

ICP-MS 在精确测定铁矿石中痕量稀土元素的应用

耿海燕 王明芳 贾鹏娟 韩文娟 陈彩珊

新疆维吾尔自治区矿产实验研究中心(新疆岩石矿物分析及工艺矿物学研究重点实验室)

DOI:10.12238/gmsm.v7i7.1891

[摘要] 稀土元素在地壳中分布广泛,但含量较低,尤其在铁矿石中更是以痕量形式存在。稀土元素在地质学、冶金学及材料科学等领域具有重要意义,其准确测定对于研究矿石成因、指导矿石选冶及开发新型功能材料具有重要意义。电感耦合等离子体质谱法作为一种高灵敏度、高精度的元素分析技术,近年来在地质样品多元素分析中得到广泛应用。

[关键词] ICP-MS; 测定流程; 数据处理

中图分类号: C37 **文献标识码:** A

of ICP-MS in Accurate Determination of Trace Rare Earth Elements in Iron Ores

Haiyan Geng Mingfang Wang Pengjuan Jia Wenjuan Han Caishan Chen

Xinjiang Uygur Autonomous Region Mineral Resources Experimental Research Center (Key Laboratory of Xinjiang Rock Mineral Analysis and Technological Mineralogy Research)

[Abstract] Rare earth elements (REEs) are widely distributed in the Earth's crust but exist in low concentrations, especially as trace amounts in iron ores. These elements hold significant importance in geology, metallurgy, and materials science, and their accurate determination is crucial for studying ore genesis, guiding ore beneficiation and smelting, and developing novel functional materials. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), as a highly sensitive and precise elemental analysis technique, has been widely employed in recent years for multi-element analysis of geological samples.

[Key words] ICP-MS; determination process; data processing

引言

稀土元素(Rare Earth Elements, REEs), 作为一组具有独特化学和物理性质的元素, 在地壳中广泛分布但含量相对较低。特别是在铁矿石中, 稀土元素往往以痕量或微量的形式存在, 这使得它们的精确测定成为一项具有挑战性的任务。电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)作为一种先进的分析技术, 因其高灵敏度、高精度、多元素同时检测能力以及低检测限等优点, 在地质样品的多元素分析中得到了广泛应用。在铁矿石分析中, ICP-MS的应用尤为关键。它可以帮助地质学家和冶金工程师深入了解铁矿石中稀土元素的含量和分布特征, 进而揭示矿石的成因机制、评估矿石的经济价值以及指导矿石的选冶过程。

1 痕量稀土元素的概述

稀土元素包括镧系元素(原子序数从57的镧到71的镱)以及化学性质相近的钪(Sc)和钇(Y), 共17种元素。这些元素具有独特的电子结构和物理化学性质, 如高熔点、高沸点、强磁性、良好的催化性和光学性能等, 这些特性使得稀土元素在多个领域具有广泛的应用价值。稀土元素在地壳中分布广泛, 但含量较低,

在铁矿石中更是以痕量形式存在。这些元素通常以离子或化合物的形式与铁矿石中的其他矿物相结合, 如与硅酸盐、氧化物、磷酸盐等矿物共生。由于稀土元素的离子半径相似, 它们之间以及与其他元素的化学性质相近, 因此在铁矿石中的分离和提取较为困难。由于稀土元素在铁矿石中的含量极低, 因此需要采用高灵敏度的分析技术进行精确测定。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种先进的分析技术, 在地质样品多元素分析中得到广泛应用。该方法具有高灵敏度、高精度、多元素同时检测能力以及低检测限等优点, 能够准确测定铁矿石中痕量稀土元素的含量。

2 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 简称ICP-MS)是一种将电感耦合等离子体(ICP)技术与质谱(MS)技术结合在一起的分析方法, 该技术利用电感耦合等离子体作为离子源, 将样品溶液引入等离子体中, 样品中的元素在等离子体的高温下被氧化成正离子。这些离子随后被引入质谱仪中, 在电场和磁场的共同作用下, 根据质荷比(m/z)进行分离和检测。

ICP-MS能够检测到超低浓度的元素,其检测限通常可达到百万分之一(ppm)甚至更低,即纳克级(ng/L)或皮克级(pg/L)水平。这种超高的灵敏度使得ICP-MS在痕量元素和超痕量元素的分析中具有无可比拟的优势,能够揭示样品中极其微量的元素信息;ICP-MS具有非常宽的线性动态范围,这意味着它能够在同一分析过程中同时检测从超低到超高浓度的元素。这种特性对于处理复杂基质样品中的多元素分析尤为重要,无需对样品进行多次稀释或浓缩处理,从而提高了分析效率和准确性;ICP-MS不受元素原子量和同位素限制,能够同时分析周期表中的多种元素,从轻元素到重元素均可覆盖。这一特点极大地简化了分析流程,降低了分析成本,并提高了分析结果的全面性;通过质谱技术的应用,ICP-MS能够提供极高的选择性。在复杂基质样品分析中,ICP-MS能够有效区分并定量目标元素,同时抑制和分离基质干扰,确保分析结果的准确性和可靠性。

3 ICP-MS在精确测定铁矿石中痕量稀土元素的应用

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对铁矿石中痕量稀土元素的测定流程是一个复杂而精确的过程,主要包括样品前处理、仪器条件设置、标准曲线绘制、样品测定以及数据分析等步骤。

3.1 样品前处理

(1) 样品采集与制备。首先,从铁矿石矿区选取具有代表性的样品,这些样品应能够反映整个矿区或特定区域的矿石特性。然后将采集到的铁矿石样品进行破碎处理,以减小其粒径。这一步骤通常使用破碎机或研钵等工具进行,确保样品能够均匀破碎。最后,将破碎后的样品进一步研磨至细粒度粉末。细粒度的样品粉末有助于稀土元素的充分暴露和溶出,提高后续消解处理的效率。研磨过程中应注意避免样品间的交叉污染,并保持研磨工具的清洁。

(2) 消解处理。根据铁矿石的性质和稀土元素的赋存状态,选择合适的消解方法。常用的消解方法包括酸溶法和碱熔法。酸溶法适用于大多数铁矿石,特别是那些含有易溶矿物的样品;而碱熔法则更适用于难溶矿物或需要高温处理的样品;在消解过程中,需严格控制温度、时间和酸度(或碱度)等因素。温度的选择应基于矿石的熔点和稀土元素的稳定性;时间则需足够长以确保稀土元素完全溶出;酸度(或碱度)则需适中以避免过度腐蚀设备或引入新的干扰元素;将研磨好的样品粉末与适量的消解试剂混合,置于消解罐或消解炉中进行加热处理。在加热过程中,需定期搅拌样品以促进稀土元素的溶出,并注意观察消解液的颜色和状态以判断消解是否完全。

(3) 溶液稀释与净化。消解后的溶液可能含有较高的盐分和稀土元素浓度,超出了ICP-MS的测定范围。因此,需要将消解液进行适当的稀释,以降低其浓度并符合ICP-MS的测定要求。稀释过程中应使用高纯度的水或溶剂,并准确记录稀释倍数以便后续计算;稀释后的溶液可能仍含有不溶物、有机物等干扰物质,这些物质会影响ICP-MS的测定结果。因此,需要进行净化处理以去除这些干扰物质。常用的净化方法包括离心、过滤、萃取等。在净化过程中,需选择合适的净化剂和净化条件以确保稀土元

素的回收率和纯度。

经过上述样品前处理步骤后,铁矿石样品中的稀土元素已被转化为可溶性的离子形态,并去除了大部分干扰物质。

3.2 仪器条件设置

在进行ICP-MS测定之前,需要对仪器进行条件设置和优化,以确保测定的准确性和稳定性。

(1) ICP-MS仪器准备。首先,确保ICP-MS仪器已经预热至稳定状态。预热时间通常根据仪器的具体型号和制造商的建议而定,以确保仪器内部温度、电路等达到最佳工作状态;仔细检查仪器的气路系统、等离子体炬管、质谱仪等关键部件,确保它们没有损坏、堵塞或泄漏等问题。特别是等离子体炬管,它是产生高温等离子体的核心部件,其状态直接影响测定效果;使用标准溶液对仪器进行校准,以确保质谱仪的分辨率、灵敏度和稳定性等性能参数达到最佳状态。同时,根据实验需求调整仪器的工作参数,如等离子体功率、载气流量、雾化器压力等,以获得最佳的离子化效率和传输效率。

(2) 内标元素选择。内标元素在ICP-MS分析中用于校正仪器在测定过程中的漂移和误差,提高测定结果的准确性和可靠性。选择合适的内标元素对于确保数据质量至关重要。选择原则一是具有与待测稀土元素相似的物理化学性质,以便在相同的仪器条件下产生相似的质谱行为。二是在样品中不存在或含量极低,以避免对测定结果产生干扰;三是具有稳定的同位素丰度比,以便在长时间测定过程中保持稳定的信号强度;根据以上原则,常用的内标元素包括铑(Rh)、铼(Re)等。这些元素在ICP-MS分析中表现出良好的稳定性和重现性,能够有效地校正仪器漂移和误差。在设置好仪器条件和选择好内标元素后,就可以将经过前处理的铁矿石样品溶液注入ICP-MS仪器中进行测定了。

3.3 标准曲线绘制

标准曲线的绘制是定量分析过程中的关键步骤,它直接关系到测定结果的准确性和可靠性。

(1) 标准溶液配制。首先需要选择高纯度的稀土元素标准溶液作为配制标准曲线的原料。这些标准溶液应来自可靠的供应商,并附有详细的纯度证书和浓度证明;根据待测样品中稀土元素的预期浓度范围,设计一个合理的浓度梯度。这个梯度应确保标准溶液的浓度能够覆盖并超出样品中可能存在的稀土元素浓度范围,以便在后续的数据处理中进行准确的插值或外推;使用高纯度的溶剂(如去离子水或适当浓度的酸溶液,视稀土元素的性质而定)对高浓度的标准溶液进行逐级稀释,得到一系列浓度逐渐降低的标准溶液。在稀释过程中,应准确记录每次稀释的倍数和最终浓度,以便后续的数据处理。

(2) 标准曲线测定。在进行标准曲线测定之前,应确保ICP-MS仪器已经过预热、校准和调试,并处于稳定的工作状态。同时,应检查仪器的气路系统、等离子体炬管、质谱仪等部件是否正常运行,以确保测定的准确性和可靠性;将配制好的标准溶液按照浓度从低到高(或从高到低,但应保持一致)的顺序依次注入ICP-MS仪器中进行测定。这有助于减少高浓度溶液对仪器

造成的潜在污染或记忆效应;在测定过程中,ICP-MS仪器将自动采集各标准溶液的质谱数据,并记录其信号强度。这些信号强度通常与标准溶液中稀土元素的浓度成正比;将测定的信号强度与对应的标准溶液浓度进行整理,使用统计软件或ICP-MS仪器自带的软件绘制标准曲线。在绘制过程中,应选择合适的数学模型(如线性回归模型)来拟合浓度与信号强度之间的关系,并计算其斜率、截距和相关系数等统计参数;评估标准曲线的线性关系、截距和残差等统计参数。理想情况下,标准曲线应呈现出良好的线性关系(相关系数接近1),截距应接近零且残差较小。这些参数将直接影响测定结果的准确性和可靠性。

3.4 样品测定

首先将铁矿石样品溶液通过进样系统注入到ICP-MS仪器中。此步骤要求极高的准确性和一致性,以确保样品溶液能够均匀且稳定地进入等离子炬中进行离子化。在测定过程中,操作人员需持续监测仪器的运行状态,包括等离子炬的稳定性、雾化器的效率以及真空系统的压力等关键参数。同时,要密切关注质谱信号的变化情况,及时发现并处理任何异常的信号波动,这可能是由于样品基质中的复杂成分干扰、仪器污染或进样系统的不稳定等因素导致的。一旦发现异常,应立即采取相应的调整和优化措施,如更换进样针、清洗雾化室、调整仪器参数等,以确保测定过程的稳定性和可靠性。

ICP-MS仪器具备高度自动化的数据采集功能,能够实时、准确地记录样品溶液的质谱数据。在数据采集过程中,需要根据样品的特性和分析目标,设置合适的分析参数,如扫描模式、积分时间、灵敏度等,以确保数据的质量和准确性。采集到的质谱数据随后被送入数据处理系统进行进一步的分析和处理。在数据处理阶段,基质效应和同位素干扰是两个需要特别关注的影响因素。基质效应是指样品中除目标分析物以外的其他成分对分析结果产生的干扰。为了消除或减少基质效应的影响,可以采用内标法、标准加入法或基质匹配法等策略进行校正。同位素干扰则是指由于元素之间的同位素质量数相近而产生的信号重叠现象。为了准确区分和定量目标元素及其同位素,需要采用同位素稀释法、质量校正方程或高分辨率质谱技术等方法进行校正和补偿。

3.5 数据处理

在ICP-MS分析流程的最后阶段,对采集到的质谱数据进行全面而细致的处理和分析是至关重要的。首先,通过软件对原始质谱数据进行去噪、平滑等预处理,以提高数据的质量。随后,利用已建立的标准曲线,结合适当的数学模型和算法,将质谱信号强度转换为样品中稀土元素的浓度或含量。在此过程中,需充分考虑基质效应、同位素干扰等因素对测定结果的影响,并应用内标法、同位素稀释法等策略进行校正和补偿。为了确保测定结果的准确性和可靠性,数据处理过程中还需采用适当的统计方法和质量控制手段。例如,可以计算多次测定的平均值和标准差,以评估测定结果的精密性;通过对比空白实验、平行实验和加标回收实验的结果,验证测定方法的准确度和可靠性;利用质量控制图(如Levey-Jennings图)监测仪器的稳定性等。这些措施有助于识别和排除潜在的误差源,提高测定结果的准确性和可信度。完成数据处理后,将测定结果整理成规范、清晰的报告形式。报告应语言简洁明了,逻辑清晰,便于读者理解和使用。

4 结束语

尽管ICP-MS在铁矿石中痕量稀土元素的精确测定中展现出显著优势,但仍面临一些挑战。如样品基质效应、同位素干扰及仪器维护成本高等问题。未来,随着技术的不断进步和方法的持续优化,ICP-MS在稀土元素分析领域的应用将更加广泛和深入。同时,结合其他分析技术如液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(LC-ICP-MS)等,将进一步提升分析的准确性和全面性。

[参考文献]

- [1]季根源,张洪平,李秋玲,等.中国稀土矿产资源现状及其可持续发展对策[J].中国矿业,2018,27(08):9-16.
- [2]陈贺海,鲍惠君,付冉冉.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬砷镉汞铅[J].岩矿测试,2012,31(2):234-240.
- [3]赵伟,张春法,郑建业.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J].山东国土资源,2011,27(10):49-51.

作者简介:

耿海燕(1987--),女,汉族,甘肃庆阳人,本科,工程师,研究方向:岩矿分析。