

周安丽, 武志远, 宁海龙, 等. 高压密闭消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定和田玉中 15 种稀土元素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3):451 - 458.

ZHOU An-li, WU Zhi-yuan, NING Hai-long, et al. Determination of 15 Rare Earth Elements in Hetian Jade by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with High - pressure Closed Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3):451 - 458.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201907170106】

高压密闭消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定和田玉中 15 种稀土元素

周安丽^{1,2}, 武志远³, 宁海龙², 王东², 杨丽², 吕新明^{1,2*}

(1. 石河子大学化学化工学院, 新疆 石河子 832003;

2. 阿拉山口海关技术中心, 新疆 阿拉山口 833418;

3. 乌鲁木齐海关技术中心阿勒泰分中心, 新疆 阿勒泰 836500)

摘要: 和田玉的稀土元素丰富, 准确测定稀土元素含量对于揭示和田玉成矿物质来源、成矿流体的性质和矿床成因具有重要的意义。本文通过比较硝酸 - 氢氟酸、四硼酸锂 - 偏硼酸锂碱熔两种前处理方法, 确定了使用硝酸 - 氢氟酸溶样, 再采用电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)测定和田玉中钇镧铈镨钆铽铈钐钷铟铪铀 15 种稀土元素的含量。为降低基体效应, 以¹⁰³Rh 和⁴⁹In 作内标补偿基体效应和校正灵敏度漂移, 样品检出限为 0.0008 ~ 0.0091 μg/L, 回收率为 101.0% ~ 120.0%, 精密度(RSD)为 0.55% ~ 1.83% (n = 11)。本方法的用酸量少, 空白值低, 应用于不同地区和田玉的分析, 其稀土元素的配分模式特征为右倾型轻稀土富集, 初步探讨的稀土元素丰度特征可为研究主产区宝玉石的矿床成因提供依据。

关键词: 和田玉; 稀土元素; 硝酸 - 氢氟酸; 酸溶; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

(1) 比较了硝酸 - 氢氟酸、四硼酸锂 - 偏硼酸锂碱熔两种前处理方法。

(2) 本方法用酸量少, 溶矿效率高。

(3) 和田玉的稀土元素的配分模式特征为右倾型轻稀土富集。

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

和田玉的主要化学成分是含水的钙镁硅酸盐, 化学通式为[Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂]。其矿物组成以透闪石和阳起石为主, 并含有透辉石、蛇纹石、石墨、磁铁矿等矿物质^[1-3]。和田玉中的稀土元素含量丰富, 它对于揭示和田玉成矿物质来源、成矿流体的性质和矿床成因均具有十分重要的意义。

在地质样品分析过程中, 样品前处理方法的选择不仅与元素本身化学性质有关, 还要考虑其分析操作的难易程度, 并且其直接影响到元素的准确分析测定。玉石样品前处理的常用方法有化学法^[4]、

碱熔法^[5-6]、微波消解法^[7-8]、混合酸溶矿法及高压密闭酸溶法^[9-11]。化学法是采用树脂分离 - 偶氮胂Ⅲ光度法对稀土分量进行分组测定, 步骤繁多, 各元素需要不同的分析流程方能完成 15 个稀土元素的测定; 吴葆存等^[12]建立的碱熔法, 采用氢氧化钠和过氧化钠高温熔融后测定, 操作过程也比较复杂; 微波消解法目前已得到了一些应用, 但常用的微波消解仪单批只能处理 8 ~ 10 件玉石样品且样品冷却时间长, 不适用于实际分析工作^[13]。从实际分析的角度考虑, 混合酸敞开酸溶法及高压密闭酸溶法是

收稿日期: 2019 - 07 - 17; 修回日期: 2019 - 09 - 04; 接受日期: 2019 - 10 - 21

基金项目: 国家重点研发计划项目“国家质量基础的共性技术研究与应用”(2018YFF0215400)

作者简介: 周安丽, 硕士研究生, 从事岩石矿产品分析检测。E-mail: zhouanli1210@163.com。

通讯作者: 吕新明, 高级工程师, 从事岩石矿产品分析检测。E-mail: ciqlxm@163.com。

可以选用的方法。

稀土元素分析方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[14-17]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[18-23]等。ICP-OES通用气动雾化器的雾化效率很低,检出限对某些元素分析仍不足,灵敏度远低于ICP-MS法和石墨炉原子吸收光谱法。ICP-MS在痕量和超痕量元素分析方面具有多元素同时检测、检出限低、线性范围宽和正确度高等优点,已在稀土元素分析方面有着广泛的应用^[24]。目前我国尚未研制出和田玉标准样品,制约了和田玉相关领域的发展,应用ICP-MS对和田玉中稀土元素同时测定的报道较少。故本文使用ICP-MS法检测,并对不同地区和田玉进行其稀土元素的配分模式特征进行分析,初步探讨的稀土元素丰度特征可为研究不同地区的矿床成因提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

NexION 300X型电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司);Milli-RIOS 30基础型超纯水仪(美国Millipore公司);HXN-1型远红外线恒温干燥箱(浙江上虞市宏兴机械仪器制造有限公司);EH35型微控数显电热板(Lebertek公司);XP205DR型天平(Mettler Toledo公司)。

用调谐液对ICP-MS的工作参数进行日常优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到最佳,仪器工作条件见表1。

表1 ICP-MS仪器工作条件

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
功率	1100W	测定方式	跳峰
冷却气流量	18.0L/min	扫描次数	30
辅助气流量	1.2L/min	停留时间/通道	15ms
雾化气流量	0.93L/min	每个质量通道数	3
采样锥孔径	1.0mm	总采集时间	20s
截取锥孔径	0.5mm		

1.2 标准溶液和主要试剂

多元素稀土标准储备液:包括La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu,浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;内标元素标准储备液:包括Li、Sc、Ge、In、Bi、Tb、Rh,浓度为10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;调谐液Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U,浓度为1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (美国PerkinElmer公司,N8145284)。

硝酸、氢氟酸均为优级纯,购自成都市科龙化工试剂厂;超纯水(电阻率 $>18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)由RIOS 30型超纯水系统(美国Millipore公司)制得。

1.3 样品处理

以具有代表性的和田玉样品为研究对象,采集了若羌(样品编号:RQ)、且末(样品编号:QM)、于田(样品编号:YT)、叶城(样品编号:YC)的和田玉,其中白玉、青玉、碧玉、墨玉各2块;样品呈浑圆状卵石状,颜色分别为白色、青色、浅至深绿色、黄至褐色和黑色等,光泽呈油脂光泽,蜡状光泽和玻璃光泽,半透明至不透明,绝大多数为微透明,极少数为半透明。样品经过破碎、缩分等工序制成粒度 $\leq 74\mu\text{m}$ 的样品,在干燥器内保存备用。

为解决和田玉难溶的问题,分别采用酸溶和碱熔对其进行前处理,本文针对和田玉样品分别试验了氢氟酸-硝酸、四硼酸锂-偏硼酸锂碱熔两种溶矿体系。

溶解方法一:硝酸-氢氟酸高压密闭消解,硝酸复溶提取。

准确称取0.05g(精确到0.0001g)和田玉样品粉末于聚四氟乙烯的消解罐中,然后用少量水润湿,加入2mL硝酸和2mL氢氟酸,加盖及钢套密闭,置于190 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烘箱中48h,然后取出,放到电热板上蒸发至近干,再分别加入2mL硝酸和2mL氢氟酸,再次蒸发至近干,再次加入2mL硝酸和2mL氢氟酸,加盖及钢套密闭,置于烘箱中恒温12~24h,取出,在电热板上再次蒸发至近干,待溶液冷却后将其转入100mL容量瓶中,用2%的硝酸定容,待测。

溶解方法二:四硼酸锂-偏硼酸锂碱熔,硝酸复溶提取。

准确称取0.05g(精确到0.0001g)试样,置于铂金坩埚中,加入四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂,搅匀。将坩埚置于已升温至1000 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中熔融30min。取出坩埚,将坩埚放入盛有10mL 10%硝酸的100mL聚四氟乙烯烧杯中,将熔融物在100 $^{\circ}\text{C}$ 充分溶解。再加入4mL 50g/L氢氧化钠溶液,煮沸后放置过夜。用热的50%硝酸溶解沉淀,用慢速滤纸过滤沉淀至10mL比色管中,稀释20倍后待测。

1.4 标准曲线的绘制

准确吸取质量浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的稀土混合标准储备液0.1mL,用1%硝酸定容至100mL,配制成稀土混合标准元素母液,质量浓度为0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。准确吸取标准溶液母液0、0.01、0.02、0.1、0.2、0.5、1mL,用1%硝酸定容至10mL,配成含元素质量浓度分别为0、0.1、0.2、1.0、2.0、5.0、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 系列质量浓度的对照品溶液。

内标溶液的配制:吸取浓度均为10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合内标溶液10mL,用1%硝酸定容至100mL,稀释成浓度为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合内标溶液。以In为内标物测定La、Pr元素,以Rh为内标物测定Y、Dy、Er、Eu、Gd、Nd、Ho、Lu、Sm、Tb、Tm、Ce、Yb元素。

空白溶液的配制:除不加和田玉样品粉末外,其余制备方法与供试品溶液的制备方法相同,制成空白对照溶液。

2 结果与讨论

2.1 溶解体系的选择

选取常见的和田玉样品,按照1.3节中的两种方法进行大量的溶样试验。结果表明:方法1能将样品溶解完全,得到澄清的溶液。其稀土元素加标回收率在95.2%~118.0%之间;方法2能将部分和田玉样品溶解完全,样品中的稀土元素回收率在92.3%~103.0%之间。马莉等^[25]报道了用硝酸-过氧化氢体系消解土壤,ICP-MS测定其中的重金属元素和稀土元素,加入过氧化氢主要是为了消解土壤含有的有机质,而针对和田玉样品则无需加入过氧化氢,其样品中的稀土元素回收率在86.1%~105.7%之间。戴雪峰等^[26]采取酸溶法和碱熔法结合,先用硝酸、盐酸、氢氟酸和高氯酸溶样,用50%盐酸提取,再过滤,滤渣及滤纸灰化后再碱熔,最后用ICP-MS法测定重稀土元素和钍、铀的含量。在溶解过程中使用了高氯酸,高氯酸在微波密闭条件下会发生分解,有安全隐患。由此可推知,在试验的样品范围内,方法1能够满足溶样要求;方法2对于

大部分和田玉样品来说也能满足要求。最终实验选择方法1和进行以下试验。因而,本文确定的溶样体系为硝酸-氢氟酸体系。

2.2 基体效应及内标元素的选择

一般情况下高基体样品对待测元素测定都有一定的干扰,有的采用分离法消除基体干扰^[26],有的采用加内标方式消除干扰^[27-29]。测定过程中加入内标可以监控和校正信号的短期与长期漂移,对基体效应有补偿作用。主要选择与待测元素质量数相近且样品中含量极低的元素作为内标,因此本实验用Rh和In作为内标。当加入内标后,各待检测信号趋于稳定,信号值下降幅度小于15%。

2.3 分析方法评价

2.3.1 方法检出限

连续分析样品空白溶液11次,测定元素信号响应值,以其信号响应值标准偏差(σ)的3倍所对应的质量浓度,计算方法检出限为0.0008~0.0091 $\mu\text{g}/\text{L}$,结果见表2。张楠等^[30]报道了采用微波消解,ICP-MS法测定海泡石中的稀土元素,杨小丽等^[31]报道了采用敞开式混合酸多次分解,ICP-MS法测定铝土矿中的稀土元素,这些方法中各元素的检出限为0.002~0.028 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。本方法由于试剂空白控制好,仪器稳定,检出限更低,测定结果更可靠。

2.3.2 方法精密度

取配制的混合标准溶液、连续进样6次,测定15种元素的含量,各元素测定值的相对标准偏差(RSD)在0.55%~1.83%之间(表2),表明方法的精密度良好。

表2 标准曲线及相关指标

Table 2 Standard curves and related indexes

稀土元素	回归方程	相关系数	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	RSD (%)	重复性实验 (%)
⁸⁹ Y	$y = 11273.6x + 34.3358$	0.9999	0.0008	0~10	0.68	1.32
¹³⁹ La	$y = 21295.6x + 34.3538$	0.9999	0.0036	0~10	0.72	1.58
¹⁴⁰ Ce	$y = 22152.2x + 49.7987$	0.9999	0.0078	0~10	0.78	0.61
¹⁴¹ Pr	$y = 41075x + 100.858$	0.9999	0.0029	0~10	1.76	0.58
¹⁴² Nd	$y = 12737.1x + 10.0332$	0.9999	0.0010	0~10	1.83	0.72
¹⁵² Sm	$y = 14301.6x + 48.3617$	0.9999	0.0015	0~10	0.93	0.84
¹⁵³ Eu	$y = 1.844771x + 0.11593$	0.9999	0.0027	0~10	0.72	0.79
¹⁵⁸ Gd	$y = 1.471487x + 0.19631$	0.9998	0.0058	0~10	1.80	2.82
¹⁵⁹ Tb	$y = 47088x + 305.9453$	0.9999	0.0022	0~10	1.72	3.98
¹⁶⁴ Dy	$y = 13553.3x + 106.294$	0.9999	0.0091	0~10	0.62	0.99
¹⁶⁵ Ho	$y = 46616.3x + 243.263$	0.9999	0.0014	0~10	0.61	0.41
¹⁶⁶ Er	$y = 15467.7x + 83.3893$	0.9999	0.0029	0~10	0.69	2.76
¹⁶⁹ Tm	$y = 47700x + 250.002$	0.9999	0.0009	0~10	0.80	1.08
¹⁷⁴ Yb	$y = 16328x + 144.771$	0.9999	0.0067	0~10	0.79	0.68
¹⁷⁵ Lu	$y = 44003x + 405.547$	0.9998	0.0013	0~10	0.55	1.65

2.3.3 方法稳定性

随机抽取一个和田玉样品的消解液,分别于0、2、4、6、8、10、12、18、20、24h 进样,测定 15 种元素的含量。各元素在一定浓度的 RSD 在 0.45% ~ 3.08% 之间(表3),结果表明在样品制备 24h 内各元素的含量相对稳定。

2.3.4 方法加标回收率

取上述重复性实验所用的和田玉样品 6 份,分别加入一定量的标准溶液,测定其元素的加标回收率,平行测定 3 次,结果显示方法的回收率为 101.0% ~ 120.0%,符合元素的测定要求。分析结果见表 3。

表3 稳定性和加标回收率试验结果

Table 3 Results of the stability and recovery tests

稀土元素	RSD (%)	加标量 (μg/L)	初始值 (μg/L)	检测值 (μg/L)	回收率 (%)
⁸⁹ Y	2.05	0.010	0.007	0.018	110.0
¹³⁹ La	1.56	0.2	0.141	0.344	101.5
¹⁴⁰ Ce	0.76	0.4	0.380	0.785	101.3
¹⁴¹ Pr	0.74	0.1	0.043	0.153	110.0
¹⁴² Nd	0.45	0.1	0.183	0.285	102.0
¹⁵² Sm	2.82	0.05	0.047	0.098	102.0
¹⁵³ Eu	0.63	0.02	0.016	0.038	110.0
¹⁵⁸ Gd	0.82	0.1	0.088	0.190	102.0
¹⁵⁹ Tb	1.62	0.01	0.008	0.020	120.0
¹⁶⁴ Dy	1.36	0.05	0.045	0.098	106.0
¹⁶⁵ Ho	0.52	0.1	0.009	0.110	101.0
¹⁶⁶ Er	2.70	0.03	0.028	0.060	106.7
¹⁶⁹ Tm	0.61	0.005	0.004	0.010	120.0
¹⁷⁴ Yb	1.52	0.03	0.025	0.058	110.0
¹⁷⁵ Lu	3.08	0.005	0.003	0.009	120.0

2.4 和田玉稀土元素配分模式分析

由于产出环境地球化学条件特征不同,致使稀土元素的种类及含量显示出不同的特征。相对而言,前人研究对稀土元素(REE)研究较少。

REE 一族具有较为相似的物化性质。但是当原子序数增大,它们的离子半径呈现逐渐减小的趋势,这点导致了它们的化学性质存在差异。根据样品的 REE 值进行球粒陨石标准化,再以 REE 含量标准球粒陨石值为纵坐标,原子序数为横坐标,分别得到且末、若羌、于田、叶城四地的 REE 配分图解。

δEu 的计算公式为:

$$\delta Eu = \frac{Eu(N)}{\sqrt{Sm(N) \times Gd(N)}}$$

若 δEu > 1.05, 称正异常;若 δEu < 0.95, 称负异常。

用 ICP-MS 对样品消解液中 15 种元素进行全定量分析,测定结果见表 4。图 1 为不同地区和田玉球粒陨石标准化 REE 配分型式图解。通过分析稀土元素的变化趋势图,不同地区和田玉的配分型式比较相近;都为缓右倾型,属于轻稀土富集型;出现 Tm 严重亏损,同时出现明显 Eu 的负异常。叶城样品中, LREE 和重稀土元素(HREE)分异明显, HREE 富集, Eu 呈负异常, δEu 值为 0.47;若羌样品从配分型式上来看 Eu 也应该是负异常。若羌的 δEu 值为 0.74。且末、于田样品稀土元素含量较低, δEu 值为中等负异常,其中且末的 δEu 值为 0.65, 于田的 δEu 值为 0.38。它们的分配模式较为平坦, LREE 与 HREE 分异不太明显。

表4 不同地区和田玉的稀土元素含量测试结果

Table 4 Determination of rare earth elements in Hetian jade in different regions

样品 编号	稀土元素测定值(μg/kg)														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RQ-1	0.007	0.141	0.308	0.041	0.180	0.041	0.014	0.081	0.008	0.046	0.009	0.026	0.004	0.022	0.003
RQ-2	0.006	0.143	0.326	0.042	0.185	0.043	0.014	0.086	0.008	0.049	0.010	0.028	0.004	0.023	0.004
QM-1	0.015	0.235	0.149	0.043	0.185	0.032	0.009	0.056	0.006	0.032	0.007	0.021	0.002	0.015	0.002
QM-2	0.195	0.220	0.198	0.044	0.187	0.033	0.009	0.062	0.006	0.034	0.007	0.023	0.003	0.019	0.003
YT-1	0.157	0.070	0.114	0.018	0.083	0.018	0.003	0.033	0.004	0.022	0.005	0.015	0.002	0.013	0.002
YT-2	0.010	0.107	0.244	0.033	0.152	0.036	0.006	0.074	0.007	0.045	0.010	0.032	0.004	0.028	0.004
YC-1	0.001	0.026	0.094	0.007	0.031	0.009	0.004	0.021	0.001	0.009	0.002	0.006	0.001	0.006	0.001
YC-2	0.137	0.107	0.260	0.028	0.111	0.021	0.005	0.050	0.003	0.020	0.004	0.015	0.002	0.015	0.003

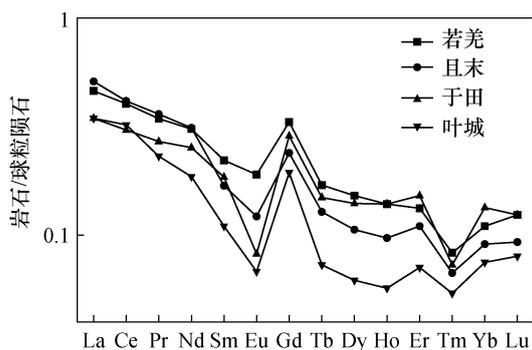


图1 和田玉稀土元素配分型式

Fig. 1 REE distribution patterns of Hetian jade

3 结论

针对和田玉组分复杂,高压密闭常规酸溶体系很难将其消解完全的特点,本文确认了采用氢氟酸-硝酸高压密闭消解、硝酸复溶、硝酸提取前处理方法的可行性和优势,实现了和田玉样品的完全消解,进而利用 ICP-MS 准确测定其中稀土元素的含量。本方法的用酸量少,空白值低,较其他传统方法大幅降低能耗,提高了分析效率,能快速测定和田玉样品中的稀土元素,同时为其他矿玉石中的稀土元素分析提供了借鉴。

本方法解决了目前和田玉不能完全消解,稀土元素测试结果不准确的问题,有助于为研究和和田玉成因及后续找矿提供依据。通过对不同地区和田玉稀土元素的配分模式特征分析,认为是右倾型轻稀土富集,初步探讨的稀土元素丰度特征可为研究主产区和田玉矿床成因提供依据。

4 参考文献

[1] Yu J, Hou Z, Sheta S, et al. Provenance classification of nephrite jades using multivariate LIBS: A comparative study[J]. *Analytical Methods*, 2018, 3: 10.

[2] 杨萍, 丘志力, 陈炳辉, 等. 现代微区测试技术在确定宝玉产地来源中的应用及其研究进展[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2009, 11(1): 1-11.

Yang P, Qiu Z L, Chen B H, et al. Application of modern micro-zone testing technology in determining the origin of gemstone and its research progress [J]. *Journal of Gems & Gemology*, 2009, 11(1): 1-11.

[3] 鲁力, 魏均启, 王芳, 等. 和田玉物质成分及结构类型对比研究[J]. *资源环境与工程*, 2015, 29(1): 85-90.

Lu L, Wei J Q, Wang F, et al. Comparative study on material composition and structure type of Hetian jade [J]. *Resource Environment and Engineering*, 2015, 29(1): 85-90.

[4] 《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: 448-476.

The editorial committee of <Rock and mineral analysis>. *Rock and mineral analysis (The fourth edition, Vol. III)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 448-476.

[5] 周国兴, 刘玺祥, 崔德松. 碱熔 ICP-MS 法测定岩石样品中稀土等 28 种金属元素[J]. *质谱学报*, 2010, 31(2): 120-124.

Zhou G X, Liu Y X, Cui D S. Determination of 28 metal elements in rare earths and others by rock melting ICP-MS [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2010, 31(2): 120-124.

[6] 杨小丽, 崔森, 杨梅, 等. 碱熔离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿中痕量稀土元素[J]. *冶金分析*, 2011, 31(3): 11-16.

Yang X L, Cui S, Yang M, et al. Determination of trace rare earth elements in polymetallic ore by alkali fusion ion exchange-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(3): 11-16.

[7] 陈贺海, 荣德福, 付冉冉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中 15 个稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(5): 702-708.

Chen H H, Rong D F, Fu R R, et al. Determination of 15 rare earth elements in iron ore by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(5): 702-708.

[8] 陈永欣, 黎香荣, 韦新红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中痕量稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(5): 560-565.

Chen Y X, Li X R, Wei X H, et al. Determination of trace rare earth elements in soil and sediment by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(5): 560-565.

[9] 贾双琳, 赵平, 杨刚, 等. 混合酸敞开或高压密闭溶样 ICP-MS 测定地质样品中稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 186-191.

Jia S L, Zhao P, Yang G, et al. Determination of rare earth elements in geological samples by mixed acid open or high pressure sealed sample ICP-MS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(2): 186-191.

[10] Liang Q, Jing H, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.

[11] 张晨芳, 李墨, 杨颖, 等. 密闭压力酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定岩浆岩中稀有元素[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(6): 99-103.

- Zhang C F, Li M, Yang Y, et al. Determination of rare elements in magmatic rocks by closed pressure acid - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34 (6) : 99 - 103.
- [12] 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 等. 碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素 [J]. *冶金分析*, 2016, 36 (7) : 39 - 45.
- Wu B C, Yu Y H, Yan H L, et al. Determination of rare earth elements in tungsten ore and molybdenum ore by alkali fusion - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36 (7) : 39 - 45.
- [13] 徐静, 李宗安, 李明来, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土合金渣中主要稀土氧化物 [J]. *冶金分析*, 2012, 32 (11) : 46 - 50.
- Xu J, Li Z A, Li M L, et al. Determination of main rare earth oxides in rare earth alloy slag by microwave digestion - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32 (11) : 46 - 50.
- [14] Bakircioglu D, Topraksever N, Yurtsever S, et al. ICP - OES determination of some trace elements in herbal oils using a three - phase emulsion method and comparison with conventional methods [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39 (1) : 38 - 45.
- [15] Anjos S L D, Alves J C, Soares S A R, et al. Multivariate optimization of a procedure employing microwave - assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP - OES [J]. *Talanta*, 2018, 178 : 842.
- [16] Zhang N, Li Z, Zheng J, et al. Multielemental analysis of botanical samples by ICP - OES and ICP - MS with focused infrared lightwave ashing for sample preparation [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 134 : 68 - 77.
- [17] Khorge C R, Patwardhan A A. Separation and determination of REEs and Y in columbite - tantalite mineral by ICP - OES: A rapid approach [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39 (2) : 75 - 80.
- [18] Arslan Z, Oymak T, White J. Triethylamine - assisted Mg (OH)₂ coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP - MS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1008 : 18 - 28.
- [19] Tel - Cayan G, Ullah Z, Ozturk M, et al. Heavy metals, trace and major elements in 16 wild mushroom species determined by ICP - MS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39 (1) : 29 - 37.
- [20] Kuznetsova O V, Burmii Z P, Orlova T V, et al. Quantification of the diagenesis - designating metals in sediments by ICP - MS: Comparison of different sample preparation methods [J]. *Talanta*, 2019, 200 : 468 - 471.
- [21] Satyanarayanan M, Balaran V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39 (1) : 1 - 15.
- [22] Okina O I, Lyapunov S M, Dubensky A S. Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP - MS [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 140 : 123 - 128.
- [23] Yin X, Wang X, Chen S, et al. Trace element determination in sulfur samples using a novel digestion bomb prior to ICP - MS analysis [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39 (4) : 137 - 141.
- [24] 陈永欣, 黎香荣, 韦新红, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中痕量稀土元素 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30 (5) : 560 - 565.
- Chen Y X, Li X R, Wei X H, et al. Determination of trace rare earth elements in soil and sediment by microwave digestion - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30 (5) : 560 - 565.
- [25] 马莉, 司晗. 微波消解样品 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中重金属元素和稀土元素 [J]. *环境科学导刊*, 2016 (2) : 88 - 91.
- Ma L, Si H. Simultaneous determination of heavy metals and rare earth elements in soil by microwave digestion sample - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Environmental Science Survey*, 2016 (2) : 88 - 91.
- [26] 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*, 2016, 6 (4) : 20 - 25.
- Dai X F, Dong L M, Jiang Z M. Determination of heavy rare earth elements and lanthanum and uranium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6 (4) : 20 - 25.
- [27] 孙德忠, 安子怡, 许春雪, 等. 四种前处理方法对电感耦合等离子体质谱测定植物样品中 27 种微量元素的影响 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31 (6) : 961 - 966.
- Sun D Z, An Z Y, Xu C X, et al. Comparison of different digestion procedures for elemental determination in plant samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31 (6) : 961 - 966.
- [28] 赵楠楠, 黄慧萍, 李艳玲, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定金红石单矿物中痕量稀土元素 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2012, 48 (7) : 781 - 784.

Zhao N N, Huang H P, Li Y L, et al. Determination of trace rare earth elements in rutile single minerals by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(7): 781-784.

[29] 刘勤志, 吴玺虹. ICP-MS 测定铝土矿中的稀土元素 [J]. 煤炭技术, 2010, 29(5): 148-149.

Liu Q Z, Wu Q H. Determination of rare earth elements in bauxite by ICP-MS [J]. Coal Technology, 2010, 29(5): 148-149.

[30] 张楠, 徐铁民, 吴良英, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定海泡石中的稀土元素 [J]. 岩矿测试,

2018, 37(6): 644-649.

Zhang N, Xu T M, Wu L Y, et al. Determination of rare earth elements in sepiolite by ICP-MS using microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 644-649.

[31] 杨小丽, 李小丹, 邹棣华, 等. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿中稀土元素的影响 [J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 56-62.

Yang X L, Li X D, Zou D H, et al. Effect of dissolution method on determination of rare earth elements in bauxite by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 56-62.

Determination of 15 Rare Earth Elements in Hetian Jade by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with High - pressure Closed Digestion

ZHOU An - li^{1,2}, WU Zhi - yuan³, NING Hai - long², WANG Dong², YANG Li²,
LÜ Xin - ming^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

2. Alashankou Customs Technology Center, Alashankou 833418, China;

3. Altay Branch of Urumqi Customs Technical Center, Altay 836500, China)

HIGHLIGHTS

(1) Two pretreatment methods were compared to evaluate the dissolution effect of nitric acid - hydrofluoric acid and lithium tetraborate - lithium metaborate alkaline fusion.

(2) The proposed method uses less acid and has higher dissolution efficiency.

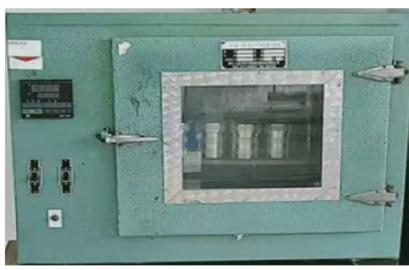
(3) The REE pattern of Hetian jade was characterized by light REE enrichment.



Hetian jade (<74μm)

Digestion tank
(adding 2mL HNO₃+2mL HF)

ICP-MS analysis



Digestion

ABSTRACT

BACKGROUND: There are abundant rare earth elements in Hetian jade. The accurate determination of the content of rare earth elements is of great significance for revealing the source of ore-forming materials, the nature of ore-forming fluids and the genesis of the deposit.

OBJECTIVES: To compare the different acid systems in microwave digestion and investigate the elimination test of polyatomic interferences, so as to develop a method for the determination of REE in Hetian jade by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion.

METHODS: After comparing the efficiency of HNO₃-HF acid dissolution and Li₂B₄O₇-LiBO₂ fusion, the Hetian jade samples were digested by HNO₃-HF. Fifteen rare earth elements were determined by ICP-MS. ¹⁰³Rh and ⁴⁹In are used as internal isotopes to complement matrix effect and correct sensitivity drift, in order to reduce matrix effect.

RESULTS: The detection limits of the method were 0.0008-0.0091 μg/L, whereas the recoveries were 101.0%-120.0%. The relative standard deviation was 0.55%-1.83% (n=11).

CONCLUSIONS: This method uses less acid and has a low blank value. It is applied to the analysis of Hetian jade in different regions. The distribution pattern of rare earth elements is characterized by right-inclined light rare earth enrichment, which provides constraints on the genesis of the jade deposit.

KEY WORDS: Hetian jade; Trace elements; rare earth elements; inductively coupled plasma-mass spectrometry