

硝酸-氢氟酸体系微波消解-电感耦合等离子质谱法 测定土壤和沉积物中的稀土元素

刘璐^{1,2}, 孟建卫^{1,2}, 刘爱琴^{1,2}, 张宁^{1,2*}, 葛敏^{1,2}, 李龙飞¹, 邹佳洁¹

(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:稀土元素作为国家战略性矿产资源,是中国土壤背景点位普查项目之一,因此建立快速准确测定土壤及沉积物中稀土元素的分析方法十分重要。提出了硝酸-氢氟酸体系微波消解-电感耦合等离子质谱法测定土壤和沉积物中的稀土元素。实验确定当0.1000 g试样加入3 mL硝酸和2 mL氢氟酸,微波消解仪按程序升温方式(5 min升温至120℃,保持5 min;5 min升温至150℃,保持5 min;5 min升温至190℃,保持30 min)可完全消解样品。用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)以Ge、Rh、Re为混合内标,He碰撞模式进行测定。16种稀土元素标准曲线的相关系数均大于0.9997,检出限为0.004 μg/g~0.04 μg/g。按照实验方法对国家标准物质中的稀土元素进行了测定,测定值与标准值在允许误差范围之内,相对标准偏差($RSD, n=5$)为0.62%~4.41%,对数差($\Delta\lg C$)均小于0.06,结果说明本方法准确可靠。

关键词:微波消解;电感耦合等离子质谱法;稀土元素;土壤;沉积物

中图分类号:O657.63

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2025)06-0119-07

稀土元素作为地球化学示踪剂,可以揭示岩石矿物成因的地球化学条件以及物质来源等重要信息。目前稀土元素样品的前处理一般采用酸溶和碱熔两种方式,碱法消解虽然可以有效分解较复杂样品,但溶液的盐度较大,电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定时,易产生基体干扰和雾化器的堵塞。过柱除去碱盐是降低盐分的常用手段,但时间长会降低前处理效率^[1,2]。地质样品分析中常采用

混酸敞口消解^[3~5]和封闭压力消解^[6]。三酸或四酸敞口消解虽然操作简单,但镧、铈等部分稀土元素分解不完全^[7],测定结果偏低;龚仓等^[8]采用五酸敞口消解虽可以完全分解镧、铈等元素,但操作步骤过于繁琐。封闭酸溶可以充分分解难溶元素,降低易挥发元素在溶样过程中的损失,但溶样时间长,不适合大批量样品分析^[9],且封闭溶样罐易腐蚀变形,存在安全隐患。微波消解法相较于前两种

收稿日期:2023-02-21

基金项目:河北省自然科学基金项目(E2021201023);河北省地矿局科研项目(454-0601-YBN-DONH;13000023P0069B410123C)

作者简介:刘璐(1993-),女,河北保定人,工程师,主要从事岩石矿物及水质分析,E-mail:luliubd@163.com

*通信作者:张宁,高级工程师,E-mail:nzhangstar@163.com

DOI:10.3724/S1004-0277.202506012

方法,由于具有试剂用量少、样品消解充分、单批消解时间短的优点,近些年来也被用于地质样品的消解处理^[10~13]。

ICP-MS 由于灵敏度高、宽线性范围、可多元素同时测定的优点已广泛应用于分析领域^[12~16],而高基体进样系统(HMI)的使用进一步延展了 ICP-MS 在长期大量复杂基体(如土壤)分析领域的能力,惰性进样系统的配备为溶样方式打开了空间。本文采用简单的硝酸-氢氟酸两酸体系微波消解样品,在优化实验条件的基础上,以 Ge、Rh、Re 为混合内标,采用 He 碰撞模式消除多原子离子对待测元素的干扰,ICP-MS 测定了土壤和沉积物中的 16 种稀土元素,并用国家标准物质验证了方法的准确度和精密度。

1 实验部分

1.1 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用优级纯及以上试剂,且用水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。优先使用有证标准溶液。Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 标准储备液(国家计量研究院):100 μg/mL;以逐级稀释法配制与测试样品酸度一致的系列 ICP-MS 标准溶液(0, 20 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL, 500 ng/mL)。土壤成分分析标准物质(GSS17)和水系沉积物成分分析标准物质(GSD11)均由中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所研制。盐酸、硝酸、氢氟酸、磷酸、高氯酸、过氧化钠(天津科密欧化学有限公司),氩气(纯度为 99.99%)。

1.2 仪器

1.2.1 仪器

Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技有限公司),带旋盖的聚四氟乙烯坩埚(10 mL,自制),微波消解仪(美国高通公司)。

1.2.2 仪器工作条件

电感耦合等离子体质谱仪:射频功率 1.55 kW,雾化气流量 1.05 L/min,辅助气流速 1.00 L/min,

冷却气流速 15.0 L/min,碰撞气流量 3.5 mL/min;样品提升速度 0.3 r/s,测量方式为跳峰,积分时间为 0.1 s~0.3 s;采样深度 8.0 mm;采样锥为铂锥;耐氢氟酸进样系统。微波消解仪工作参数见表 1。

表 1 微波消解仪工作参数

Table 1 Parameters of microwave digestion instrument			
Stage	Heating up	Target	Soaking
	time/min	temperature/℃	time/min
1	5	120	5
2	5	150	5
3	5	190	30

1.3 试验方法

称取试样 0.1000 g 于微波消解罐中,加 3 mL 硝酸,2 mL 氢氟酸,微波消解仪按表 1 升温程序进行消化,冷却后取出消解管,加 0.5 mL 高氯酸于电热板上至白烟冒尽,加 1 mL 硝酸溶解盐分,转移至 50 mL 塑料比色管中用水定容,摇匀,稀释 5 倍待测。同时做样品空白。

2 结果与讨论

2.1 分析同位素

用仪器自带调谐液对仪器参数进行条件优化消除双电荷及氧化物干扰,采用校正方程消除同质异位素干扰,选择待测元素丰度较高、干扰较少的同位素作为分析元素,具体见表 2。

表 2 同位素选择

Table 2 Isotope selection			
Elements	Mass number	Elements	Mass number
Sc	45	Gd	157
Y	89	Tb	159
La	139	Dy	163
Ce	140	Ho	165
Pr	141	Er	166
Nd	146	Tm	169
Sm	147	Yb	172
Eu	153	Lu	175

2.2 分析模式

ICP-MS 测定稀土元素时多原子离子干扰尤为严重, 其主要的多原子干扰在于轻稀土元素 (LREE) 与 O 或 H 形成的多原子离子 LREEO⁺ 或 LREEOH⁺ 对重稀土元素的干扰, 以及 Ba 形成的多原子离子对轻稀土元素的干扰, 特别是对 Eu 元素产生的质谱重叠。

碰撞/反应池技术是近年来消除多原子离子干扰的较有效方式, 氦碰撞模式在分子离子干扰被降低的同时, 待测元素的灵敏度会有所损失, 若池内氦气流速过低, 则干扰不能被彻底消除; 而若池内氦气流速过高, 虽然干扰可大大消除, 但待测元素的灵敏度亦会降低较多, 使检出限满足不了分析要求。实验考察了在氦气流速为 3 mL/min~5 mL/min 时, 试剂空白与各元素标准溶液所产生的信号响应。结果表明氦气流速为 3.5 mL/min 时, 大部分元素信背比皆较好, 因此, 将此流速作为最佳条件。

2.3 消解方式选择

试验考察密闭和微波两种不同消解方式各元素的消解情况。称取若干份 0.1 g 标准物质 GSS17, 分别采用下述两种方式消解。一是低压密闭消解: 试样置于聚四氟乙烯坩埚中 (10 mL, 自制), 加 1 mL 硝酸, 1 mL 盐酸, 2 mL 氢氟酸, 拧紧盖子, 于电热板上 160 ℃ 消解 2 h; 二是微波消解: 同 1.3 试验方法。其他按实验方法进行处理和测定, 结果见表 3, 由表看出, 稀土元素在微波消解下的测定值高于低压密闭消解, 与标准值一致。这是由于在电热板上消解, 聚四氟乙烯坩埚内压力不大, 样品消解不充分导致测定结果偏低。

2.4 氢氟酸用量

硝酸在实验中主要起到氧化和溶解待测元素的作用, 是消解体系中的基础酸。硝酸加入量在 3 mL~5 mL 范围内对检测结果的影响较小。由于地质样品中硅含量较高, 且与硼等元素稳定结合, 氢氟酸用量对样品分解影响较大。对微波消解的氢氟酸试剂用量进行研究, 考察了氢氟酸用量对部分元素测定结果的影响。分别称取若干份 0.1000 g

标准物质 GSD11, 按照试验方法溶解样品, 氢氟酸用量分别为 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL, 其他按实验方法进行测定, 结果见表 4。从表中可以看出, 在微波消解中氢氟酸用量太低样品消解不完全, 且溶液浑浊, 用量为 1.0 mL~2.0 mL 时, 各元素的测定数据趋于稳定, 因此, 微波消解选择 2.0 mL。

表 3 不同消解方式测定结果
Table 3 Determination results of different digestion methods

Elements	Standard value/ (μg/g)	Determination values/(μg/g)	
		Low-pressure closed digestion	Microwave digestion
Sc	5.1	3.6	4.9
Y	12.7	11.1	12.2
La	14.0	11.3	15.2
Ce	25	12	27
Pr	3.2	2.4	3.1
Nd	12.4	9.2	12.2
Sm	2.4	2.0	2.5
Eu	0.66	0.55	0.68
Gd	2.2	1.8	2.4
Tb	0.37	0.29	0.36
Dy	2.3	1.8	2.2
Ho	0.46	0.38	0.45
Er	1.3	1.2	1.4
Tm	0.23	0.18	0.20
Yb	1.5	1.3	1.4
Lu	0.24	0.18	0.20

2.5 校准曲线和检出限

在仪器最佳实验条件下, 分取 0~500 ng/mL 系列标准溶液建立待分析元素标准曲线, 空白溶液连续测定 10 次, 以 3 倍空白标准偏差计算方法检出限。从表 5 可知, 所有待分析元素的谱峰信号强度与对应元素浓度呈良好线性关系, 相关系数 $r>0.9997$, 检出限为 0.004 μg/g~0.04 μg/g。

表 4 氢氟酸用量的影响($n=2$)/(μg/g)

Table 4 Influence of hydrofluoric acid dosage ($n=2$)/(μg/g)				
Elements	Standard value	Amount of HF/mL		
		1.0	1.5	2.0
Sc	7.4	7.2	7.2	7.2
Y	43	43	43	43
La	30	31	31	31
Ce	58	57	57	57
Pr	7.4	7.0	7.0	6.9
Nd	27	25	25	25
Sm	6.2	6.2	6.1	6.1
Eu	0.60	0.60	0.60	0.61
Gd	5.9	6.2	6.2	6.3
Tb	1.13	1.13	1.13	1.14
Dy	7.2	7.5	7.4	7.5
Ho	1.4	1.4	1.4	1.5
Er	4.6	4.6	4.6	4.7
Tm	0.74	0.74	0.74	0.74
Yb	5.1	5.2	5.2	5.3
Lu	0.78	0.77	0.78	0.76

2.6 精密度和准确度

按照实验方法对国家标准物质 GSS17、GSD11 中的稀土元素进行 5 次平行测定,并将结果与标准值比对。由表 6 可知,16 种稀土元素的测定值与标

准值在允许误差范围内,相对标准偏差($RSD,n=5$)为 0.62%~4.41%,对数差($\Delta\lg C$)均小于 0.06,表明该方法结果稳定、准确可靠。

表 5 检出限/(μg/g)

Table 5 Detection limits of the method/(μg/g)					
Elements	Internal standard		Correlation coefficient	Detection limits	
	elements	Linear equation			
Sc	Ge	$y=15.4735x+1.0563\times10^{-4}$	0.9999	0.040	
Y	Ge	$y=87.2653x+1.5837\times10^{-4}$	0.9997	0.035	
La	Rh	$y=10.7791x+5.6012\times10^{-6}$	0.9999	0.007	
Ce	Rh	$y=11.7503x+1.4182\times10^{-5}$	1.0000	0.070	
Pr	Rh	$y=12.5405x+2.3590\times10^{-6}$	0.9999	0.009	
Nd	Re	$y=4.3473x+3.9247\times10^{-6}$	0.9999	0.015	
Sm	Re	$y=3.5804x+5.5771\times10^{-7}$	1.0000	0.010	
Eu	Re	$y=13.8281x$	1.0000	0.007	
Gd	Re	$y=5.1368x$	1.0000	0.012	
Tb	Re	$y=29.9794x+7.8424\times10^{-6}$	1.0000	0.006	
Dy	Re	$y=7.3450x+1.1171\times10^{-6}$	1.0000	0.006	
Ho	Re	$y=29.4976x$	1.0000	0.006	
Er	Re	$y=10.0394x+5.6206\times10^{-7}$	1.0000	0.009	
Tm	Re	$y=31.0306x+2.2429\times10^{-6}$	1.0000	0.007	
Yb	Re	$y=7.1396x+1.1258\times10^{-6}$	1.0000	0.008	
Lu	Re	$y=22.9828x+8.9579\times10^{-6}$	1.0000	0.004	

表 6 方法精密度及准确度($n=5$)/(μg/g)

Table 6 Detection accuracy and precision of the method($n=5$)/(μg/g)								
Elements	GSS17				GSD11			
	Standard value	Determination values	RSD/%	$\Delta\lg C$	Standard value	Determination values	RSD/%	$\Delta\lg C$
Sc	5.1±0.5	4.9	2.04	0.017	7.4±0.4	7.2	0.62	0.013
Y	12.7±0.8	12.2	0.93	0.016	43±5	43	0.83	0.004
La	14.0±0.3	15.2	3.74	0.036	30±2	31	1.73	0.016
Ce	25±2	27	2.32	0.029	58±4	57	1.40	0.005
Pr	3.2±0.2	3.1	2.82	0.008	7.4±0.5	6.9	1.83	0.029
Nd	12.4±0.4	12.2	4.41	0.008	27±2	25	2.16	0.027
Sm	2.4±0.1	2.5	3.42	0.024	6.2±0.3	6.1	1.41	0.006
Eu	0.66±0.05	0.68	1.23	0.014	0.60±0.06	0.61	4.02	0.007
Gd	2.2±0.1	2.4	2.67	0.033	5.9±0.4	6.3	1.21	0.028
Tb	0.37±0.03	0.36	2.78	0.012	1.13±0.09	1.14	1.47	0.002
Dy	2.3±0.2	2.2	1.24	0.022	7.2±0.6	7.5	0.63	0.016
Ho	0.46±0.04	0.45	1.57	0.010	1.4±0.2	1.5	2.28	0.027
Er	1.3±0.1	1.4	2.17	0.033	4.6±0.5	4.7	1.43	0.012
Tm	0.23±0.02	0.20	2.68	0.052	0.74±0.09	0.74	1.13	0.001
Yb	1.5±0.1	1.4	2.41	0.031	5.1±0.6	5.3	0.83	0.014
Lu	0.24±0.02	0.20	2.68	0.008	0.78±0.06	0.76	1.49	0.009

3 结论

采用硝酸-氢氟酸两酸体系微波消解土壤和沉积物样品,利用带惰性进样系统的 ICP-MS,以 Ge、Rh、Re 为混合内标校正,采用 He 碰撞模式消除多原子离子对待测元素的干扰,测定土壤和沉积物中的 16 种稀土元素。本方法有效节约了反应时间和酸的用量,提升了前处理效率,降低成本,标准曲线线性较好,方法检出限、精密度等指标均满足分析要求,可应用于不同种类的土壤和沉积物样品中稀土元素的测定。

参考文献:

- [1] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,李艳华,袁海燕,王军梅. 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, Li Y H, Yuan H Y, Wang J M. Determination of rare earth elements in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. Metallurgical Analysis,2016,36(7): 39-45.
- [2] 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 element, Th and U in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016, 6(4): 20-25.
- [3] 胡艳巧,程文翠,支云川,王艳博,赵良成,魏利,李梓瑶,张佳林. 四酸溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中多种元素[J]. 分析试验室,2016,35(11): 1312-1316.
Hu Y Q, Cheng W C, Zhi Y C, Wang Y B, Zhao L C, Wei L, Li Z Y, Zhang J L. Simultaneous determination of 11 elements in chromites by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with HCl-HNO₃-HF-HClO₄ digestion method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2016,35(11): 1312-1316.
- [4] 曾江萍,王家松,朱悦,张楠,王娜,吴良英,魏双. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中 15 种稀土元素[J]. 岩矿测试,2022,41(5): 789-797.
Zeng J P, Wang J S, Zhu Y, Zhang N, Wang N, Wu L Y, Wei S. Determination of 15 rare earth elements in uranium ore by open acid dissolution-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2022,41(5): 789-797.
- [5] 章新泉,易永,姜玉梅,苏亚勤,童迎东,刘永林,李翔. 电感耦合等离子体质谱测定地质样品中多种元素[J]. 分析试验室,2005,24(8): 58-61.
Zhang X Q, Yi Y, Jiang Y M, Su Y Q, Tong Y D, Liu Y L, Li X. Determination of multielements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24(8): 58-61.
- [6] 马生凤,朱云,孙红宾,王蕾,许俊玉,温宏利. 封闭溶样-电感耦合等离子体质谱法测定硫化铅矿石中 40 种微量元素[J]. 矿物岩石地球化学通报,2016,35(3): 527-533.
Ma S F, Zhu Y, Sun H B, Wang L, Xu J Y, Wen H L. Determination of 40 elements in lead sulfide ores by inductively coupled plasma mass spectrometry with pressurized acid digestion of samples[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2016,35(3): 527-533.
- [7] 吴石头,王亚平,孙德忠,温宏利,许春雪,王伟. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中 15 种稀土元素-四种前处理法的比较[J]. 岩矿测试,2014,33(1): 12-19.
Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, Wen H L, Xu C X, Wang W. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods[J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(1): 12-19.

- [8] 龚仓,丁洋,陆海川,卜道露,王立华,熊韬,张志翔. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等 28 种金属元素[J]. 岩矿测试,2021,40(3):340-348.
- Gong C, Ding Y, Lu H C, Bu D L, Wang L H, Xiong T, Zhang Z X. Simultaneous determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS with five-acid dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 340-348.
- [9] 杨小丽,李小丹,邹棣华. 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. Influence of sample dissolution method on determination of rare earth elements in bauxite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 56-62.
- [10] 李晓云,王羽,金婵,张林娟,王建强. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 8 种金属元素[J]. 岩矿测试,2022,41(3):374-383.
- Li X Y, Wang Y, Jin C, Zhang L J, Wang J Q. Determination of 8 metal elements in soil by high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3):374-383.
- [11] 杨叶琴,赵昌平,赵杰. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 8 种重金属元素的含量[J]. 理化检验-化学分册,2019,55(1):63-67.
- Yang Y Q, Zhao C P, Zhao J. Determination of eight heavy metal elements in soil by microwave digestion inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(1): 63-67.
- [12] 王佳翰,李正鹤,黄金松,杨峰,杨秀玖. 微波消解-ICP-MS 同时测定海洋沉积物中 50 种元素[J]. 海洋环境科学,2021,40(4):611-618,624.
- Wang J H, Li Z S, Huang J S, Yang F, Yang X J. Simultaneous determination of 50 elements in marine sediments by microwave digestion ICP-MS[J]. Marine Environmental Science, 2021, 40(4): 611-618, 624.
- [13] 张敏会,王露,徐瑞,王建国. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定大气 PM_{2.5} 中金属元素[J]. 分析试验室,2017,36(7):841-844.
- Zhang M H, Wang L, Xu R, Wang J M. Determination of metalelements in PM_{2.5} by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(7): 841-844.
- [14] 王斌,郑少锋,李伟才,钟康华,甘久林,杨中民,宋武元. 高基体样品进样系统-电感耦合等离子体质谱法测定进口铜精矿中稀土元素的含量[J]. 光谱学与光谱分析,2022,42(6):1822-1826.
- Wang B, Zheng S F, Li W C, Zhong K H, Gan J L, Yang Z M, Song W Y. Determination of rare earth elements in imported copper concentrate by inductively coupled plasma mass spectrometry with high matrix injection system[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(6): 1822-1826.
- [15] 杨红霞,李冰,马新荣. 电感耦合等离子体质谱法测定血液和精液中的硼[J]. 分析试验室,2005, 24(10):80-83.
- Yang H X, Li B, Ma X R. Determination of boron in blood and sperm by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24(10): 80-83.
- [16] 古行乾,施意华,邱丽,唐碧玉,秦海青,杨坤. 电感耦合等离子体质谱法测定纳米硅粉中 20 种杂质元素[J]. 冶金分析,2017,37(12):15-21.
- Gu X Q, Shi Y H, Qiu L, Tang B Y, Qin H Q, Yang K. Determination of twenty impurity elements in nanometer silica fume by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(12): 15-21.

Determination of Rare Earth Elements in Soil and Sediments by Microwave Digestion-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with HNO_3 -HF

LIU Lu^{1,2}, MENG Jian-wei^{1,2}, LIU Ai-qin^{1,2}, ZHANG Ning^{1,2*}, GE Min^{1,2}, LI Long-fei¹, ZOU Jia-jie¹

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

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

Abstract: As strategic national mineral resources, rare earth elements are prioritized in the national soil background survey program. Consequently, the development of analytical methods enabling rapid and accurate determination of rare earth elements in soils and sediments is of critical importance. A method for the determination of rare earth elements in soil and sediments by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry with HNO_3 -HF was proposed. The samples were completed decomposed by a mixture acid of 3 mL HNO_3 - 2 mL HF in microwave digestion tubes for 0.1000 g of sample. The microwave digestion instrument is programmed to rise temperature (5 min to 120 °C, keep for 5 min; 5 min to 150 °C, keep for 5 min; 5 min to 190 °C, keep for 30 min). The optimization experiment results showed that the best amount of hydrofluoric acid was 2 mL. The removal of HF was required, with Ge, Rh, Re as the mixed internal standard elements, using He collision mode to eliminate the interference of polyatomic ions, the sample solution was directly determined by inductively coupled plasma mass spectrometry which was equipped with HF-resistant injection system. The correlation coefficients of the calibration curves for all 16 rare earth elements were greater than 0.999 7, with detection limits ranging from 0.004 $\mu\text{g/g}$ to 0.04 $\mu\text{g/g}$. The rare earth elements in the certified reference materials were analyzed in accordance with the established experimental methodology. The measured values fell within the acceptable error range of the certified values, with relative standard deviations (RSD, $n=5$) ranging from 0.62% to 4.41%. The logarithmic concentration difference ($\Delta\lg C$) remained consistently below 0.06, confirming the accuracy and reliability of the analytical method.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth elements; soil; sediment