

顺序电感耦合等离子体发射光谱法测定硅酸盐岩矿中的稀土(续)

3. 钙对REE和Y影响。把1—100mg的不同数量的钙与固定量的REE和Y(每种200 μ g)混合,并把溶液稀释至20ml,用纯REE和Y溶液(浓度在1—10 μ g/ml范围内)校准仪器,进行个别REE和Y的ICP-AES测定。由测定结果(表2)可见,采用此法实际上钙对于REE与Y的测定并无干扰效应。

表2 REE与Y的测定中钙的干扰作用:
REE每次取10 μ g/ml

元素	波长	加钙后(毫克)测的REE			
		无	10	50	100
La	398.852	10.1	10.1	10.0	10.1
Ca	418.660	9.7	10.0	9.9	10.2
Pr	414.311	10.0	10.0	10.1	10.1
Nd	430.358	9.9	10.1	10.1	10.0
Sm	359.260	10.0	10.0	10.2	9.9
Eu	381.967	9.8	9.9	10.0	10.0
Gd	342.247	10.1	10.0	10.0	10.1
Tb	350.917	10.0	10.1	10.2	10.2
Dy	353.170	9.9	10.0	9.8	9.9
Ho	345.600	9.9	9.9	10.1	10.2
Er	369.265	10.0	9.9	9.8	10.1
Tm	313.126	10.0	10.0	9.9	10.0
Yb	328.937	10.0	10.1	10.1	10.1
Ln	261.542	9.9	9.9	10.1	9.9
Y	371.029	10.0	10.0	10.0	10.0

4. 步骤。粉状岩矿样品1克放入聚四氟乙烯烧杯中,并用液氢氟酸(10ml)和浓高氯酸(3ml)处理。在加热板上加热此混合物直至逸出高氯酸烟雾。冷却后,用浓氢氟酸(5ml)和浓高氯酸(3ml)处理残渣,并再次加热、至干。用15ml盐酸(1+1)缓慢加热以溶解干燥物质。通常用这种处理法获得净液。在含适量难处理矿物的样品的情况下,可能有少量残渣。在这种情况下,把溶液过滤,把残渣放在铂坩埚中与少量碳酸钠一起熔化,冷却的熔体溶于稀盐酸中,并加到主要溶液中去。把这样得到的净液移至250ml的烧杯中,并稀至100ml左右。加入5ml含10mg/ml钙的溶液,并逐滴添加氨液直至出现成

群元素的混合氧化物部分沉淀(PH3—4),以处理该溶液。再加入2或3滴浓盐酸使沉淀溶解。然后把溶液加热至沸,并添加10ml10%草酸溶液,剧烈搅拌。让生成的沉淀在室温下静置2小时,然后滤出,并用0.1%草酸洗涤两次。把滤纸和沉淀移入石英坩埚中,并在900℃的马弗炉中灼烧。冷却后,把残渣溶于10ml硝酸(1+1)并在25ml标准烧瓶中稀释至其体积。用此溶液进行ICP-AES测定。

先用抽吸元素的纯溶液的办法来确定每种元素的分析谱线峰值。后吸取校准溶液(0,0.1,1和10 μ g/ml)、空白溶液和试液,对每种元素进行测定。用空白溶液的仪器读数作试液读数的背景校正,并用零校准溶液的仪器读数作校准液读数的背景核心。用计算机程序使全部操作自动进行。

二、结果与讨论

所推荐的沉淀法可定量地回收复杂硅酸盐脉石中的微克含量的REE和Y。由于在酸性溶液中进行沉淀,钙只有部分被沉淀,因而,将有足量的钙(至少50mg)提供充足的沉淀物以收集全部REE和Y。少数几种元素如钡、锶、钍和钪也被沉淀出来。幸而,在普通硅酸盐岩矿中,这些元素的浓度是十分低的,它们对于REE测定不会引起任何光谱干扰。含REE(每种10 μ g)和杂质元素(Fe、Al、Ca、Ba和Sr,以硝酸盐形式,每种50mg)的人工混合矿的回收研究表明,REE和Y的回收率全部大于95%。

Michel等已详细地研究了REE之间的相互光谱干扰,我们的观测结果与他们的相似。在我们所用的分析波长下,含5 μ g/ml主要REE和50 μ g/ml别的REE,单元素标样的测定表明,除了铽(受Sm和Ho的干扰)和钇(受Nd和Gd的干扰)外,REE之间的光谱干扰很小。因此,已用含有与样品将近同样比例的这类干扰物的校准溶液,对铽和钇进行第二批测定。对于任一个REE,都

表 8

标准参考物料中REE的测定结果

元素	流 纹 岩		流 纹 岩		安 山 岩		辉 长 岩	
	本法	Ando	本法	Ando	本法	Ando	本法	Ando
La	21.9	21	19.1	17.5	7.1	5.5	5.1	3.95
Ce	46.3	49	35.5	38	12.0	13.2	8.8	8
Pr	5.7	6.1	6.1	5.5	1.5	1.5	1.2	1.1
Nd	23.8	25.5	23.7	24.8	12.2	11	7.1	5.7
Sm	6.5	6.2	6.2	6.2	4.0	3.6	1.9	1.5
Eu	0.34	0.31	0.23	0.13	1.1	1.2	0.65	0.61
Gd	5.1	4.8	6.8	7.8	4.2	4.6	1.7	1.5
Tb	1.4	1.1	1.2	1.2	0.79	0.77	0.28	0.30
Dy	5.8	6.2	6.9	7.7	4.2	4.9	1.4	1.4
Ho	1.2	1.1	1.9	1.7	0.93	0.89	0.41	0.32
Er	3.6	3.9	4.7	5.2	2.7	3.2	1.1	0.91
Tm	0.75	0.73	0.80	0.86	0.50	0.51	0.22	0.17
yb	4.2	4.6	5.2	5.4	2.8	2.9	0.98	1.0
Lu	0.63	0.68	0.87	0.92	0.47	0.46	0.14	0.16
y	43.2	46	48.8	51	33.2	31.4	9.6	11

表 4 硅酸盐岩矿中REE的测定

元素	花岗岩—1	花岗岩—2	玄武岩—1
La	29.5±2.2	56.8±3.8	10.2±0.96
Ce	51.7±3.8	88.9±6.1	14.1±1.0
Pr	4.8±0.36	8.3±0.58	2.3±0.32
Nd	23.9±1.3	38.8±2.7	10.9±0.88
Sm	4.8±0.45	9.1±0.75	3.1±0.29
Eu	1.3±0.08	1.4±0.11	1.1±0.09
Gd	3.4±0.25	5.4±0.42	3.7±0.28
Tb	0.60±0.06	1.0±0.08	0.64±0.005
Dy	2.8±0.20	4.5±0.37	3.5±0.31
Ho	0.62±0.05	0.66±0.06	0.71±0.005
Er	1.7±0.13	2.7±0.21	1.8±0.14
Tm	0.24±0.07	0.35±0.09	0.28±0.06
yb	1.6±0.09	2.5±0.15	2.1±0.14
Lu	—	0.40±0.08	0.32±0.07
y	14.7±0.87	29.4±2.1	22.8±1.7

未进行数学校正。我们未观测到来自于钙的任何光谱干扰, 尽管这种干扰已有人报道过。这可能是由于这样的事实, 即光谱干扰密切依赖于仪器的光学性能, 且随着仪器的不同而不同。

所提出的方法已被应用于四种标准参考物料

中REE和Y的测定, 结果与报道值作了比较(表3)。也已用此法分析了三种别的硅酸盐岩矿中的REE和Y, 结果示于表4。结果显示相当好的精确性与准确性。这三种岩矿样品的反复分析($n=5$)得到的相对标准偏差(RSD)的数值范围为6—14%。

常常用“球粒陨石正态分布”(Chondrited-normalized distribution)来估价REE分析结果的质量。我们曾采用Henderson的平均球状陨石REE值, 所获得的正态曲线表明, 除了花岗岩—2有一个负的偏异常外, 这三种岩矿几乎都是平滑曲线。花岗岩—1和花岗岩—2中铕的数值似乎是在略为高的一边, 因为这些样品中铕的浓度极低, 接近检测限, 其分析误差很高。

本法可获得的检测限(根据两次空白的标准偏差)与用离子交换ICP-AES法得到的检测限(表5)的数量级相同。虽然我们的检测限与Rö—elands和Michel⁴所得到的相比是在高的一边, 它们仍十分适于测定某球粒陨石丰度水平中的大多数REE。

在研究工作完成时, 我们发现一篇介绍用草酸盐沉淀化学分离后, 随即用离子交换, 以ICP—

表5 ICP—AES法用于REE的检测限 ($\mu\text{g/g}$)

元 素	球状\ 态分布	检 测 值		
		CrOCK	ROclandts	本 法
La	0.310	0.11 (398.8)	0.105 (398.8)	0.16 (398.8)
Ce	0.808	0.77 (418.6)	0.190 (418.6)	0.62 (418.6)
Pr	9.122	1.60 (422.2)	0.240 (390.8)	0.32 (414.3)
Nd	0.600	0.55 (430.3)	0.255 (430.3)	0.35 (430.3)
Sm	0.195	0.75 (442.2)	0.150 (359.2)	0.17 (359.2)
Eu	0.0735	0.022 (381.9)	0.013 (381.9)	0.053 (381.9)
Gd	0.259	0.45 (303.2)	0.063 (342.2)	0.042 (342.2)
Tb	0.0474	0.145 (367.6)	0.138 (350.9)	0.16 (350.9)
Dy	0.322	0.625 (340.7)	0.045 (353.1)	0.036 (353.1)
Ho	0.0718	0.09 (345.6)	0.045 (345.6)	0.077 (345.6)
Er	0.210	0.20 (369.2)	0.068 (369.2)	0.11 (369.2)
Tm	0.0324	0.13 (313.1)	0.050 (313.1)	0.064 (313.1)
yb	0.209	0.055 (328.9)	0.025 (328.9)	0.020 (328.9)
Lu	0.0322	0.025 (261.5)	0.330 (261.5)	0.042 (261.5)
y	—	0.045 (321.6)	—)	0.057 (371.0)

*这里发表的数值是根据5ml溶液中有1g样品的数值放大5倍, 以使这些数值可与25ml溶液中有1g样品的其它结果进行比较, 刮号中为nm.

AES法进行REE测定的最近文章。该文指出, 现有阳离子交换法不适于使REE与伴生元素分离, 并推断, 为了得到准确结果, 必须采用草酸盐沉淀和阳离子交换的两步分离法。但是, 这些作者没有像我们做过的那样, 进行草酸盐沉淀物溶液的直接ICP—AES测定的试验, 所用的沉淀条件, 也与我们的不同。

我们提出的方法比现有测定REE的方法更简单更快速, 并可应用于测定 $\mu\text{g/g}$ 含量的各种类型的硅酸盐岩矿中的REE和Y, 具有良好的精确性与准确度。

参考文献 (略)

许孙曲 译自Talanta, Vol.36, NO.12, PP.1183—1186, 1989. 叶鹏鸿校 (续完)

(上接第42页)

药爆破后, 形成150米²的切割槽。底部切割使用Simba22型扇形孔双机台车, 台班效率200米。为了加快放矿速度, 最下面二个分段各设4条出矿横巷, 用Joy三机台车掘进, 工效1.5米。出矿横巷用喷射混凝土支护, 部分地区用金属网加固。用Cat980型前装机出矿, 将矿石卸入溜矿井。出矿工作队由21人组成, 每天二班作业, 使用三台前装

机和一台装药车, 负责装药、爆破和出矿, 工效达250吨, 平均每班出矿2500~3000吨。在出矿过程中, 由于重视取样分析工作, 贫化率仅10~13%, 损失率约20%。同该矿分段崩落法相比, 出矿品位从49%提高到53.7%, 溜井放出矿石的成本从3克朗/吨降为1克朗/吨, 经济效益相当可观。