素	分析谱线/nm	标准值/(mg·kg ⁻¹)	碱熔法		硝酸-氟硼酸-磷酸消解法	
			测定值/(mg·kg ⁻¹)	相对偏差/%	测定值/(mg·kg ⁻¹)	相对偏差/%
Ce	456.236	108±7	107	0.90	104	3.7
Dy	353.170	10.2±0.4	10.0	2.0	9.83	3.6
Er	349.910	6.5±0.3	6.43	1.1	6.32	2.8
Eu	381.967	0.85±0.07	0.793	6.7	0.836	1.6
Gd	376.839	9.3±0.7	9.35	0.50	8.99	3.3
Ho	345.600	2.05±0.17	2.15	4.9	1.96	4.4
La	412.323	54±4	51.1	5.4	51.9	3.9
Lu	261.542	1.15±0.09	1.18	2.6	1.12	2.6
Nd	406.109	47±4	43.5	7.4	44.3	5.7
Pr	417.939	12.7±0.8	12.4	2.4	12.2	3.9
Sm	359.260	9.7±0.8	9.43	2.8	9.51	2.0
Tb	350.917	1.65±0.09	-	-	1.59	3.6
Tm	346.220	1.06±0.09	-	-	1.02	3.8
Y	360.073	62±5	61.1	1.5	61.4	1.0
Yb	328.937	7.4±0.5	7.47	0.91	7.19	2.8

2.4.4 实际样品测试

在确定的实验条件下,将实验方法应用于乌兰

茶晶石的 actual 分析,结果见表 10,碱熔法和本研究的硝酸-氟硼酸-磷酸消解法测试结果基本一致。

表 10 乌兰茶晶石样品的 ICP-OES 测定结果

Table 10 Analytical results of REEs in Ulan citrine by ICP-OES

测定元素	分析谱线/nm	碱熔法/(mg·kg ⁻¹)	硝酸-氟硼酸-磷酸消解法/(mg·kg ⁻¹)
Ce	456.236	244	244
Dy	353.170	6.31	6.27
Er	349.910	5.26	5.24
Eu	381.967	0.848	0.838
Gd	376.839	3.81	3.79
Ho	345.600	-	-
La	412.323	129	131
Lu	261.542	0.942	0.933
Nd	406.109	86.4	87.1
Pr	417.939	18.2	18.4
Sm	359.260	14.9	14.4
Tb	350.917	-	2.22
Tm	346.220	-	1.20
Y	360.073	40.8	39.9
Yb	328.937	4.03	3.92

2.5 精密度实验 品进行测试,其结果间相对标准偏差 $RSD<4.0\%$,
分别对硝酸-氟硼酸-磷酸消解法的 9 个平行样 可以用于实际样品分析。结果见表 11。

表 11 方法精密度测试结果
Table 11 Results of precision test ($n=9$) /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

测定元素	分析谱线/nm	测定值									平均值	RSD ¹⁾
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Ce	456.236	240	245	246	247	243	242	251	246	239	244	1.5
Dy	353.170	6.36	6.23	6.24	6.32	6.25	6.23	6.43	6.11	6.26	6.27	1.5
Er	349.910	5.21	5.41	5.10	5.19	5.32	5.22	5.25	5.42	5.05	5.24	2.4
Eu	381.967	0.815	0.848	0.850	0.826	0.841	0.847	0.815	0.838	0.864	0.838	2.0
Gd	376.839	3.83	3.75	3.80	3.67	3.89	3.81	3.65	3.72	3.95	3.79	2.6
Ho	345.600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	412.323	131	129	132	128	133	132	135	135	122	131	3.1
Lu	261.542	0.951	0.936	0.913	0.925	0.948	0.928	0.915	0.938	0.942	0.933	1.5
Nd	406.109	87.0	86.8	87.5	88.1	86.1	87.2	85.9	86.6	89.0	87.1	1.1
Pr	417.939	18.7	18.2	18.2	18.5	18.9	17.9	17.6	17.8	19.4	18.4	3.1
Sm	359.260	14.3	13.9	15.0	13.7	14.8	14.6	13.5	15.2	14.4	14.4	4.0
Tb	350.917	2.19	2.23	2.24	2.16	2.31	2.21	2.33	2.15	2.20	2.22	2.8
Tm	346.220	1.19	1.24	1.17	1.15	1.21	1.27	1.20	1.15	1.25	1.20	3.6
Y	360.073	40.3	39.2	40.2	39.4	39.7	40.8	38.5	39.7	40.9	39.9	1.9
Yb	328.937	3.95	3.84	3.98	4.01	3.81	3.93	3.98	3.82	3.94	3.92	1.9

2.6 加标回收实验 行加标,取三次加标测试结果的平均值计算加标回
对硝酸-氟硼酸-磷酸消解法的样品进行加标回 收率,如表 12 所示,每个样品的加标回收率都在
收测试,每个样品按照元素含量选择合适的浓度进 91.3%~96.3%。

表 12 加标回收率测试结果
Table 12 Results of recovery tests

元素	分析谱线/nm	平均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定总量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收率/%
Ce	456.236	244	200	428	91.8
Dy	353.170	6.27	5	11.0	94.3
Er	349.910	5.24	5	9.98	94.8
Eu	381.967	0.838	1	1.75	91.3
Gd	376.839	3.79	5	8.47	93.5
Ho	345.600	-	0.1	0.094	94.4
La	412.323	131	100	223	92.8
Lu	261.542	0.933	1	1.90	96.3
Nd	406.109	87.1	100	180	92.8
Pr	417.939	18.4	20	37.1	93.8
Sm	359.260	14.4	20	32.9	92.6
Tb	350.917	2.22	2	4.09	93.5
Tm	346.220	1.20	2	3.10	95.3
Y	360.073	39.9	50	87.7	95.5
Yb	328.937	3.92	5	8.62	93.9

3 结论

经过对消解方法进行验证,结果表明采用超级微波的硝酸-氟硼酸-磷酸消解法可替代碱熔法对乌兰茶晶石实际样品进行前处理,便于批量处理样品、操作便捷快速、且试剂用量少、检出限低、消解效果好。实验表明所开发的方法有效可行,可以应用于乌兰茶晶石样品中的稀土元素含量测试,具有较好的稳定性和准确性,能满足实际应用需求。

参考文献

[1] 陈小平,王玉臣. 乌兰茶晶石矿物资源工程研究[J]. 中

国新技术新产品,2022(8):123-125.
CHEN Xiaoping, WANG Yuchen. Study on mineral resources engineering of Ulan camelite [J]. New Technology & New Products of China, 2022 (8): 123-125.
[2] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中 15 种稀土元素-四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试,2014,33(1):12-19.
WU Shitou, WANG Yaping, SUN Dezhong, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: a comparison of four different pretreatment methods[J]. Rock and Mineral Analysis,

- 2014,33(1):12-19.
- [3] 李佳,胡忠贵,江梦宇,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定碳酸盐岩中Ca、Mg、Sr、Ba等多种元素[J].中国无机分析化学,2023,13(1):94-99.
LI Jia, HU Zhonggui, JIANG Mengyu, et al. Simultaneous determination of Ca, Mg, Sr, Ba and other elements in carbonate rocks using microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(1):94-99.
- [4] 兰冠宇,李鹰,俞晓峰,等.超级微波消解电感耦合等离子体质谱法测定土壤中13种元素[J].中国无机分析化学,2021,11(5):1-8.
LAN Guanyu, LI Ying, YU Xiaofeng, et al. Determination of 13 elements in soil by ultra-microwave digestion coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5):1-8.
- [5] 李秋莹,甘建壮,王应进,等.共沉淀分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含难熔金属岩石中12种稀土元素[J].冶金分析,2019,39(12):25-30.
LI Qiuying, GAN Jianzhuang, WANG Yingjin, et al. Determination of twelve rare earth elements in rock containing refractory metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with coprecipitation separation[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(12):25-30.
- [6] 张其凯,龚立杰,宋立军.电感耦合等离子体发射光谱法测定钢铁火法回收料中15种稀土元素含量[J].广州化工,2022,50(14):132-134.
ZHANG Qikai, GONG Lijie, SONG Lijun. Determination of 15 rare earth elements in recyclable materials of Lanthanum pyrometallurgical by ICP-OES[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(14):132-134.
- [7] 温世杰,陈维宇.钢铁合金中14项稀土杂质含量的测定-电感耦合等离子体发射光谱法[J].有色金属科学与工程,2021,12(6):123-130.
WEN Shijie, CHEN Feiyu. Determination of 14 rare earth impurities in lanthanum-iron alloy by inductively coupled plasma optical emissionspectrometry [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(6):123-130.
- [8] 刘小林.电感耦合等离子体发射光谱法直接测定稀土矿石中15种稀土元素[J].化工设计通讯,2017,43(2):108-109.
LIU Xiaolin. Direct determination of 15 rare earth elements in rare earth ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Research and Development, Chemical Engineering Design Communications, 2017, 43(2):108-109.
- [9] 张玉芹,彭艳,韦时宏,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J].实验室研究与探索,2021,40(3):29-32.
ZHANG Yuqin, PENG Yan, WEI Shihong, et al. Determination of rare earth elements in geological samples by high pressure closed digestion ICP-MS[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2021, 40(3):29-32.
- [10] 龚立科,赵凯,金铨,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定稻田土壤中的重金属[J].中国卫生检验杂志,2017,27(5):618-621.
GONG Like, ZHAO Kai, JIN Quan, et al. Determination of heavy metals in paddy soil by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(5):618-621.
- [11] 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].分析测试学报,2016,35(2):235-240.
WANG Peipei, LI Xiao, SONG Weijiao. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(2):235-240.
- [12] 郭方方,章海啸,胡晔,等.微波酸溶和ICP-AES测定煤灰中8元素[J].宁波大学学报(理工版),2015,28(4):93-95.
GUO Fangfang, ZHANG Haixiao, HU Ye, et al. Determination of eight elements in coal ash using microwave acid digestion and ICP-AES[J]. Journal of Ningbo University (Natural Science & Engineering Edition), 2015, 28(4):93-95.
- [13] 杨玮玮.磷酸加王水复溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤样品中的20种金属元素[J].中国无机分析化学,2021,11(5):81-85.
YANG Weiwei. Determination of 20 metal elements in soil sample by ICP-MS with phosphoric acid and aqua regia [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5):81-85.
- [14] 杨萍,党铭铭,郭永艳,等.五酸消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矽卡岩型多金属钨矿中钨、钼、铋的含量[J].理化检验-化学分册,2022,58(7):773-776.
YANG Ping, DANG Mingming, GUO Yongyan, et al. Determination of W, Mo and Bi in skarn-type polymetallic tungsten ore by ICP-AES with penta acid digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(7):773-776.