

高温高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法 测定煤及粉煤灰中稀土元素

孙凯茜^{1,2}, 李晓敬^{1,2}, 于聪灵^{1,2}, 宋娟娟^{1,2}, 刘璐^{1,2},
王泽宇^{1,2}, 冉卓^{1,2}, 刘玥^{1,2}

(1. 河北省地质实验测试中心, 河北 保定 071051;
2. 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北 保定 071051)

摘要:针对现有煤系样品中稀土元素的测定存在前处理效率低、质谱干扰较大等问题,建立了一种在 HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ 混酸体系中采用高温高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤及粉煤灰样品中稀土元素的方法,并考察了前处理方式、称样量、消解体系、质谱干扰等对测定结果的影响。结果表明:方法校准曲线线性相关系数均大于 0.999 6,检出限为 0.003 7~0.042 μg/g,各元素测定值的相对标准偏差(RSD, n=11)均在 5.85%以内,加标回收率为 95.0%~107.2%,相对误差均小于 6.95%。该方法准确性高,稳定性好,可极大提高工作效率。

关键词:高温高压微波消解;电感耦合等离子体质谱法;煤;粉煤灰;稀土元素;测定

中图分类号:O657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)02-0271-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.02.017

随着国内稀土资源日益紧缺^[1-2],煤和粉煤灰因含有稀土元素逐渐成为潜在的资源,越来越受到关注^[3-4]。准确测定其中稀土含量,对于稀土矿的探寻和煤系战略性金属矿产的开发至关重要。因此,亟需建立一套快捷、高效的适用于煤及粉煤灰中稀土元素的测定方法。

目前,测定稀土元素的方法主要有火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[5]、中子活化分析(INAA)^[6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[7]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[8]。其中,ICP-MS 因其线性范围宽、检出限低、灵敏度高优势,成为了测定稀土元素的优选方法。

煤及粉煤灰化学成分复杂,样品分解是稀土元素测定的难点。目前所采用的前处理方法主要有碱熔法^[9]、敞开酸溶法^[10-11]、高压密闭消解法^[12-13]和微波消解法^[14-15],这些方法均存在一定局限,如操作复杂、元素损失、检测周期长等。其

中,微波消解技术因环境密闭、外源性污染少而备受关注,但煤及粉煤灰成分复杂,不同成分对微波的吸收存在差异,可能导致在微波消解过程中存在消解不均的情况。相较于这种普通微波消解,高温高压微波消解因温度更高、压力更大,对难溶样品具有更佳的消解效果。目前利用高温高压微波消解煤及粉煤灰,再测定其中稀土元素鲜见报道。因此,通过试验对比研究了普通和高温高压 2 种微波消解方式的效果,并确定在 HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ 混酸体系下,采用高温高压微波消解煤及粉煤灰样品,再采用 ICP-MS 测定其中 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等 16 种稀土元素含量,以期解决高碳含量样品和粉煤灰样品不易分解完全的问题,并克服繁琐耗时、易污染损失的缺陷,从而为该类资源中稀土元素的测定提供一种操作简单、省时、工作效率高且能实现大批量样品测定的方法。

收稿日期:2024-08-28

基金项目:保定市科技计划项目(2341ZF165)。

第一作者简介:孙凯茜(1995—),女,硕士,工程师,主要研究方向为地质试验测试。

通信作者简介:李晓敬(1986—),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为地质试验测试。E-mail:1056816294@qq.com。

1 试验部分

1.1 主要仪器及工作参数

电感耦合等离子体质谱仪:7700X型,美国安捷伦科技公司,工作条件见表1。

微波消解仪:Mars-6型,美国CEM公司,工作程序见表2、3(高温高压微波消解仪与普通微波消解仪型号相同,消解罐不同)。

表1 ICP-MS工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF功率/W	1 550	碰撞气流量/ (mL·min ⁻¹)	4~5
采样深度/mm	10	积分时间/s	0.1~0.3
样品提升速度/ (r·s ⁻¹)	0.3	雾化气流量/ (L·min ⁻¹)	0.95
稀释气流量/ (L·min ⁻¹)	0.15	氧化物产率 (156/140)/%	0.25

表2 高温高压微波消解工作程序

Table 2 Working procedure of high temperature and high pressure microwave digestion

升温程序	升温时间/min	温度/℃	保温时间/min	功率/W
1	25	150	10	1 400
2	25	200	10	1 500
3	25	230	40	1 700

表3 普通微波消解工作程序

Table 3 Working procedure of general microwave digestion

升温程序	升温时间/min	温度/℃	保温时间/min	功率/W
1	25	120	10	600
2	25	150	10	900
3	25	200	40	1 100

1.2 主要试剂

16种稀土元素(Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)混合标准储备液,1 000 mg/L,介质为5% HNO₃,国家有色金属及电子材料分析测试中心;Rh、Re单元标准储备液,1 000 mg/L,介质为5% HNO₃,国家有色金属及电子材料分析测试中心;Rh、Re内标混合溶液,各1.00 mg/L的混合溶液,介质为2% HNO₃。

煤样品国家标准物质:GBW11140、GBW11102,国家煤炭质量监督检验中心。粉煤

灰国家标准物质:GBW11127,国家煤炭质量监督检验中心;GBW08401,中国科学院生态环境研究中心。粉煤灰标准样品:NIST SRM 1633c,美国国家标准与技术研究院。煤标准样品:SRM 1635a,美国国家标准与技术研究院。

硝酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸,均为优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司;试验用水为新制备的超纯水,电阻率达18.25 MΩ·cm,氩气纯度大于99.99%。

调谐液:含Li、Y、Co、Ce、Tl混合溶液,1 μg/L,5% HNO₃介质,美国安捷伦科技公司。

1.3 试验方法

准确称取待测样品0.05 g(精确至0.000 1 g)置于聚四氟乙烯材质高温高压微波消解罐内,润湿,加入硝酸3.0 mL、氢氟酸1.5 mL、高氯酸1.5 mL、硫酸3.0 mL,充分混匀。组装好微波消解内外罐,置于微波消解仪中,按表2消解程序消解。消解完毕后置于电热板上加热至180℃,直至高氯酸冒白烟,再升温至220℃,待硫酸白烟冒尽,再加入5 mL王水(1+1)浸出5 min,冷却,随后转移至50 mL容量瓶中,定容,摇匀,待测定。同时进行空白样品测定试验。采用在线加入方式由三通管引入Rh、Re内标混合溶液进行测定,其中,Rh校正Sc、Y、La、Ce、Pr;Re校正Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。

2 试验结果与讨论

2.1 试验条件的选择

2.1.1 前处理方式

煤样品中含有大量碳、氧、氮、硫等杂环类有机物,粉煤灰中含有大量未燃炭、铝硅酸盐玻璃体、莫来石、石英等多种有机和无机组分,在高温下形成的晶体结构较为稳定,难以通过常规的化学方法完全消解。以煤样品国家标准物质GBW11102和粉煤灰标准样品NIST SRM 1633c为研究对象,分别采用高温高压微波消解法(方法一)、普通微波消解法(方法二)对试验样品进行前处理,对比2种方法的消解效果,结果见表4。2种方法的前处理步骤如下:

方法一:同1.3节。

方法二:准确称取待测样品0.05 g(精确至0.000 1 g)置于聚四氟乙烯材质普通微波消解罐

内,加入硝酸 3.0 mL、氢氟酸 1.5 mL、硫酸 3.0 mL,充分混匀,按表 3 消解程序消解。微波完毕后加入高氯酸 1.5 mL 于电热板上消解并赶酸至白烟冒尽。其他操作同 1.3 节。

表 4 2 种消解方法的消解效果对比
Table 4 Comparison of digestion effects of two digestion methods

方法	GBW11102	NIST SRM 1633c
方法一	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明
方法二	可完全消解,澄清透明	无法完全消解,溶液中有微量残留物

从表 4 可知:在 40 min 的消解时间内(40 min 均为 2 种消解罐对应温度下允许的最长安全消解时间),高温高压微波消解能完全消解 2 种样品,而普通微波消解无法完全消解 NIST SRM 1633c。

2 种消解方法对煤样品国家标准物质

GBW11102 的加标试验结果见表 5。可以看出,2 种方法的测定均值非常接近,且加标回收率及 RSD 均满足要求,说明 2 种方法均可实现对 GBW11102 的完全消解。

不同消解方法对 NIST SRM 1633c 样品的消解结果见表 6。可知:对于粉煤灰标准样品 NIST SRM 1633c,因方法二消解不完全,导致测定结果远低于方法一,较标准值相对误差更大。原因是高温高压环境中混合酸的协同效应更明显,高温可使分子热运动速度较快,从而促进化学键断裂;而高压有助于形成更强烈的回流效果,维持体系中酸浓度和温度平稳,加速 NIST SRM 1633c 中难溶化合物的溶解和分解。综上可知,高温高压微波消解法操作简便、高效快捷,能实现一种消解方法同时消解煤及粉煤灰样品,提高消解效率,测定结果的准确度及精密度也高于普通微波消解法,因此,试验选用高温高压微波消解法对样品进行消解。

表 5 不同消解方法对 GBW11102 标准物质的加标试验结果

Table 5 Spiked tests results of GBW11102 standard substance using different digestion methods

元素	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	方法一				方法二			
		测定均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	加标后测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标回 收率/%	测定均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	加标后测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标回 收率/%
Sc	4.00	3.95	1.05	7.98	100.8	3.86	2.35	7.74	97.0
Y	10.0	10.9	0.67	21.1	102.0	10.8	1.08	20.7	99.0
La	20.0	16.3	0.89	35.8	97.5	15.3	1.35	34.6	96.5
Ce	20.0	30.3	0.96	49.9	98.0	29.0	2.05	48.4	97.0
Pr	4.00	3.00	2.72	6.90	97.5	3.02	1.88	6.91	97.3
Nd	20.0	10.2	3.88	29.8	98.0	10.0	1.60	30.3	101.5
Sm	2.00	2.07	1.40	4.02	97.5	1.92	0.98	3.84	96.0
Eu	0.50	0.37	1.67	0.85	96.0	0.35	3.48	0.83	96.0
Gd	2.00	1.96	1.00	3.91	97.5	1.90	2.55	3.86	98.0
Tb	0.50	0.31	1.95	0.79	96.0	0.33	3.06	0.81	96.0
Dy	2.00	1.91	0.84	3.84	96.5	1.83	2.84	3.75	96.0
Ho	0.50	0.39	1.66	0.87	96.0	0.40	4.36	0.88	96.0
Er	2.00	1.17	0.76	3.17	100.0	1.13	3.00	3.04	95.5
Tm	0.20	0.18	3.99	0.38	100.0	0.18	3.05	0.37	95.0
Yb	2.00	1.18	1.10	3.10	96.0	1.09	1.28	2.99	95.0
Lu	0.20	0.19	2.46	0.38	95.0	0.20	3.67	0.39	95.0

表 6 不同消解方法对 NIST SRM 1633c 样品的消解结果

Table 6 Digestion results of NIST SRM 1633c samples using different digestion methods

元素	标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	方法一		方法二	
		测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%
Sc	37.6±0.6	36.1	-3.99	27.4	-27.1
La	87.0±2.6	84.7	-2.64	70.5	-19.0
Ce	180	172.0	-4.44	137.0	-23.9
Nd	87	83.3	-4.25	66.1	-24.0
Sm	19	18.5	-2.63	13.7	-27.9
Eu	4.67±0.07	4.78	2.36	4.17	-10.7
Tb	3.12±0.06	3.19	2.24	2.45	-21.5
Dy	18.70±0.30	17.8	-4.81	14.2	-24.1
Yb	7.7	7.38	-4.16	6.08	-21.0
Lu	1.32±0.03	1.36	3.03	1.12	-15.2

2.1.2 称样量

称样量对溶样效果和精密度有直接影响,测定样品不同,称样量也存在差异。对于地质类样品,适宜的称样量为 25~50 mg^[16],对于煤飞灰中金属元素,适宜的称样量为 0.2 g^[14]。对于煤中砷和磷,适宜的称样量为 0.1 g^[17]。试验选取煤样品的国家标

准物质 GBW11140(碳含量 35.16%)、GBW11102(碳含量 55.20%)、煤样品 M1(碳含量 82.10%)、粉煤灰国家标准物质 GBW11127 和 GBW08401,进行称样量确定试验。分别称取 0.03、0.05、0.1、0.2 g 样品,按照 1.3 节方法处理样品并进行测定。消解效果见表 7。

表 7 不同称样量的消解效果对比

Table 7 Comparison of digestion effects with different sample weights

样品	称样量/g			
	0.2	0.1	0.05	0.03
GBW11140	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明
GBW11102	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明
M1	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明
GBW11127	无法完全消解,溶液中有微量残留物	无法完全消解,溶液中有微量残留物	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明
GBW08401	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明	可完全消解,澄清透明

从表 7 可知:称样量分别为 0.1、0.2 g 时,GBW11127 消解液中有少许黑色残留物,消解不完全,导致测定值偏低;称样量分别为 0.05、0.03 g 时,GBW11140、GBW11102、煤样品 M1、GBW11127 和 GBW08401 消解液均澄清透明,消解完全;称样量为 0.05 g 时,测定结果均可满足试验要求,而称样量为 0.03 g 时,测定结果的精密度无法满足试验要求。综合考虑,确定称样量为 0.05 g。在实际生产应用中需根据样品中被测元素含量和检出限适当调整样品称样量。

2.1.3 消解体系

为确定最佳的消解体系,选择 HNO₃-H₂O₂、HNO₃-HF、HNO₃-HF-HCl、HNO₃-HF-HClO₄-HCl、HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ 5 种混酸体系进行消解对比试验。试验中发现:前 4 种混酸体系消解均不完全,溶液底部留有残渣,且测定值偏低,可能是煤成分复杂,一般的混酸体系不足以将其完全消解导致;而 HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ 消解体系下溶液澄清透亮,且测定值与平均测定值非常接近。这可能是 HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ 体系

综合了多种酸的优点所致:H₂SO₄沸点高,能在高温下保持较高酸度,有助于破坏稀土氟化物沉淀,且煤作为一种主要由碳构成的复杂混合物,H₂SO₄的强氧化特性使其能深入煤的结构,促进碳与氧之间的化学反应,从而将煤样品高效分解;同时,HClO₄的强氧化性有助于有机物的消解;HNO₃和 HF 能有效溶解其他无机成分和硅酸盐矿物。考虑到煤系样品的复杂性和差异性,试验确定选择 HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄体系作为消解体系。

2.1.4 内标校正

在 ICP-MS 分析中,内标元素对基体效应具有明显的补偿作用,并能有效地监控和校正分析信号的漂移。基体引起的抑制/增强效应采用内标校正通常能取得明显的效果。考虑到内标应准确地反应待测元素的行为,试验选用标准物质 GBW11127,按 1.3 节方法制备消解液。三通在线加入 Rh、Re 混合内标溶液,分别以 Rh 和 Re 对各元素测定结果进行校正,结果见表 8。可以看出:Rh 校正 Sc、Y、La、Ce、Pr 元素回收率在 93.7%~107.4%之间,优于 Re 校正的 124.2%~133.9%;用 Re 校正 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素回收率在 91.4%~109.9%之间,优于 Rh 校正的 118.5%~142.3%。因此,试验选择 Rh 校正 Sc、Y、La、Ce、Pr 元素,Re 校正 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素,有效消除信号漂移及基体效应对测定结果造成的偏差,从而确保测定结果的准确性。

表 8 内标校正对各元素回收率的影响

Table 8 Effects of internal standard correction on recovery rates of various elements

元素	回收率/%		元素	回收率/%	
	Rh 校正	Re 校正		Rh 校正	Re 校正
⁴⁵ Sc	95.8	133.9	¹⁵⁷ Gd	139.2	109.9
⁸⁹ Y	93.7	126.4	¹⁵⁹ Tb	125.7	104.8
¹³⁹ La	104.8	131.0	¹⁶³ Dy	118.5	98.8
¹⁴⁰ Ce	102.6	124.2	¹⁶⁵ Ho	133.8	102.6
¹⁴¹ Pr	107.4	127.7	¹⁶⁶ Er	135.1	104.7
¹⁴⁶ Nd	135.6	92.3	¹⁶⁹ Tm	129.6	91.4
¹⁴⁷ Sm	124.9	98.7	¹⁷² Yb	123.9	96.3
¹⁵³ Eu	142.3	100.5	¹⁷⁵ Lu	128.1	94.7

2.1.5 干扰消除

ICP-MS 测定稀土元素时存在的干扰主要有氧化物干扰、同质异位素干扰、多原子离子干扰和物理干扰,其中,多原子离子干扰是主要干扰因素^[13]。煤等样品中钡元素含量一般较高,钡形成的氧化物和氢氧化物会对轻稀土元素产生干扰,如 Eu 的 2 个同位素¹⁵¹Eu 和¹⁵³Eu 均受 Ba 干扰;轻稀土元素形成的氧化物和氢氧化物会对重稀土元素产生干扰,如¹⁴⁰CeOH⁺和¹⁴¹Pr¹⁶O⁺对¹⁵⁷Gd、¹⁴³Nd¹⁶O⁺对¹⁵⁹Tb、¹⁵³Eu¹⁶O⁺对¹⁶⁹Tm 会产生干扰。针对这些干扰,可以通过配制不同浓度的单元素干扰溶液(其质量浓度均远高于其在煤及粉煤灰样品中的含量),测定其在待测同位素质荷比的贡献值,计算干扰系数(干扰贡献值与干扰元素浓度的比值),取平均值求得最终干扰系数。干扰校正试验结果见表 9。可以看出:试验中 Eu、Gd、Tb、Tm 不存在明显干扰,不必进行干扰校正。

表 9 干扰校正试验结果

Table 9 Results of interference correction test

干扰元素	干扰元素质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	待测定同位素	干扰元素在待测同位素处的 贡献值/(μg·L ⁻¹)	干扰系数	干扰系数平均值	干扰校对方程
Ba	1 000	¹⁵³ Eu	0.049	0.000 05	0.000 06	$\rho(^{153}\text{Eu}) = \rho(^{153}\text{Eu})_{\text{测}} - 0.000\ 06\rho(^{137}\text{Ba})$
	5 000		0.31	0.000 06		
	10 000		0.66	0.000 07		
Pr	50	¹⁵⁷ Gd	0.37	0.007	0.007	$\rho(^{157}\text{Gd}) = \rho(^{157}\text{Gd})_{\text{测}} - 0.007\rho(^{141}\text{Pr}) - 0.006\rho(^{140}\text{Ce})$
	100		0.58	0.006		
	500		4.13	0.008		
Ce	500	¹⁵⁷ Gd	2.85	0.006	0.006	$\rho(^{157}\text{Gd}) = \rho(^{157}\text{Gd})_{\text{测}} - 0.007\rho(^{141}\text{Pr}) - 0.006\rho(^{140}\text{Ce})$
	1 000		7.11	0.007		
	2 000		12.6	0.006		
Nd	200	¹⁵⁹ Tb	0.14	0.000 7	0.000 6	$\rho(^{159}\text{Tb}) = \rho(^{159}\text{Tb})_{\text{测}} - 0.000\ 6\rho(^{143}\text{Nd})$
	1 000		0.62	0.000 6		
	2 000		1.15	0.000 6		
Eu	5	¹⁶⁹ Tm	0.000 5	0.000 1	0.000 1	$\rho(^{169}\text{Tm}) = \rho(^{169}\text{Tm})_{\text{测}} - 0.000\ 1\rho(^{153}\text{Eu})$
	10		0.001 2	0.000 1		
	20		0.001 9	0.000 1		

2.2 校准曲线与方法检出限

在选定的 ICP-MS 工作条件下测定标准溶液。以各元素质量浓度为横坐标,以各元素信号强度与所对应内标元素信号强度的比值为纵坐标,绘制校准曲线。在相同条件下连续测定样

品空白 11 次($n=11$),按照其 3 倍标准偏差计算方法检出限,结果见表 10。可以看出:各元素线性相关系数均大于 0.999 6,说明各元素在其测定范围内线性良好;各元素检出限在 0.003 7 ~ 0.042 $\mu\text{g/g}$ 。

表 10 校准曲线与方法的检出限
Table 10 Calibration curve and method detection limit

元素	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	校准曲线	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Sc	0.20~100	$y=2.032 \times 10^{-2}x+4.082 \times 10^{-4}$	0.999 7	0.016
Y	0.20~500	$y=1.138 \times 10^{-1}x+3.804 \times 10^{-4}$	0.999 6	0.024
La	0.20~500	$y=1.658 \times 10^{-2}x+1.340 \times 10^{-4}$	0.999 8	0.020
Ce	0.20~500	$y=1.325 \times 10^{-2}x+2.092 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.042
Pr	0.20~100	$y=1.327 \times 10^{-2}x+1.548 \times 10^{-5}$	0.999 9	0.003 7
Nd	0.20~500	$y=5.986 \times 10^{-3}x+2.409 \times 10^{-5}$	1.000 0	0.018
Sm	0.20~100	$y=4.936 \times 10^{-3}x+6.603 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.005 4
Eu	0.20~100	$y=1.484 \times 10^{-2}x+7.075 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.008 2
Gd	0.20~100	$y=6.442 \times 10^{-3}x+3.668 \times 10^{-6}$	0.999 9	0.007 5
Tb	0.20~100	$y=4.013 \times 10^{-2}x+1.834 \times 10^{-5}$	1.000 0	0.005 4
Dy	0.20~100	$y=8.904 \times 10^{-3}x+8.623 \times 10^{-6}$	1.000 0	0.005 5
Ho	0.20~100	$y=3.463 \times 10^{-2}x+1.092 \times 10^{-5}$	0.999 7	0.006 6
Er	0.20~100	$y=1.452 \times 10^{-2}x+5.064 \times 10^{-6}$	0.999 9	0.005 3
Tm	0.20~100	$y=4.231 \times 10^{-2}x+4.078 \times 10^{-6}$	0.999 7	0.006 8
Yb	0.20~100	$y=8.862 \times 10^{-3}x+4.807 \times 10^{-6}$	1.000 0	0.005 0
Lu	0.20~100	$y=2.503 \times 10^{-2}x+4.162 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.006 3

2.3 方法的准确度与精密度

分别平行称取 11 份国家标准物质 GBW11102、GBW11127 和粉煤灰标准样品 NIST SRM 1633c、煤标准样品 SRM 1635a,采用高温高

压微波消解法对各样品进行前处理。并按照各元素含量的 0.5~2 倍对 GBW11102 和 GBW11127 进行加标回收试验。国家标准物质的测定结果见表 11,标准样品的测定结果见表 12。

表 11 国家标准物质的测定结果
Table 11 Determination results of national standard substances

元素	GBW11102					GBW11127				
	平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标后测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标回 收率/%	平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标后测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标回 收率/%
Sc	3.62	3.47	7.00	10.5	98.3	24.7	2.23	20.0	44.0	96.5
Y	10.0	1.84	7.00	16.8	97.1	63.4	1.57	50.0	117	107.2
La	14.5	2.25	10.0	24.2	97.0	89.8	1.96	50.0	141	102.4
Ce	28.7	4.28	20.0	48.6	99.5	188	2.69	100	286	98.0
Pr	2.82	2.69	5.00	7.94	102.4	18.7	4.73	20.0	38.5	99.0
Nd	9.52	5.40	10.0	19.3	97.8	61.2	3.20	50.0	113	103.6
Sm	1.87	4.10	2.00	3.82	97.5	12.2	3.21	20.0	31.6	97.0
Eu	0.35	5.32	0.50	0.83	96.0	2.29	4.05	2.00	4.22	96.5
Gd	1.89	1.11	2.00	4.00	105.5	12.3	2.47	20.0	32.1	99.0
Tb	0.33	4.20	0.50	0.81	96.0	1.99	2.90	2.00	3.94	97.5
Dy	1.83	2.08	2.00	3.77	97.0	12.1	2.56	20.0	31.3	96.0
Ho	0.43	3.12	0.50	0.92	98.0	2.41	4.85	2.00	4.32	95.5
Er	1.15	2.55	2.00	3.20	102.5	7.18	3.74	10.0	16.8	96.2
Tm	0.19	4.68	0.20	0.38	95.0	0.98	4.16	1.0	1.95	97.0
Yb	1.25	3.25	2.00	3.16	95.5	6.42	2.07	10.0	16.0	95.8
Lu	0.17	5.25	0.20	0.36	95.0	0.90	5.85	1.00	1.86	96.0

表 12 标准样品的测定结果
Table 12 Determination results of standard samples

元素	NIST SRM 1633c				SRM 1635a			
	标准值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%	RSD/%	标准值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%	RSD/%
Sc	37.6±0.6	35.8	-4.79	3.66	1.240±0.017	1.20	-3.23	4.05
La	87.0±2.6	85.2	-2.07	3.23	空白	2.75	空白	2.04
Ce	180	184	2.22	0.98	5.45±0.10	5.57	2.20	1.20
Nd	87	85.0	-2.30	2.32	空白	2.30	空白	3.00
Sm	19	19.9	4.74	1.23	0.483±0.017	0.48	-0.62	3.03
Eu	4.67±0.07	4.87	4.28	2.09	0.1115±0.0021	0.11	-1.35	1.87
Tb	3.12±0.06	3.05	-2.24	3.01	空白	0.08	空白	3.54
Dy	18.70±0.30	17.4	-6.95	1.98	空白	0.45	空白	2.11
Yb	7.7	7.43	-3.51	3.05	空白	0.28	空白	2.89
Lu	1.32±0.03	1.39	5.30	2.58	空白	0.05	空白	3.78

由表 11 看出:GBW11102 和 GBW11127 中各元素测定结果的相对标准偏差($n=11$)均小于 5.85%,加标回收率在 95.0%~107.2% 范围内。由表 12 看出:NIST SRM 1633c 和 SRM 1635a 中具有标准值的稀土元素测定结果的相对误差均小于 6.95%,满足测定要求。测定结果的精密度和准确度较高,说明方法可靠。

3 结论

建立了 ICP-MS 测定煤及粉煤灰样品中稀土元素含量的方法,采用高温高压微波消解方法缩短了试验流程、避免了污染和损失,解决了高碳含量样品和粉煤灰样品不易分解完全的问题,实现了一种消解方法同时消解煤及粉煤灰样品,探讨了 ICP-MS 测定中存在的多原子离子干扰并建立干扰校正方程。该方法简单易用、准确度高、精密度好,能够满足实际应用需要。

参考文献:

[1] 曾普胜.“深部地质作用及战略性关键矿产”专辑特邀主编寄语:深部过程与地表响应[J].地球学报,2021,42(6):715-720.
ZENG Pusheng. Guest editor's preface to the "deep geological processes and strategic key minerals": deep processes and surface response[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2021, 42(6):715-720.

[2] WANG W W, PENG Z K, GUO C L, et al. Exploring rare earth mineral recovery through characterization of Riebeck-

ite type ore in Bayan Obo[J]. Heliyon, 2023, 9(3). DOI:10.1016/J. HELIYON. 2023. E14060.

[3] 曹代勇,魏迎春,李新,等.煤与煤系战略性金属矿产协同勘查理论与技术体系框架探讨[J].煤炭学报,2024,49(1):479-494.
CAO Daiyong, WEI Yingchun, LI Xin, et al. Discussion on the theory and technical system framework of cooperative exploration of coal and strategic metal resources in coal-bearing strata[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(1):479-494.

[4] 邢艳阳,丁华,白向飞,等.煤及燃煤产物中稀土元素的分布赋存特征研究进展[J].煤炭科学技术,2024,52(3):269-282.
XING Yanyang, DING Hua, BAI Xiangfei, et al. Research progress on the distribution and occurrence characteristics of rare earth elements in coal and coal-fired products[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(3):269-282.

[5] 沈妙康,施荫玉.原子吸收光谱法测定食品和水中稀土元素的研究[J].科技通报,1999,9(1):44-49.
SHEN Miaokang, SHI Mengyu. Study on atomic absorption spectrometric method for determining rare earth elements in food and water[J]. Bulletin of Science and Technology, 1999, 9(1):44-49.

[6] 王永珊.稀土元素分析测试方法在地质学上的应用[J].世界有色金属,2022(15):166-168.
WANG Yongshan. Application of rare earth element analysis and testing method in geology[J]. World Nonferrous Metals, 2022(15):166-168.

[7] 胡璇.电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿中的稀土氧化物[J].岩矿测试,2020(6):954-960.
HU Xuan. Determination of rare earth oxides in bauxite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

- [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020(6):954-960.
- [8] 王佩佩, 李霄, 宋伟娟. 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.
- [9] YANG X, WERNER J, HONAKER R Q. Leaching of rare earth elements from an Illinois basin coal source[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(3): 312-321.
- [10] 刘淑君, 赵朝辉, 龚大兴. ICP-MS测定新类型沉积稀土矿中关键稀土元素方法研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(4): 188-193.
LIU Shujun, ZHAO Chaohui, GONG Daxing. Determination of rare earth elements in a new type of sedimentary rare earth ore by ICP-MS[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(4): 188-193.
- [11] 邹建华, 王慧, 陈虹雨, 等. 粉煤灰中稀土元素提取利用研究进展[J]. *稀土*, 2022, 43(4): 11-19.
ZOU Jianhua, WANG Hui, CHEN Hongyu, et al. Research progress of rare earth elements recovery from coal fly ash[J]. *Chinese Rare Earths*, 2022, 43(4): 11-19.
- [12] 张欣, 孙红宾, 安子怡, 等. 酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定煤系样品中稀土元素的方法研究[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(5): 903-914.
ZHANG Xin, SUN Hongbin, AN Ziyi, et al. Determination of rare earth elements in coal-related samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(5): 903-914.
- [13] 马亮帮, 张大勇, 腾格尔, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定煤中稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(4): 27-30.
MA Liangbang, ZHANG Dayong, BORJIGIN Tenger, et al. Determination of Rare earth elements in coal by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(4): 27-30.
- [14] 周裕敏, 田衍, 封跃鹏, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤飞灰中 14 种金属元素[J]. *冶金分析*, 2016, 36(9): 42-46.
ZHOU Yumin, TIAN Kan, FENG Yuepeng, et al. Determination of fourteen metal elements in coal fly ash by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(9): 42-46.
- [15] 沈健, 赵雨薇, 王兵, 等. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定煤炭中 35 种痕量金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(2): 26-34.
SHEN Jian, ZHAO Yuwei, WANG Bing, et al. Determination of 35 trace metal elements in coal by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(2): 26-34.
- [16] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. *分析试验室*, 2002(5): 8-12.
HE Hongliao, LI Bing, HAN Lirong, et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion-ICPMS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2002(5): 8-12.
- [17] 薛妍, 张庆建, 闵国华, 等. 微波消解电感耦合等离子体原子发射光谱法测定煤中砷和磷[J]. *煤质技术*, 2017(2): 18-20.
XUE Yan, ZHANG Qingjian, MIN Guohua, et al. Determination of arsenic and phosphorus in coal by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion[J]. *Coal Quality Technology*, 2017(2): 18-20.

Determination of Rare Earth Elements in Coal and Fly Ash by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with High-temperature and High-pressure Microwave Digestion

SUN Kaixi^{1,2}, LI Xiaojing^{1,2}, YU Congling^{1,2}, SONG Juanjuan^{1,2}, LIU Lu^{1,2},

WANG Zeyu^{1,2}, RAN Zhuo^{1,2}, LIU Yue^{1,2}

(1. Hebei Research Center for Geoanalysis, Baoding 071051, China;

2. Key laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring of Hebei Province, Baoding 071051, China)

Abstract: Aiming at the problems of low pre-treatment efficiency and significant mass spectrometry interference in the determination of rare earth elements in coal-related samples, a method for the determination of rare earth elements in coal and fly ash samples by high-temperature and high-pressure microwave digestion-ICP-MS in a mixed acid system of HNO₃-HF-HClO₄-H₂SO₄ was established. The

effects of pre-treatment methods, sample weight, digestion system and mass spectrometry interference on the determination results were investigated. The results show that the linear correlation coefficients of the calibration curves are all greater than 0.999 6, the detection limits are 0.003 7~0.042 $\mu\text{g/g}$, the relative standard deviations (RSD, $n=11$) of the determination results of each element are all within 5.85%, the recoveries of standard addition are 95.0%~107.2%, and the relative errors are all less than 6.95%. The method has high accuracy and good stability, which greatly improves the determination efficiency.

Key words: high-temperature and high-pressure microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; coal; fly ash; rare earth element; determination

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、中邮阅读网、博看网、美国化学文摘(CAS)、EBSCO 数据库(EBSCO Information Services), 许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明, 如有异议请在投稿时声明。