

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

马亮帮^{1,2} 张大勇³ 腾格尔^{1,2} 宁丽荣^{1,2} 王杰^{1,2}

(1 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2 中国石油化工集团公司 油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126;

3 内蒙古自治区一一五地质矿产勘查开发院, 内蒙古 乌兰浩特 137400)

摘要 煤作为有机物与无机物的复杂混合物, 含有多种微量元素, 不同的微量元素信息代表不同的地质意义, 稀土元素可以提供丰富的沉积环境与物源信息。采用高压消解罐, 选用硝酸和氢氟酸混合酸消解样品, 建立了电感耦合等离子体质谱法测定 16 种稀土元素的方法。讨论了样品量、消解试剂、质谱干扰等影响因素, 各元素的方法检出限在 0.001~0.016 $\mu\text{g/g}$, NIST SRD 1632d 煤标准样品实测值和标准值一致, 标准样品测定结果与实测样品结果相对标准偏差(RSD, $n=11$)小于 5%, 可满足煤中稀土元素的准确测定, 为煤类样品中稀土元素测定提供了新的参考方法。

关键词: 煤; 稀土元素; 高压密闭消解; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63; TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2019)04-0027-04

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

MA Liangbang^{1,2}, ZHANG Dayong³, BORJIGIN Tenger^{1,2}, NING Lirong^{1,2}, WANG Jie^{1,2}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. 115 Geological Mineral Exploration and Development Institute of Inner Mongolia Autonomous Region, Ulan Hot, Inner Mongolia 137400, China)

Abstract Coal is a complex and heterogeneous mixture of organic and inorganic compounds containing many different trace elements. Different trace element information in coal represents different geological significance and rare earth elements can provide abundant sedimentary environment and source information. The coal sample was digested in high-pressure closed vessel using HNO_3 -HF at elevated temperature and the determination method of 16 rare earth elements was established by inductively coupled

收稿日期: 2019-03-03 **修回日期:** 2019-04-03

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1663202); 中石化科技部攻关项目(P16079)

作者简介: 马亮帮, 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事油气地球化学研究和无机分析研究。E-mail: malb.syky@sinopec.com

本文引用格式: 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.

plasma-mass spectrometry. The influencing factors such as sample size, digestion reagent and mass spectrometry interference were discussed. The detection limit of the method was between 0.001–0.016 $\mu\text{g/g}$. The measured value of the coal standard sample NIST SRD 1632d is consistent with the certified value, and the precision (RSD, $n=11$) of the coal sample and standard sample were less than 5%. The analysis results showed the method could be applied for the accurate determination of rare earth elements in coal. It can provide a new reference method for the determination of rare earth elements in coal.

Keywords coal; rare earth elements; high-pressure closed digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry

前言

煤作为有机物与无机物的复杂混合物,除 C、H、O 等元素外,还有许多含量不同的微量元素,不同的微量元素信息代表不同的地质意义^[1]。煤中稀土元素(REE)可以提供丰富的沉积环境与物源信息,同时也是潜在的稀土元素矿产资源^[2-3]。稀土元素蕴涵了丰富的地质-地球化学信息,在一定程度上反映了煤层的形成条件,也是煤成因信息的重要载体,不仅可以为煤层的形成提供地球化学依据,而且对合理利用煤炭资源、实现可持续发展具有重要的理论和现实意义,因此准确获得稀土元素的信息也尤为重要^[4-6]。煤的化学成分较为复杂,包含大量有机组分和无机矿物。有机物的消解处理方法通常有高温灰化-酸消解法^[7-9]、石墨自动消解仪密闭酸消解法^[10]、微波消解法^[11-12]、高压密闭消解法^[13]。高温灰化-酸消解法操作繁琐、耗时、易造成样品损失且污染环境;石墨自动消解仪密闭酸消解法处理煤样,加酸量大而且使用高氯酸,高氯酸与有机质易产生剧烈反应,存在安全和样品玷污、损失的风险;微波消解法消解快速但加酸量大,而且不适用于地质研究的大批量样品前处理;高压密闭消解法采用单个罐体,外加不锈钢保护套,烘箱加热,具有使用方便,试剂用量少,空白值低、消解完全等优点。本工作采用高压密闭消解法,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定煤样中 16 种稀土元素。

1 实验部分

1.1 主要试剂

Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 混合标准储备溶液(10 $\mu\text{g/mL}$, 美国 SPEX 公司)。

标准溶液:准确移取标准储备溶液,以硝酸(5%)为介质逐级稀释成浓度系列为 0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液,并储存于聚

四氟乙烯瓶中。

内标溶液:移取 Rh、Re 单元素标准溶液(Rh、Re 浓度各为 10 $\mu\text{g/mL}$),以硝酸(5%)介质逐级稀释,配制内标混合溶液,Rh、Re 浓度各为 10 $\mu\text{g/L}$ 。

实验所需试剂均为优级纯以上试剂。氢氟酸(电子级,天津科密欧公司),硝酸(BV III 级,北京化学试剂研究所),超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 主要仪器

X SeriesII 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Thermo Fisher 公司),质量范围 2~255 amu,背景噪声小于 0.5 计数/s(220 amu),快泵进样、延时、清洗。重复测量 3 次。表 1 为 ICP-MS 工作条件。

FP115 可编程热风循环烘箱(德国 Binder 公司),强制对流的控制式 APT. Line 内腔预热技术,温度范围在环境温度以上 5~300 $^{\circ}\text{C}$;EPLUS 电热板(莱伯泰科仪器有限公司);XP205 电子天平;Milli-Q Academic 超纯水系统;排气式移液器(10~100 μL 、100~1000 μL 、0.5~5 mL);高压密闭消解罐,Teflon 内罐规格 15 mL;PET 聚酯瓶规格 60 mL。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	条件	工作参数	条件
RF 功率/W	1 300	扫描方式	跳峰
雾化器气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.91	扫描次数/次	50
辅助气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.8	采样深度/mm	1.62
冷却气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	13	积分时间/ms	10
采样锥孔径/mm	1.1	截取锥孔径/mm	0.75

1.3 实验方法

准确称取低温烘干的煤样约 50 mg(精确至 0.1 mg),放入 Teflon 溶样罐中,缓慢加入 1 mL 浓 HNO_3 ,加盖后超声振荡 10~15 min,然后置于电热板上于 130 $^{\circ}\text{C}$ 蒸至湿盐状,再加入浓 HNO_3 和 HF 各 1 mL,加盖及钢套密闭,放入烘箱中在 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持约 24 h;取出冷却后于电热板上蒸干,再加入 0.5 mL 浓

HNO₃ 蒸至湿盐状,重复一次。然后加入 5 mL HNO₃ (1+1),加盖及钢套密闭,在 130 ℃ 的烘箱中保持 3 h,以保证对样品的完全提取;取出冷却后,将样品溶液转移至 PET 塑料瓶中,稀释至 50 g。同时做试剂空白实验。

1.4 ICP-MS 测定方法

仪器等离子体点燃后至少稳定 30 min,期间用含 1 μg/L Li、Co、In、U 的调谐溶液进行仪器条件优化。内标混合溶液的引入采用蠕动泵进样体系,在测定过程中通过三通在线引入。Y、Sc 元素采用 Rh 内标校正,其余元素用 Re 内标校正。

2 结果与讨论

2.1 消解样品量的确定

由于煤中含有大量的有机物,如果样品量太大,必须加相应量的无机酸以保证样品消解完全,在消解过程中有机物被酸氧化分解会产生大量的气体,会使消解罐中的压力瞬时增大,易引起反应失控,产生不安全因素。据文献^[13-14]报道,密闭罐微波消解有机样品量一般不超过 0.5 g,既能保证样品完全消解,又可满足分析结果准确的要求。而微波消解罐体积一般为 50~100 mL,但煤样不同于现代生物类有机样品,主要由碳、氢两种元素组成,含有氧、氮、硫等杂环类有机物,含水量低,在消解过程中极易生成氮、硫氧化物气体,产生较高的压力。本实验消解罐体积为 15 mL,为了保证安全,本方法选择样品量为 0.05 g。在实验过程中,打开钢套时,会有大量黄烟从反应罐口逸出。

2.2 样品消解试剂和消解条件

煤的化学成分较为复杂,包含大量有机组分和无机矿物。选用硝酸、过氧化氢、氢氟酸等无机酸对样品进行消解。实验发现,单独采用 2 mL 硝酸或 1 mL 硝酸与 1 mL 过氧化氢混合酸,均消解不完全,消解罐底残留有黑色残渣或白色不溶物;加入少量氢氟酸后,样品完全消解且无残留。实验选用硝酸、氢氟酸混合酸作为消解试剂。高浓度无机酸(如硝酸)易导致试液物理性质的变化,加酸量过少则消解不完全;加酸量过多,硝酸分解易产生大量氯化物气体,引起消解罐变形。实验中采用 1 mL 硝酸与 1 mL 氢氟酸混合酸作为样品的消解酸。

2.3 测定干扰因素

ICP-MS 的干扰因素包含质谱干扰、物理干扰和记忆效应^[15]。质谱干扰主要是同量异位素质谱重叠以及在锥口处形成的氧化物(MO⁺)、氢氧化物

(MOH⁺)、双电荷离子(M²⁺)和多原子离子的干扰,所以测定元素应尽可能选择干扰少、且丰度较高的质量数。一方面通过改变 RF 功率及雾化气流量,降低氧化物产率;另一方面,对氧化物干扰大的同位素,如:¹⁴¹Pr¹⁶O 对¹⁵⁷Gd 的干扰,通过测定氧化物产率计算校正系数加以校正。¹⁵⁷Gd 的校正公式如式(1)所示。

$$c_{\text{Gd}} = \frac{I_{157\text{Gd,unk}} - \left(\frac{^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}}{^{141}\text{Pr}}\right) I_{141\text{Pr,unk}}}{I_{157\text{Gd,std}}} \times c_{\text{Gd,std}} \quad (1)$$

式中: c 为浓度, I_n 为 n 质量数的原子离子计数(强度), $^x\text{MO}/^y\text{M}$ 即为氧化物产率,unk 为待测的未知溶液,std 为标准溶液。

通过在线加入内标可以降低由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起的物理干扰,同时也可改善基体效应;同量异位素¹⁷⁴Hf 对¹⁷⁴Yb 的干扰,则由仪器工作软件根据相关同位素丰度比自动给予扣除。通过延长冲洗时间、用 HNO₃ (5%) 冲洗等方法^[15]可消除由于连续分析高浓度的标准或样品引起的记忆效应。

2.4 元素检出限

以测定空白溶液 11 次的标准偏差的 3 倍计数所对应的浓度作为方法检出限,各元素的方法检出限在 0.001~0.016 μg/g,各元素具体检出限见表 2。

表 2 ICP-MS 分析同位素和方法检出限

Table 2 Isotope mass number and detection limits of the method

元素	检出限/ (μg·g ⁻¹)	元素	检出限/ (μg·g ⁻¹)	元素	检出限/ (μg·g ⁻¹)
⁴⁵ Sc	0.016	¹⁴⁷ Sm	0.001	¹⁶⁶ Er	0.001
⁸⁹ Y	0.002	¹⁵³ Eu	0.001	¹⁶⁹ Tm	0.001
¹³⁹ La	0.003	¹⁵⁷ Gd	0.002	¹⁷² Yb	0.001
¹⁴⁰ Ce	0.004	¹⁵⁹ Tb	0.001	¹⁷⁵ Lu	0.001
¹⁴¹ Pr	0.001	¹⁶³ Dy	0.001		
¹⁴⁶ Nd	0.003	¹⁶⁵ Ho	0.001		

2.5 煤样中稀土元素的测定

平行称取 11 份煤样品,根据优化以后的前处理方法进行样品消解,采用 ICP-MS 法测定稀土元素,以考察分析方法精密度,结果见表 3。

2.6 方法准确度验证

使用美国国家标准与技术研究院提供的煤标准物质(Bituminous Coal)NIST SRD 1632d 作为标准样品,进行分析方法准确度验证,具体数据如表 4。表 3、表 4 分析结果表明,相对标准偏差(RSD, $n=11$)都小于 5%,对比 1632d 煤标准物质推荐值,所测结果都在推荐值误差范围内,可见样品前处理及

测定方法是准确、可靠的。

表3 煤样中稀土元素测定结果和精密度

Table 3 Analytical results and precision of coal

(n=11)		
元素	平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
⁴⁵ Sc	3.79	2.2
⁸⁹ Y	6.44	1.6
¹³⁹ La	8.46	2.3
¹⁴⁰ Ce	17.08	1.4
¹⁴¹ Pr	1.92	1.8
¹⁴⁶ Nd	7.73	1.9
¹⁴⁷ Sm	1.52	3.0
¹⁵³ Eu	0.34	1.3
¹⁵⁷ Gd	1.54	0.36
¹⁵⁹ Tb	0.22	2.4
¹⁶³ Dy	1.21	1.7
¹⁶⁵ Ho	0.23	2.0
¹⁶⁶ Er	0.69	1.1
¹⁶⁹ Tm	0.094	2.2
¹⁷² Yb	0.61	2.7
¹⁷⁵ Lu	0.084	0.75

表4 煤标准样品中稀土元素测定结果和精密度

Table 4 Analytical results and precision of coal

(n=6)			
元素	测定平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	推荐值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %
⁴⁵ Sc	2.92	2.89 ± 0.03	1.3
⁸⁹ Y	5.13	-	1.3
¹³⁹ La	5.73	(6)	1.1
¹⁴⁰ Ce	11.82	11.7 ± 0.4	1.6
¹⁴¹ Pr	1.37	-	0.97
¹⁴⁶ Nd	5.43	-	1.5
¹⁴⁷ Sm	0.99	(1)	1.3
¹⁵³ Eu	0.22	0.217 ± 0.006	2.5
¹⁵⁷ Gd	1.05	-	2.4
¹⁵⁹ Tb	0.15	-	1.0
¹⁶³ Dy	0.89	(0.9)	1.1
¹⁶⁵ Ho	0.17	-	1.4
¹⁶⁶ Er	0.53	-	2.1
¹⁶⁹ Tm	0.072	-	3.0
¹⁷² Yb	0.49	-	2.0
¹⁷⁵ Lu	0.10	-	3.8

3 结论

采用硝酸-氢氟酸混合酸消解煤样,建立了高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤中16种稀土元素的方法,无论普通煤样还是NIST煤标样,分析结果精密度都在5%以内,NIST SRD1632d煤标样各元素实测结果与推荐值一致,表明建立的高压密闭消解前处理方法消解样品完全,防腐高压消解罐安全可靠,在消解过程中无污染和损失,是一种准确可

靠的方法。采用电感耦合等离子体质谱法测定煤中稀土元素,以铈和铈为内标元素,可消除物理干扰和基体效应的影响。方法操作简单、检出限低、准确度与精密度高,同时高压消解罐可以大批量溶样,为煤中稀土元素分析测定提供了新的参考方法。

参考文献

- [1]王运泉,任德贻,雷加锦.煤中微量元素分布特征初步研究[J].地质科学(*Chinese Journal of Geology*),1997,32(1):65-73.
- [2]沈明联,杨瑞东.煤中稀土元素研究综述[J].中国煤炭地质(*Coal Geology of China*)2016,28(9):18-21.
- [3]李洪英,赫英,杨磊,等.鄂尔多斯盆地东南缘煤中沥青微量元素和稀土元素特征[J].新疆石油地质(*Xinjiang Petroleum Geology*),2008,29(2):159-162.
- [4]吴艳艳,秦勇,易同生.贵州凯里梁山组高硫煤中稀土元素的富集及其地质成因[J].地质学报(*Acta Geologica Sinica*),2010,84(2):28-287.
- [5]秦国红,邓丽君,刘亢,等.鄂尔多斯盆地西缘煤中稀土元素特征[J].煤田地质与勘探(*Coal Geology & Exploration*),2016,44(6):8-14.
- [6]李春辉,宋党育,宋播艺,等.豫西裴沟矿二叠系构造煤中稀土元素分布与赋存特征[J].地球化学(*Geochimica*),2017,46(4):345-357.
- [7]国家质量监督检验检疫总局.煤中铜、钴、镍、锌的测定方法:GBT 19225—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [8]国家标准化管理委员会.煤中铬、镉、铅的测定方法:GB 16658—2007[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [9]李跃平,吴豫强.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定粉煤灰综合利用产品中的 B_2O_3 [J].中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2013,3(增刊1):60-61.
- [10]张更宇,施云芬,董湘军,等.电热消解-电感耦合等离子体质谱法测定准东煤中15种元素[J].冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2017,37(6):26-32.
- [11]王琿,宋蕾,姚强,等.ICP-OES/ICP-MS测定煤中多种元素的微波消解方法研究[J].光谱学与光谱分析(*Spectroscopy and Spectral Analysis*),2012,32(6):1662-1665.
- [12]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(*Coal Quality Technology*),2017(2):18-21.
- [13]徐玉宏.微波技术在样品处理中的应用[J].化学分析计量(*Chemical Analysis and Meterage*),2006,15(1):68-71.
- [14]张丽华,肖国平,宋游,等.微波技术在生物样品预处理中的应用[J].现代科学仪器(*Modern Scientific Instruments*),2004(5):37-40.
- [15]刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2005:113-122.