

文章编号: 0254 - 5357(2014)03 - 0312 - 09

ICP - MS和 ICP - AES 测定地球化学勘查样品及稀土矿石中铌钽方法体系的建立

高会艳

(中铁资源集团中心实验室, 河北 廊坊 065000)

摘要: 针对目前铌钽分析中出现的样品溶解不完全、元素易水解及现有分析技术流程复杂的情况, 本文对常用的混合酸恒温电热板溶解和过氧化钠碱熔两种样品前处理方式进行优化, 运用电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)两种技术手段, 建立了测定地球化学勘查样品及稀土矿石中不同含量水平的铌、钽两套分析方法。对于铌、钽含量较低且易于分解的样品, 采用硝酸 - 氢氟酸 - 硫酸混合酸恒温电热板消解ICP - MS方法测定; 对于铌、钽含量高且难溶的样品, 采用过氧化钠高温熔融 ICP - AES方法测定。ICP - MS用于分析低含量样品更具优势, 而高含量样品更适合运用 ICP - AES。通过分析土壤、水系沉积物、岩石、稀有稀土矿石系列国家标准物质, 结果表明混合酸处理ICP - MS分析方法的线性范围为 0 ~ 200 ng/mL; 检出限为铌 0.01 $\mu\text{g/g}$, 钽 0.05 $\mu\text{g/g}$; 相对误差小于 10%, 精密度(RSD) 小于 6%; 碱熔处理 ICP - AES分析方法的线性范围为 0 ~ 30 $\mu\text{g/mL}$, 检出限为铌 0.2 $\mu\text{g/g}$, 钽 2.5 $\mu\text{g/g}$, 相对误差小于 10%, 精密度(RSD) 小于 7%。这两套分析方法可以满足基体复杂、铌钽含量变化范围大、试样批量大的检测要求。

关键词: 地球化学勘查样品; 稀土矿; 铌; 钽; 恒温电热板消解; 碱熔; 电感耦合等离子体质谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P618.7; O657.63; O657.31

文献标识码: A

铌、钽具有强度高、耐腐蚀、导热、超导等多种优良特性, 广泛应用于冶金、机械、化工、陶瓷、玻璃建材等领域, 准确快速地测定不同样品中的铌、钽含量具有重要意义^[1-2]。对于铌、钽的测定, 传统的分析方法如光度法^[3]、重量法^[3]等虽然足够准确但流程复杂。目前主要运用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)进行分析, 而电感耦合等离子体质谱分析法(ICP - MS)相对较少, 涉及的样品种类有稀土铌钽矿石^[2], 岩石^[4]、矿石^[5]、高级变质岩^[6]等多种地质样品等^[7-8]。实际分析中, 样品溶解不完全、元素易水解及现有分析技术流程复杂是有待解决的主要问题。

近年来, ICP - MS和 ICP - AES 已经成为地质、矿产、环境安全等行业分析的主要技术手段, 建立基于两大仪器的多种样品、不同成分的检测方法在地质、环境、冶金等许多领域具有重要的意义。在利用 ICP - AES 或 ICP - MS 进行 Nb、Ta 分析时, 两者具备

不同的优越性, 在应用上有一定的互补性。ICP - MS具备更低的检出限和更高的灵敏度, 质谱干扰少, 背景值低^[9], 适合于微量及痕量 Nb、Ta 分析; ICP - AES 则具备较宽的校准曲线线性范围^[10], 适合测试高浓度的样品溶液, 且相对于 ICP - MS 而言其受基体干扰较小^[9]。本文针对样品分解的难易和 Nb、Ta 含量水平, 采用硝酸 - 氢氟酸 - 硫酸混合酸和过氧化钠高温熔融两种前处理方式溶解样品, 分别应用 ICP - MS 和 ICP - AES 两种大型仪器方法测定地球化学勘查样品及稀土矿石中 Nb、Ta 的含量, 通过比较各种技术的优势, 建立了一种简便、快速的分析技术体系, 以满足样品基体复杂、含量范围变化大、试样量大的分析检测需求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国

收稿日期: 2013 - 07 - 29; 接受日期: 2013 - 11 - 26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41103013)

作者简介: 高会艳, 硕士, 主要从事岩石矿物及地球化学样品分析工作。E-mail: ghy7315@163.com。

ThermoFisher 公司), 工作参数见表 1。

725 型电感耦合等离子体光谱仪(美国 Agilent 公司), 工作参数见表 2。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪的工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-MS instrument

| 工作参数 | 设定条件 | 工作参数 | 设定条件 |
|-----------|------------|------|---------|
| ICP 功率 | 1350 W | 跳峰 | 3 点/质量 |
| 冷却气(Ar)流量 | 13.0 L/min | 停留时间 | 10 ms/点 |
| 辅助气(Ar)流量 | 0.7 L/min | 扫描次数 | 40 次 |
| 雾化气(Ar)流量 | 0.93 L/min | 积分时间 | 1 s |
| 取样锥(Ni)孔径 | 1.0 mm | | |
| 截取锥(Ni)孔径 | 0.7 mm | | |

表 2 电感耦合等离子体光谱仪的工作条件

Table 2 Working parameters of the ICP-AES instrument

| 工作参数 | 设定条件 | 工作参数 | 设定条件 |
|-----------|------------|------|------------|
| 等离子体功率 | 1200 W | 提升量 | 1.0 mL/min |
| 冷却气(Ar)流量 | 13.0 L/min | 积分时间 | 500 ms |
| 辅助气(Ar)流量 | 1.5 L/min | 观测高度 | 10 mm |
| 雾化气(Ar)流量 | 0.75 L/min | 曝光时间 | 8 s |

恒温电热板。SX2-10-13 型箱式高温炉(北京科伟永兴仪器有限公司): 最高温度不低于 1300℃, 精度 ±1℃。

CPA124S 型分析天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司): 感量 ±0.0001 g。

滤纸: 定量慢速致密滤纸。

1.2 标准溶液和主要试剂

Nb、Ta 混合标准溶液: 采用国家单元素标准溶液逐级稀释, 配制成混合标准溶液(表 3), 现用现配。

表 3 标准溶液中铌、钽元素浓度

Table 3 Concentrations of Nb and Ta in standard solutions

| 标准溶液 编号 | 含量(ng/mL) | | 标准溶液 编号 | 含量(μg/mL) | |
|------------|-----------|-----|------------|-----------|-----|
| | Nb | Ta | | Nb | Ta |
| Stan-1 | 0 | 0 | Stan-9 | 1.0 | 1.0 |
| Stan-2 | 1 | 1 | Stan-10 | 2.0 | 2.0 |
| Stan-3 | 10 | 10 | Stan-11 | 0 | 0 |
| Stan-4 | 100 | 100 | Stan-12 | 5 | 5 |
| Stan-5 | 200 | 200 | Stan-13 | 10 | 10 |
| Stan-6 | 0 | 0 | Stan-14 | 20 | 20 |
| Stan-7 | 100 | 100 | Stan-15 | 30 | 30 |
| Stan-8 | 500 | 500 | | | |

Rh、Re 内标溶液: Rh、Re 的浓度均为 20 ng/mL, 由 Rh、Re 元素储备溶液逐级稀释配制而成。

介质均为 6 mol/L 硝酸-5% 酒石酸-1% 氢氟酸。

仪器调试组合溶液: Li、Co、In、Ce、U, 各元素的浓度均为 10 ng/mL。

过氧化钠、氢氧化钠及酒石酸为分析纯。

优级纯硝酸、盐酸、氢氟酸、硫酸。

高纯水(电阻率 > 18 MΩ · cm)

1.3 样品前处理及分析方法

样品中 Nb、Ta 的溶解方法有多种, 主要有恒温电热板常压混合酸法^[7,11]、封闭压力酸溶法^[6,8,12-14]、微波消解法^[15-16]、过氧化钠碱熔^[17]及偏硼酸锂熔融法^[18]。其中流程相对简单、耗时短、引入杂质相对少的是恒温电热板常压混合酸、过氧化钠碱熔法。本研究即采用这两种样品处理方式溶解样品。

1.3.1 氢氟酸-硝酸-硫酸混合酸恒温电热板常压溶样

(1) 准确称取 0.1000 ~ 0.5000 g(精确至 0.1 mg) 已于 105℃ 烘干的样品, 置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加少量去离子水润湿。

(2) 向聚四氟乙烯烧杯中依次加入 10 mL 氢氟酸、10 mL 硝酸、2 mL 硫酸^[19], 于电热板上加热 10 min 后关闭电源, 放置过夜。

(3) 恒温电热板上加热蒸干。溶解情况如图 1 所示。

(4) 趁热加入新配制的 10 mL 王水溶液, 蒸至溶液剩余 2 ~ 3 mL, 用少量高纯水冲洗杯壁, 冷却后定容至 25 mL 比色管中。此溶液记为 A。

(5) 移取 A 溶液 1 mL 至比色管中, 用 3% 硝酸定容至 10 mL。此溶液记为 B。

1.3.2 过氧化钠碱熔

(1) 称取 0.1000 ~ 0.5000 g(精确至 0.0001 g) 样品于刚玉坩埚中, 加 1 g 过氧化钠, 混匀, 再加 0.5 g 过氧化钠覆盖。

(2) 将刚玉坩埚放入已升温至 700℃ 马弗炉中加热至样品呈熔融状, 取出。

(3) 待坩埚冷却后, 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, 洗出坩埚, 玻璃烧杯盖上表面皿, 放置过夜。

(4) 提取液用滤纸过滤, 用 20 g/L 氢氧化钠冲洗烧杯和沉淀, 再用水洗 2 次以减少 Na⁺, 弃去滤液。

(5) 样品滤纸和沉淀一起放回原烧杯中, 加入热的 20 mL 6 mol/L 盐酸(含 100 g/L 酒石酸溶液) 于电热板上加热煮沸使沉淀完全溶解, 冷却后定容



(a) 样品加混合酸在电热板上溶解蒸干



(b) 样品混酸溶解蒸干加水复溶

图1 氢氟酸-硝酸-硫酸混合酸恒温电热板常压溶样样品溶解情况

Fig. 1 Effect of sample digestion by HF-HNO₃-H₂SO₄ with electric heating plate at constant temperature

至 50 mL。此溶液记为 C。

(6) 澄清后稀释 10 倍上机测定。此溶液记为 D。

两种前处理方法中各自随同样品制作两份空白溶液。A 和 C 溶液用 ICP-AES 测定, 选择元素内标, 绘制校准曲线, 根据回归方程计算样品试液中的浓度。B 和 D 溶液用 ICP-MS 测定, 选择合适的分析谱线, 绘制校准曲线, 通过测试谱线强度根据回归方程得出样品试液中的浓度。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 分析的质谱干扰、基体效应及校正

ICP-MS 分析中的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰(基体效应)两大类。对于 Nb、Ta 两元素来讲, ⁹³Nb 为无质谱干扰的同位素, ¹⁸¹Ta 受 HoO 双电荷离子的干扰, 一般样品中 Ho 含量很低, 在所确定的仪器最佳条件下对 Ta 分析基本无影响^[20]。因

此, 在分析 Nb、Ta 两元素时, 首先考虑的是基体效应带来的分析误差。

ICP-MS 基体效应最大的局限性在于溶液中的含盐量即可溶解固体总量(TDS)不能太高。一般要求在 0.2% 以下(最好 500 ~ 1000 μg/mL)^[20]。即使含盐量在 0.2% 数值以下, 同样存在分析信号随时间增加而漂移的现象。对 Nb、Ta 的分析, 通过实验确立了样品稀释倍数为 1000; 选择 ¹⁰³Rh 作为内标校正 ⁹³Nb, ¹⁸⁵Re 作为内标校正 ¹⁸¹Ta; 对于过氧化钠熔融样品采取共沉淀法分离和水洗过滤去除基体元素, 由此校正基体效应获得了可靠的分析结果。

2.2 ICP-AES 分析的干扰及校正

与 ICP-MS 类似, ICP-AES 存在光谱干扰和非光谱干扰两类干扰。非光谱干扰即基体效应相对来讲比较低, 而光谱干扰主要是背景干扰和谱线干扰。实验中通过标准溶液与试样溶液酸度保持一致来降低基体效应, 通过选择合适的分析谱线来降低谱线干扰。

Nb 和 Ta 分别具有多条谱线, 选用时要综合考虑谱线强度及其他元素谱线干扰问题。经过多谱线分析实验, 得到的标准物质测定值和 Nb、Ta 的几条谱线强度、谱线干扰列于表 4。实验结果表明, 当测试 Nb 低浓度溶液时(0 ~ 0.5 μg/mL), 309.417 nm 谱线的测定值准确, 而有的谱线由于谱线强度低使得测定值偏低, 或受其他元素谱线干扰使得测定值偏高, 因而采用 309.417 nm 谱线来分析 Nb。在测试 Ta 低浓度溶液时(0 ~ 0.10 μg/mL), 大部分谱线结果偏高、误差大, 240.063 nm 谱线优于其他谱线; 在测试溶液 Ta 浓度高于 0.10 μg/mL 时, 268.517 nm、240.063 nm 等谱线结果较好, 由于 Ta 谱线强度普遍较弱, 可选用主灵敏线 268.517 nm。

2.3 样品前处理方法的选择

样品中 Ta 的分解程度是分析测试的难点之一。研究中利用两种样品前处理方式处理地球化学勘查样品系列标准物质和稀有稀土矿石标准物质, 得到的 A、B、C、D 四份溶液分别在相应仪器上进行测定。其中, ICP-MS 仪器分析时选用标准溶液 Stan-1 ~ Stan-5, ICP-AES 在测定地球化学勘查样品标准物质时选用标准溶液 Stan-6 ~ Stan-10, 测定稀有稀土矿石标准物质时选用标准溶液 Stan-11 ~ Stan-15。两种仪器标准曲线的线性范围、相关系数等见表 5。ICP-MS 测定结果见表 6, ICP-AES 测定结果见表 7。

表4 Nb和Ta不同谱线强度、谱线干扰及 ICP-AES 测定结果

Table 4 Spectral line intensity, interference and the determination results of Nb and Ta analyzed by ICP-AES

| 测定参数 | Nb 的不同谱线干扰情况 | | | Ta 的不同谱线干扰情况 | | |
|------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| | 313.078 nm (50150.8) | 309.417 nm (19247.5) | 210.942 nm (3555.8) | 268.517 nm (8190.6) | 263.558 nm (6740.0) | 240.063 nm (3206.4) |
| 谱线及其强度 | | | | | | |
| 主要干扰元素及其强度 | Ti(5089) | OH(2527) | Zr(261) | Hf(316) Mn(1.7) | Hf(322) Fe(46.2) | Cu(42.9) |
| 标准物质 编号 | Nb 不同谱线的测定值($\mu\text{g/g}$) | | | Ta 不同谱线的测定值($\mu\text{g/g}$) | | |
| | 313.078 nm | 309.417 nm | 210.942 nm | 268.517 nm | 263.558 nm | 240.063 nm |
| GBW 07309 | 18.8 | 17.7 | 13.4 | 6.1 | 8.2 | 1.9 |
| GBW 07311 | 25.7 | 25.2 | 21.5 | 6.3 | 12.6 | 4.6 |
| GBW 07103 | 42.1 | 38.6 | 37.8 | 7.4 | 8.7 | 6.6 |

表5 标准曲线

Table 5 Calibration curves

| 标准曲线溶液 | 分析方法 | 元素 | 相关系数 | 线性范围 ($\mu\text{g/mL}$) |
|-------------------|---------|----|--------|------------------------------|
| Stan-1 ~ Stan-5 | ICP-MS | Nb | 0.9993 | 0~0.2 |
| | | Ta | 0.9998 | 0~0.2 |
| Stan-6 ~ Stan-10 | ICP-AES | Nb | 0.9995 | 0~2 |
| | | Ta | 0.9996 | 0~2 |
| Stan-11 ~ Stan-15 | ICP-AES | Nb | 0.9999 | 0~30 |
| | | Ta | 0.9995 | 0~30 |

由表6可以看出: Nb、Ta 含量测定值的相对误差大部分在10%以内。这表明: ①Nb、Ta 含量在0~200 $\mu\text{g/g}$ ^[17] 范围内, 氢氟酸-硝酸-硫酸常压混合酸常压消解体系和过氧化钠熔融样品两种处理方式下均能完全溶解。这里没有采取常用的氢氟酸-硝酸-高氯酸混合酸组合, 而是将高氯酸换成硫酸, 这是由于硫酸的沸点高, 硫酸及其碱金属硫酸盐的混合物用于分解含钛、铌、钽和稀土元素的矿物相当有效^[19], 因此经过氢氟酸-硝酸-硫酸溶解的样品溶液亦能同时分析稀土等多种元素; ②鉴于 ICP-MS最大的局限性, 即含盐量引起的基体效应, 对于地球勘查化学样品等含量适合、易于溶解的样品倾向采取常压混合酸常压溶解, 方法简单, 成本较低, 溶液能同时进行稀土等多元素的分析, 且稀酸的溶液介质对仪器进样系统无损害。

由表7可以看出: ①两种样品前处理下, Nb 测定结果较准确; 当样品中 Ta 的含量较低时, ICP-AES 测定误差大; ②对于 Ta 含量较高的 GBW 07185, 在混合酸处理下测定值偏低, 显示高含量的样品及其他难溶解样品(如高级变质岩)^[6] 需采用碱熔或封闭酸溶等更为有效的分解方式。

综合表6和表7的数据, 对于地球化学勘查样品及 Nb、Ta 含量不高(0~200 $\mu\text{g/g}$) 且容易溶解的

样品, 可采取氢氟酸-硝酸-硫酸混合酸消解的前处理方式, 鉴于 ICP-MS相对于 ICP-AES 具有更高的灵敏度及更低的检出限, 且质谱干扰少, 这类样品更适合 ICP-MS分析; 而对于含量较高且难溶解的样品, 可以选用过氧化钠碱熔的前处理方式, 利用能提供更宽线性范围的 ICP-AES 进行测定。

2.4 ICP-MS分析中溶液介质的选择

ICP-MS 耐盐、耐酸能力低于 ICP-AES, 在准确测定的前提下要对 ICP-MS分析的待测溶液介质进行优化。ICP-MS分析常用的介质为2%~3%硝酸。而 Nb、Ta 在稀硝酸溶液中不稳定, 易于水解。尤其是 Ta 的水解聚合程度和可能性要大于 Nb^[21-22]。通过向待测溶液加入适量的酒石酸、盐酸或氢氟酸^[6,21-22] 可起到稳定 Nb、Ta 的作用。但对于 ICP-MS分析, 酒石酸的引入会增加基体效应, 氢氟酸会损害进样系统, 盐酸会引入大量的氯不利于准确分析。

已有研究表明, 当溶液中 Al、Fe、Mg、Ca 等基体元素与 Nb、Ta 含量比值达到 1×10^4 时 Nb、Ta 则能稳定存在^[21], 而大部分的样品制成溶液后都能达到此比值, 所以只要考虑 Nb、Ta 混合标准溶液中的介质即可。方法中选用6 mol/L 硝酸-5% 酒石酸-1% 氢氟酸^[12,17] 为介质配制成的标准曲线, 经测定系列国家标准物质结果准确(见表6), 且标准曲线的测定量不多, 此介质不会给仪器进样系统等造成影响。

本文对两套方法研究了介质对 Ta 测定的影响: 一是用3%硝酸介质的 Ta 系列标准溶液测定样品溶液, 采用 GBW 07184 按照混合酸消解步骤制成多份平行测试溶液进行; 二是利用6 mol/L 硝酸-5% 酒石酸-1% 氢氟酸介质的 Ta 系列标准溶液, 在不同时间测定10 ng/mL 及100 ng/mL 的3%硝酸介质的 Ta 单元元素溶液, 均用 ICP-MS测定, 结果分别见表8和表9。

表6 两种样品前处理方式的ICP-MS测定结果

Table 6 Analytical results by ICP-MS with two different sample pretreatment methods

| 标准物质 编号 | Nb 测定值($\mu\text{g/g}$) | | | 相对误差(%) | | Ta 测定值($\mu\text{g/g}$) | | | 相对误差(%) | |
|------------|---------------------------|-------|------|---------|-------|---------------------------|-------|-------|---------|--------|
| | 标准值 | 混合酸溶解 | 碱熔 | 混合酸溶解 | 碱熔 | 标准值 | 混合酸溶解 | 碱熔 | 混合酸溶解 | 碱熔 |
| GBW 07309 | 18 | 17.3 | 18.5 | -3.89 | 2.78 | 1.3 | 1.18 | 1.4 | -9.23 | 7.69 |
| GBW 07311 | 25 | 26.5 | 26.1 | 6.00 | 4.40 | 5.7 | 5.56 | 5.5 | -2.46 | -3.51 |
| GBW 07312 | 15.4 | 16.7 | 15.3 | 8.44 | -0.65 | 3.2 | 2.99 | 3.4 | -6.56 | 6.25 |
| GBW 07313 | 9.0 | 8.2 | 9.2 | -8.89 | 2.22 | 0.52 | 0.49 | 0.56 | -5.77 | 7.69 |
| GBW 07314 | 72 | 70 | 78.5 | -2.78 | 9.03 | 5.0 | 4.3 | 5.1 | -14.00 | 2.00 |
| GBW 07402 | 27 | 26.9 | 29.3 | -0.37 | 8.52 | 0.78 | 0.84 | 0.8 | 7.69 | 2.56 |
| GBW 07403 | 9.3 | 9 | 9.2 | -3.23 | -1.08 | 0.76 | 0.78 | 0.77 | 2.63 | 1.32 |
| GBW 07404 | 38 | 41 | 35.2 | 7.89 | -7.37 | 3.1 | 3.4 | 3.2 | 9.68 | 3.23 |
| GBW 07405 | 23 | 20.3 | 22.1 | -11.74 | -3.91 | 1.8 | 1.5 | 1.6 | -16.67 | -11.11 |
| GBW 07406 | 27 | 26.5 | 26.1 | -1.85 | -3.33 | 5.3 | 5.24 | 5.6 | -1.13 | 5.66 |
| GBW 07103 | 40 | 40.8 | 39.7 | 2.00 | -0.75 | 7.2 | 7.5 | 6.7 | 4.17 | -6.94 |
| GBW 07104 | 6.8 | 7.2 | 9.1 | 5.88 | 33.82 | 0.40 | 0.42 | 0.38 | 5.00 | -5.00 |
| GBW 07105 | 68 | 78 | 71 | 14.71 | 4.41 | 4.3 | 5.2 | 7.1 | 20.93 | 65.12 |
| GBW 07106 | 5.9 | 5.2 | 6.3 | -11.86 | 6.78 | 0.38 | 0.32 | 0.42 | -15.79 | 10.53 |
| GBW 07107 | 14.3 | 14.2 | 13.5 | -0.70 | -5.59 | 0.90 | 1 | 0.81 | 11.11 | -10.00 |
| GBW 07184 | 56.6 | 57.8 | 60.1 | 2.12 | 6.18 | 108 | 109 | 110.2 | 0.93 | 2.04 |

表7 两种样品前处理方式的ICP-AES测定结果

Table 7 Analytical results by ICP-AES with two different sample pretreatment methods

| 标准物质 编号 | Nb 测定值($\mu\text{g/g}$) | | | 相对误差(%) | | Ta 测定值($\mu\text{g/g}$) | | | 相对误差(%) | |
|------------|---------------------------|-------|------|---------|-------|---------------------------|-------|------|---------|-------|
| | 标准值 | 混合酸溶解 | 碱熔 | 混合酸溶解 | 碱熔 | 标准值 | 混合酸溶解 | 碱熔 | 混合酸溶解 | 碱熔 |
| GBW 07309 | 18 | 17.9 | 18.8 | -0.56 | 4.44 | 1.3 | 1.56 | 1.55 | 20.00 | 19.23 |
| GBW 07311 | 25 | 25.5 | 26 | 2.00 | 4.00 | 5.7 | 5.8 | 5.83 | 1.75 | 2.28 |
| GBW 07312 | 15.4 | 16.9 | 16.2 | 9.74 | 5.19 | 3.2 | 3.12 | 3.21 | -2.50 | 0.31 |
| GBW 07313 | 9.0 | 8.2 | 8.8 | -8.89 | -2.22 | 0.52 | 0.8 | 0.79 | 53.85 | 51.92 |
| GBW 07314 | 72 | 70 | 73 | -2.78 | 1.39 | 5.0 | 5.6 | 5.5 | 12.00 | 10.00 |
| GBW 07402 | 27 | 25.7 | 28.5 | -4.81 | 5.56 | 0.78 | 1.1 | 1.13 | 41.03 | 44.87 |
| GBW 07403 | 9.3 | 8.6 | 9.7 | -7.53 | 4.30 | 0.76 | 1.02 | 1.03 | 34.21 | 35.53 |
| GBW 07404 | 38 | 42 | 35.8 | 10.53 | -5.79 | 3.1 | 3.3 | 3.2 | 6.45 | 3.23 |
| GBW 07405 | 23 | 21.4 | 21 | -6.96 | -8.70 | 1.8 | 2.1 | 2 | 16.67 | 11.11 |
| GBW 07406 | 27 | 27.4 | 29.2 | 1.48 | 8.15 | 5.3 | 6 | 5.6 | 13.21 | 5.66 |
| GBW 07103 | 40 | 39 | 43.1 | -2.50 | 7.75 | 7.2 | 7.2 | 7.4 | 0.00 | 2.78 |
| GBW 07104 | 6.8 | 9.3 | 7.1 | 36.76 | 4.41 | 0.40 | 0.62 | 0.67 | 55.00 | 67.50 |
| GBW 07105 | 68 | 74 | 65 | 8.82 | -4.41 | 4.3 | 5.2 | 4.1 | 20.93 | -4.65 |
| GBW 07106 | 5.9 | 5.2 | 6.3 | -11.86 | 6.78 | 0.38 | 0.68 | 0.56 | 78.95 | 47.37 |
| GBW 07107 | 14.3 | 13.8 | 15.6 | -3.50 | 9.09 | 0.90 | 1.12 | 1.2 | 24.44 | 33.33 |
| GBW 07184 | 56.6 | 58.2 | 60.1 | 2.83 | 6.18 | 108 | 110 | 112 | 1.85 | 3.70 |
| GBW 07185* | 0.36 | 0.34 | 0.36 | -5.56 | 0.00 | 0.84 | 0.75 | 0.83 | -10.71 | -1.19 |

注：“*”表示数据单位为%。

由表8可以看出,以3%硝酸为介质的Ta单元素标准系列分析GBW 07184,Ta含量测定值普遍偏高,说明稀硝酸下Ta发生了一定程度的水解。表9结果进一步显示出稀硝酸介质中Ta发生了水解,且时间越长水解可能性越大。由此认为,在配制ICP-MS分析用标准曲线溶液时需引入酒石酸、氢

氟酸,样品制备而成的溶液中由于存在足量的Al、Fe、Ca、Mg等基体元素能起到稳定Nb、Ta的作用。而当溶液中Nb、Ta含量低时,水解现象并不明显,可无需引入酒石酸和氢氟酸,以更适合利用ICP-MS分析。

表8 以3%硝酸为介质的Ta单元素标准系列分析GBW 07184结果

Table 8 Analytical results of Ta in GBW 07184 using Ta single element standard with 3% nitric acid as medium

| 标准物质编号 | Ta 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) |
|-------------|-------------------------------|-------------|
| GBW 07184-1 | 119 | 10.08 |
| GBW 07184-2 | 132 | 22.11 |
| GBW 07184-3 | 126 | 16.56 |
| GBW 07184-4 | 117 | 8.23 |
| GBW 07184-5 | 122 | 12.86 |

表9 以6 mol/L硝酸-5%酒石酸-1%氢氟酸为介质的Ta单元素标准系列在不同时间测定已知浓度的Ta单元素溶液

Table 9 Analytical results of known concentration Ta solutions analyzed at different time using Ta single element standard series with 6 mol/L nitric acid-5% tartaric acid-1% hydrofluoric acid as medium

| 测试 时间 | Ta 测定值(ng/mL) | |
|----------|------------------------------|-------------------------------|
| | 10 ng/mL 的 Ta 单元素标准 | 100 ng/mL 的 Ta 单元素标准 |
| 第1天 | 9.2 | 93 |
| 第2天 | 7.8 | 88 |
| 第3天 | 5.2 | 89 |
| 第4天 | 2.8 | 78 |
| 第5天 | 2.3 | 82 |

2.5 加标回收率

选取未知样品进行加标回收实验。称取未知样品,一份不加标,一份加入等量的GBW 07103(加标1),一份加入等量的GBW 07184(加标2)。选取的未知样品初始值Nb为 $68 \mu\text{g/g}$,Ta为 $52 \mu\text{g/g}$ 。采取两种样品处理方式及相应仪器测定的加标回收率见表10。由表10可以看出,样品回收率在89.2%~105.2%之间,显示方法准确度满足样品检测需求。

表10 加标回收率

Table 10 Recovery tests of the method

| 分析方法 | Nb 的回收率(%) | | Ta 的回收率(%) | |
|--------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 加标1 | 加标2 | 加标1 | 加标2 |
| | ($40 \mu\text{g/g}$) | ($56.6 \mu\text{g/g}$) | ($7.2 \mu\text{g/g}$) | ($108 \mu\text{g/g}$) |
| 混合酸溶解-ICP-MS | 91.2 | 91.8 | 90.1 | 93.1 |
| 碱熔-ICP-AES | 94.5 | 105.2 | 89.2 | 102.3 |

2.6 方法精密度和准确度

对土壤(GBW 07403)、水系沉积物(GBW 07309)、岩石(GBW 07103)、稀有稀土矿石(GBW 07184)四个系列的地球化学分析标准物质,分别称取20份,其中10份采用常压混合酸常压分解步骤

处理,另10份采用过氧化钠碱熔处理。其中混合酸溶解处理制备的B溶液用ICP-MS进行测定,结果见表11。过氧化钠碱熔制备的C溶液用ICP-AES进行测定,结果见表12,分别计算方法的精密度(RSD)和准确度。

由表11可以看出,四种类型标准物质的Nb、Ta测定精密度基本都在6%以下,准确度较好,说明常压混合酸常压处理-ICP-MS分析方法适用于一般地球化学样品及含量适合的稀土矿石样品。由表12可见,过氧化钠碱熔处理-ICP-AES分析方法在测定Nb时能获得和混合酸处理ICP-MS分析方法类似的精密度和准确度,而用于分析Ta含量低的样品精密度和准确度都有不足(样品GBW 07309),相对误差最高达43.08%,RSD达10.4%,由此说明此方法体系更适合于分析Nb、Ta高含量的样品。

2.7 方法检出限

方法检出限作为衡量分析方法分析质量重要的技术指标,与所用仪器的灵敏度、精密度和仪器检出限有关外,还与测定溶液的空白值和方法的总稀释倍数有关。在两仪器各自最佳化的条件下,各连续测定10份样品空白溶液,所得到的标准偏差乘以3计算得到两种分析方法的检出限为:常压混合酸常压处理-ICP-MS分析方法Nb、Ta检出限分别为 $0.01 \mu\text{g/g}$ 、 $0.05 \mu\text{g/g}$;过氧化钠碱熔处理-ICP-AES分析方法Nb、Ta检出限分别为 $0.2 \mu\text{g/g}$ 、 $2.5 \mu\text{g/g}$ 。可以看出,碱熔处理由于所用的试剂且流程较长,引入试剂空白的可能性更高,以及ICP-AES在分析Nb、Ta时谱线强度、谱线干扰等自身的局限性,其检出限要高于常压混合酸常压处理-ICP-MS分析方法的检出限。

3 结语

本文在国内同类研究的基础上,对常用的混合酸恒温电热板溶解和过氧化钠碱熔两种样品前处理方式优化,运用ICP-MS、ICP-AES两种分析方法对地球化学样品及稀土矿石中不同含量的铌、钽进行分析,结果表明高含量及难以分解的样品采取过氧化钠熔融法才可以溶解完全,而一般的地球化学样品采取混合酸溶解就可以得到较好结果,由此确定了对于Nb、Ta不同含量水平的两套分析方法。研究提出,对于铌、钽含量较低及易于分解的样品,采用硝酸-氢氟酸-硫酸混合酸恒温电热板溶解ICP-MS测定;对于铌、钽含量高及难溶的样品,采用过氧化钠高温熔ICP-AES测定。ICP-MS用

表 11 常压混合酸处理ICP-MS分析方法的精密度和准确度

Table 11 The precision and accuracy of mixed acid atmospheric pretreatment-ICP-MS method

| 标准物质编号 | Nb | | Ta | | 标准物质编号 | Nb | | Ta | |
|--------------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|--------------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
| | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) | | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) |
| GBW 07404-1 | 36.2 | -4.74 | 3.16 | 1.94 | GBW 07309-1 | 17.7 | -1.67 | 1.19 | -8.46 |
| GBW 07404-2 | 35.9 | -5.53 | 2.72 | -12.26 | GBW 07309-2 | 17.9 | -0.56 | 1.14 | -12.31 |
| GBW 07404-3 | 36.2 | -4.74 | 2.97 | -4.19 | GBW 07309-3 | 18.3 | 1.67 | 1.34 | 3.08 |
| GBW 07404-4 | 40.2 | 5.79 | 3.12 | 0.65 | GBW 07309-4 | 15.5 | -13.89 | 1.23 | -5.38 |
| GBW 07404-5 | 39 | 2.63 | 3.16 | 1.94 | GBW 07309-5 | 17.4 | -3.33 | 1.15 | -11.54 |
| GBW 07404-6 | 35.1 | -7.63 | 2.98 | -3.87 | GBW 07309-6 | 17.3 | -3.89 | 1.32 | 1.54 |
| GBW 07404-7 | 35.4 | -6.84 | 3.05 | -1.61 | GBW 07309-7 | 18.2 | 1.11 | 1.14 | -12.31 |
| GBW 07404-8 | 41 | 7.89 | 3.45 | 11.29 | GBW 07309-8 | 18.7 | 3.89 | 1.42 | 9.23 |
| GBW 07404-9 | 38.5 | 1.32 | 3.21 | 3.55 | GBW 07309-9 | 17.6 | -2.22 | 1.24 | -4.62 |
| GBW 07404-10 | 36.7 | -3.42 | 3.15 | 1.61 | GBW 07309-10 | 17.3 | -3.89 | 1.23 | -5.38 |
| RSD(%) | 5.3 | - | 5.8 | - | RSD(%) | 4.7 | - | 7.2 | - |
| GBW 07103-1 | 43.2 | 8.00 | 7.7 | 6.94 | GBW 07184-1 | 57.3 | 1.24 | 114 | 5.46 |
| GBW 07103-2 | 39.1 | -2.25 | 6.96 | -3.33 | GBW 07184-2 | 56.8 | 0.35 | 104 | -3.79 |
| GBW 07103-3 | 41.7 | 4.25 | 7.31 | 1.53 | GBW 07184-3 | 52 | -8.13 | 101 | -6.57 |
| GBW 07103-4 | 40.8 | 2.00 | 7.18 | -0.28 | GBW 07184-4 | 56.9 | 0.53 | 112 | 3.61 |
| GBW 07103-5 | 45.7 | 14.25 | 7.68 | 6.67 | GBW 07184-5 | 61 | 7.77 | 110 | 1.76 |
| GBW 07103-6 | 39.2 | -2.00 | 7.13 | -0.97 | GBW 07184-6 | 51.8 | -8.48 | 117 | 8.23 |
| GBW 07103-7 | 40.5 | 1.25 | 7.28 | 1.11 | GBW 07184-7 | 55.9 | -1.24 | 109 | 0.83 |
| GBW 07103-8 | 38.6 | -3.50 | 6.55 | -9.03 | GBW 07184-8 | 59.4 | 4.95 | 121 | 11.93 |
| GBW 07103-9 | 40.8 | 2.00 | 7.35 | 2.08 | GBW 07184-9 | 63.2 | 11.66 | 122 | 12.86 |
| GBW 07103-10 | 41.2 | 3.00 | 7.42 | 3.06 | GBW 07184-10 | 56.8 | 0.35 | 106 | -1.94 |
| RSD(%) | 4.9 | - | 4.4 | - | RSD(%) | 5.9 | - | 6.0 | - |

表 12 过氧化钠碱熔处理-ICP-AES分析方法的精密度和准确度

Table 12 The precision and accuracy of Na_2O_2 fusion pretreatment-ICP-AES method

| 标准物质编号 | Nb | | Ta | | 标准物质编号 | Nb | | Ta | |
|--------------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|--------------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
| | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) | | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) | 测定值 ($\mu\text{g/g}$) | 相对误差 (%) |
| GBW 07404-1 | 36.7 | -3.42 | 2.76 | -10.97 | GBW 07309-1 | 17.4 | -3.33 | 1.68 | 29.23 |
| GBW 07404-2 | 38.7 | 1.84 | 3.08 | -0.65 | GBW 07309-2 | 16.2 | -10.00 | 1.49 | 14.62 |
| GBW 07404-3 | 41.7 | 9.74 | 3.17 | 2.26 | GBW 07309-3 | 17.2 | -4.44 | 1.52 | 16.92 |
| GBW 07404-4 | 42.1 | 10.79 | 3.27 | 5.48 | GBW 07309-4 | 18.5 | 2.78 | 1.54 | 18.46 |
| GBW 07404-5 | 39.7 | 4.47 | 3.11 | 0.32 | GBW 07309-5 | 17.1 | -5.00 | 1.86 | 43.08 |
| GBW 07404-6 | 36.9 | -2.89 | 2.76 | -10.97 | GBW 07309-6 | 16 | -11.11 | 1.43 | 10.00 |
| GBW 07404-7 | 38.5 | 1.32 | 3.28 | 5.81 | GBW 07309-7 | 16.9 | -6.11 | 1.26 | -3.08 |
| GBW 07404-8 | 43.2 | 13.68 | 3.41 | 10.00 | GBW 07309-8 | 18.9 | 5.00 | 1.67 | 28.46 |
| GBW 07404-9 | 38.5 | 1.32 | 3.14 | 1.29 | GBW 07309-9 | 17 | -5.56 | 1.71 | 31.54 |
| GBW 07404-10 | 38.1 | 0.26 | 3.21 | 3.55 | GBW 07309-10 | 18.8 | 4.44 | 1.45 | 11.54 |
| RSD(%) | 5.4 | - | 6.4 | - | RSD(%) | 5.6 | - | 10.4 | - |
| GBW 07103-1 | 40.1 | 0.25 | 7.31 | 1.53 | GBW 07184-1 | 57.2 | 1.06 | 109 | 0.83 |
| GBW 07103-2 | 39.1 | -2.25 | 7.42 | 3.06 | GBW 07184-2 | 58.5 | 3.36 | 114 | 5.46 |
| GBW 07103-3 | 42.7 | 6.75 | 7.73 | 7.36 | GBW 07184-3 | 55.6 | -1.77 | 108 | -0.09 |
| GBW 07103-4 | 40.2 | 0.50 | 7.58 | 5.28 | GBW 07184-4 | 51.6 | -8.83 | 100 | -7.49 |
| GBW 07103-5 | 37.7 | -5.75 | 6.73 | -6.53 | GBW 07184-5 | 59.4 | 4.95 | 118 | 9.16 |
| GBW 07103-6 | 42.1 | 5.25 | 6.83 | -5.14 | GBW 07184-6 | 53.5 | -5.48 | 101 | -6.57 |
| GBW 07103-7 | 40.5 | 1.25 | 7.31 | 1.53 | GBW 07184-7 | 54 | -4.59 | 103 | -4.72 |
| GBW 07103-8 | 38.3 | -4.25 | 7.23 | 0.42 | GBW 07184-8 | 55.7 | -1.59 | 107 | -1.02 |
| GBW 07103-9 | 44 | 10.00 | 7.08 | -1.67 | GBW 07184-9 | 53.8 | -4.95 | 109 | 0.83 |
| GBW 07103-10 | 42.7 | 6.75 | 7.29 | 1.25 | GBW 07184-10 | 60 | 6.01 | 115 | 6.38 |
| RSD(%) | 4.8 | - | 4.0 | - | RSD(%) | 4.7 | - | 5.2 | - |

于分析低含量样品更具优势,而高含量样品可运用 ICP-AES。

本研究建立的两套分析技术体系,可为不同的样品检测任务采取有优势的前处理方法与仪器技术手段提供一定的指导,以适合样品基体复杂、含量变化范围大、试样量大的检测需求。在本文确立的方法中,无法避免过氧化钠碱熔样品这一较之复杂的程序,更有效、更简便的样品前处理方式还有待研究。

4 参考文献

- [1] 李淑文. 钽铌资源与生产现状[J]. 中国有色冶金, 2008(1):38-41.
- [2] 郝冬梅, 张翼明, 许涛, 郝茜, 张志刚, 包香春. ICP-MS法测定稀土钽铌矿中铍、铀、铈、钼、钨、钨、钨、钨、钨、钨量[J]. 稀土, 2010, 31(5):67-69.
- [3] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011:381-396.
- [4] 时晓露, 刘洪青, 孙月婷, 章勇, 刘文长. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中的铈铌钨钨两种预处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5):427-430.
- [5] 倪文山, 张萍, 姚明星, 李贤珍. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中铌钽[J]. 冶金分析, 2010, 30(8):50-53.
- [6] 刘勇胜, 胡圣虹, 柳小明, 高山. 高级变质岩中 Zr、Hf、Nb、Ta 的 ICP-MS 的准确分析[J]. 地球科学, 2003, 28(2):151-156.
- [7] 潘钢, 易建春. 恒温电热板湿法消解-ICP-AES 对地质样品中铌和钽的连续测定[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3):1597-1600.
- [8] 张保科, 温宏利, 王蕾, 马生凤, 巩爱华. 封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6):737-744.
- [9] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011:472.
- [10] 区域地球化学勘查样品分析方法编委组. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社, 2004:212.
- [11] 殷宁万, 阙松娇, 戢朝玉, 袁玄晖. 化探样品的等离子体直读光谱分析[J]. 岩矿测试, 1984, 3(1):65-72.
- [12] GB/T 14506.30-2010, 硅酸盐岩石化学分析方法; 第30部分:44个元素量测定[S].
- [13] Qi L, Hu J, Gregoire C D. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3):507-513.
- [14] Hu Z C, Gao S, Hu S H, Yuan H L, Liu X M, Liu Y S. Suppression of interferences for direct determination of arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20(11):1263-1269.
- [15] 许涛, 崔爱端, 杜梅, 张宏强. 稀土钽铌矿中铈、钨、钨量的电感耦合等离子原子发射光谱法测定[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3):346-348.
- [16] Totland M, Jarvis I, Jarvis K E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1992, 95:35-62.
- [17] GB/T 14506.29-2010, 硅酸盐岩石化学分析方法; 第29部分:稀土等22个元素量测定[S].
- [18] 王蕾, 何红蓼, 李冰. 碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2):86-92.
- [19] 闫红玲, 来新泽, 王琳, 程祎, 王筱丽. 常压混合酸溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定钽铌[J]. 世界地质, 2011, 30(3):493-496.
- [20] 区域地球化学勘查样品分析方法编委组. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社, 2004:252.
- [21] 童春临, 刘勇胜, 胡圣虹, 胡兆初, 宗克清, 陈海红. ICP-MS分析地质样品制备过程中 Nb、Ta 等元素的特殊化学行为[J]. 地球化学, 2009, 38(1):43-52.
- [22] Munker C. Nb/Ta fractionation in a Cambrian arc/back arc system, New Zealand: Source constraints and application of refined ICP-MS techniques[J]. *Chemical Geology*, 1998, 144(1-2):23-45.

Determination Systems of Nb and Ta in Geochemical Samples and Rare Earth ores by ICP-MS and ICP-AES

GAO Hui-yan

(China Railway Resources Central Laboratory, Langfang 065000, China)

Abstract: A method to deal with the conditions of incomplete digestion of geological samples, and the complexity of the analysis for present technologies, along with the routine methods of wet digestion on constant temperature electric heating plate with mixed acids and Na_2O_2 fusion pre-treatment method and to ease the hydrolysis of Nb and Ta are describe in this paper. Both Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) were applied to establish two sets of analysis methods which can be used to detect the contents of Nb and Ta in geochemical exploration samples and rare earth ores. Wet digestion on constant temperature electric heating plate is suitable for low content and easy decomposition of samples with nitric acid-hydrofluoric acid-sulfuric acid by ICP-MS. Na_2O_2 fusion pre-treatment method is suitable for high content and insoluble samples by using ICP-AES. Through the analysis of a series of national certified reference samples of soil, stream sediments, rocks and rare earth ores, the results show that mixed acid pre-treatment coupled with ICP-MS had a linear range of 0 – 200 ng/mL and detection limits of Nb and Ta were 0.01 $\mu\text{g/g}$ and 0.05 $\mu\text{g/g}$, respectively. The relative error was less than 10%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 6%. The Na_2O_2 fusion pre-treatment coupled with ICP-AES had a linear range of 0 – 30 $\mu\text{g/mL}$, detection limits of Nb and Ta were 0.2 $\mu\text{g/g}$ and 2.5 $\mu\text{g/g}$, respectively. The relative error was less than 10%, and the precision (RSD) was less than 7%. The two sets of analysis method satisfy the demand of analysis of Nb and Ta in samples with a complex matrix, a large range of content and large quantities of samples.

Key words: geochemical exploration samples; rare earth ores; Nb; Ta; constant temperature-electric heating plate digestion; Na_2O_2 fusion; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry