

文章编号: 0254-5357(2009)02-0091-06

电感耦合等离子体质谱法测定井间示踪剂中稀土元素

曹 煊^{1,2,3}, 李景喜³, 俞晶晶³, 于振花^{3,4}, 陈维余⁵, 杨黄浩³, 王小如^{1,3*}

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266071;
3. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 4. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266001;
5. 中海油能源发展股份有限公司, 天津 300452)

摘要: 以甲醇为稀释剂, 用电感耦合等离子体质谱法快速测定稀土示踪剂中 17 个稀土元素。研究表明, 在优化的稀释剂甲醇浓度为 2% (体积分数)、pH < 2.47 的条件下测定稀土元素, 方法精密度 (RSD) 为 1.23% ~ 2.83%, 日间 6 次测定的精密度为 2.25% ~ 4.76%, 各稀土元素线性关系良好, 检出限为 2.0 ~ 9.0 ng/L; 17 个稀土元素的加标回收率为 85% ~ 108%, 满足痕量元素分析要求。

关键词: 稀土元素; 井间示踪剂; 电感耦合等离子体质谱; 痕量元素分析

中图分类号: O657.23; O614.32; O614.33; O614.34 **文献标识码:** A

Determination of Rare Earth Elements in Inter-well Tracers by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

CAO Xuan^{1,2,3}, LI Jing-xi³, YU Jing-jing³, YU Zhen-hua^{3,4}, CHEN Wei-yu⁵,
YANG Huang-hao³, WANG Xiao-ru^{1,3*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;
2. Institute of Oceanographic Instrumentation, Shandong Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
3. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China;
4. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266001, China;
5. China National Offshore Oil Corporation, Tianjin 300452, China)

Abstract: A method for rapid determination of 17 rare earth elements in inter-well tracers was established with methanol as dilution reagent. The diluting solution was optimized as containing 2% methanol and pH < 2.47. Under this optimized condition, the detection precision was 1.23% ~ 2.83% RSD and the inter-day precision in six days was 2.25% ~ 4.76% RSD. The linear relationship for all rare earth elements was perfect with detection limits of 2.0 ~ 9.0 ng/L. The spike recoveries for 17 rare earth elements were 85% ~ 108%, which satisfied with the demands for trace amount of rare earth element determination.

Key words: rare earth element; inter-well tracer; inductively coupled plasma-mass spectrometry; trace element determination

收稿日期: 2008-10-17; 修订日期: 2008-12-18

基金项目: 中海油集团公司项目——“海上油田井间示踪剂检测技术研究”项目资助 (C/KJF JDCJF003 ~ 2005)

作者简介: 曹煊 (1980-), 男, 山东青岛市人, 博士, 从事分析化学研究。E-mail: cxfpy@hotmail.com。

通讯作者: 王小如 (1949-), 辽宁大连市人, 女, 教授, 从事原子光谱、质谱及相关学科领域的研究。

E-mail: xrwang@yahoo.com。

自20世纪60年代中期以来,油田井间示踪技术在世界许多国家得到了长足的发展。随着技术的进步和油田开发形势需求的日益增加,井间示踪测试已逐步成为油田二次采油和三次采油过程中一种不可或缺的、重要的油藏工程手段。简单地讲,井间示踪技术是从油田注入井注入示踪剂,然后在周围生产井监测其产出情况,并绘出示踪剂产出曲线,用以获取油藏和油井的信息,此外,通过对示踪剂产出曲线的分析可以分析并判断地层参数的分布规律以及数值大小^[1-2]。井间示踪剂的发展经历了化学示踪剂、放射性同位素示踪剂、非放射性同位素示踪剂和微量物质示踪剂的发展过程^[3]。近年来,微量物质示踪剂井间示踪监测技术,尤其是利用地层水中含量极少的稀土元素络合物作为示踪剂的示踪检测技术在国内各油田矿场得到广泛应用。

采用井间稀土示踪技术的关键是准确测定样品中的稀土含量,尽管目前关于稀土元素测定方法的报道较多^[4-21],但将其应用到稀土元素示踪剂的测定尚存在一定困难,这是因为首先稀土元素示踪剂是以地下水为基体的样品,其基体成分复杂,这极大地限制了传统稀土元素分析方法如X射线荧光分析、电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP-AES)等的使用。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术尽管可以解决基体干扰问题,但由于此类样品中往往伴随含有一定量的油类物质,采用ICP-MS法直接测定样品时可能产生不均匀的碳效应,这对仪器性能及测定精度和准确性产生较大的影响^[22]。其次,进行示踪研究时样品量往往非常大,这就要求所建立的方法在保证测定的准确性和稳定性的同时应该尽可能地简便易行,以适应大量样品的测定。基于此,本文利用甲醇-硝酸混合液稀释结合内标法,用ICP-MS测定井间稀土示踪剂中17个稀土元素,方法简便,适用于实际工作中大批量样品的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Agilent 7500a型电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司),配有Babington高盐雾化器、石英双通道雾化室,帕尔贴(Peltier)半导体控温于 $(2.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,石英一体化炬管,2.5 mm中心通道,镍采样锥和镍截取锥。Milli-Q超纯水处理系统(美国Millipore公司)。涡流搅拌器(江苏海门

其林贝尔仪器制造有限公司)。

ICP-MS仪器的工作参数为仪器全自动调谐优化给出,满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标。具体参数为:功率1350 W,冷却气流量15 L/min,辅助气流量1.0 L/min,载气流量1.10 L/min,采样深度7.2 mm,数据采集次数为3次,分析模式为全定量,氧化物: $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 0.5\%$,双电荷: $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ < 2\%$,内标加入方式:在线内标加入,以 ^{187}Re 、 ^{115}In 、 ^{103}Rh 为内标元素。

17个待测稀土元素选择为: ^{45}Sc 、 ^{89}Y 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{147}Sm 、 ^{153}Eu 、 ^{157}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{163}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{172}Yb 、 ^{175}Lu 及 ^{205}Tl 。

1.2 主要试剂

稀土元素混合标准品(Agilent G8500-6955),含10 mg/L的 ^{45}Sc 、 ^{89}Y 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{147}Sm 、 ^{153}Eu 、 ^{157}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{163}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{172}Yb 、 ^{175}Lu 及 ^{205}Tl 。

调谐液为10 $\mu\text{g/L}$ 的 ^7Li 、 ^{89}Y 、 ^{140}Ce 和 ^{205}Tl (美国Agilent公司)。

内标液为1 mg/L的 ^{187}Re 、 ^{115}In 、 ^{103}Rh 。

所用溶液均由Milli-Q超纯水配制。硝酸、甲醇为优级纯(德国Merck公司),

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

用超纯水配制 $\varphi=2\%$ (体积分数,下同)的甲醇、 $\varphi=5\%$ 的 HNO_3 混合溶液于聚四氟乙烯(PTFE)瓶中,作为测定样品的稀释剂,用于平衡样品碳浓度。由于样品多为油-水混合液,故测定前将样品在常温下静置1 h,待油-水分层后,倾去表层油相,取其底部水相溶液3 mL于聚丙烯(PET)瓶中,以稀释剂稀释10倍即30 mL,供ICP-MS测定。

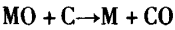
1.3.2 样品测定

选取一个稀土元素浓度较低的样本,以稀释剂稀释10倍作为本底试剂;或者直接以稀释剂作为本底试剂,测定本底中稀土元素的响应值(每次测定应有3次重复)。然后,在本底试剂中加入稀土元素混合标准,使加入的稀土元素浓度为1 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 、4 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$,测定其响应信号,绘制标准加入法工作曲线,再利用系统内置的标准加入法转换成外标法的工作软件转换工作曲线,用于样品测定。测定过程中以 ^{187}Re 、 ^{115}In 、 ^{103}Rh 为内标,校正仪器可能的漂移。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂的选择及条件优化

稀土示踪剂样品为不均匀的油-水混合液,这就导致不同样品间的碳浓度相差较大;当采用 ICP-MS 法测定样品时会出现“碳效应”影响。这种“碳效应”主要包括两方面:首先是“碳积累”效应,即由于样品中碳浓度较高使得等离子体不能充分地氧化样品中所有的碳,从而使碳颗粒累积在截取锥孔处堵塞锥孔,影响测定稳定性;其次是“碳增敏”效应,即碳对样品中的金属元素产生增敏效果^[22]。其原理如下:



其中 M 代表金属元素,基体中的碳在等离子体高温下能够还原出部分以氧化物形式(MO)存在的待测稀土元素。当样品基体中的碳含量差别较大时,这种效应会导致测定结果产生明显的偏差。为了消除基体碳效应的影响,本研究选用甲醇作为碳浓度稀释剂用于稀释、平衡不同样品中的碳浓度,并对稀释剂中影响测定结果的因素如甲醇浓度(碳浓度)、稀释剂酸度进行优化,从而找出最佳稀释条件。

2.1.1 甲醇浓度对测定稳定性的影响

稀释剂中碳浓度(甲醇浓度)的高低与测定稳定性密切相关^[22]。图1显示了甲醇浓度(体积分数)与稀土元素测定稳定性的关系。

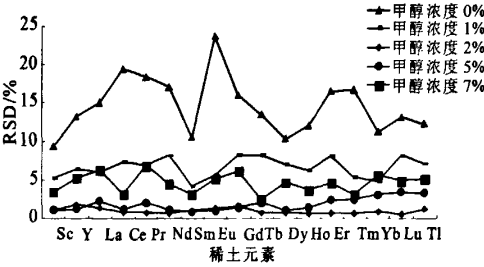


图1 甲醇稀释剂浓度对稀土元素测定稳定性的影响

Fig. 1 The effect of methanol concentration on determination stability of rare earth elements

由图1可知,当样品不稀释时(甲醇浓度为0%),其测定稳定性以连续7次测定的精密度(RSD)为9.36%~23.7%,明显低于甲醇稀释后样品测定的稳定性;采用甲醇作为样品稀释剂后,测定稳定性明显提升。对比4个甲醇浓度的测定稳定性发现,当甲醇浓度过高(7%)或过低(1%)时,其测定稳定性较甲

醇浓度适中(2%和5%)时差。这是因为甲醇浓度过低时无法起到平衡碳浓度的作用,样品中碳分布不均匀致使测定结果不稳定;而碳浓度过高时,碳的氧化消耗了大量的等离子体能量,致使待测稀土元素原子化不充分,同样造成测定不稳定。对于2%和5%的甲醇浓度,尽管其测定稳定性相当,但考虑到长时间测定时高有机含量会对仪器产生不利影响,故本研究采用2%的甲醇作为稀释剂。

2.1.2 酸度对回收率的影响

由于所采水样呈现弱碱性(pH为7.30~9.66),在此条件下采用 ICP-MS 法测定稀土元素时,部分稀土元素会以水合氢氧化物的形式沉淀下来,影响测定结果,故需对样品酸度进行优化。

由于缺少地下水中稀土元素的标准参考物质,无法通过直接测定选择最佳测定酸度,故本试验通过测定2%甲醇稀释剂条件下不同pH对2 μg/L稀土元素样品加标回收率的影响探讨最优酸碱度。由图2结果可知,当pH为5.29~9.23时,稀土元素的加标回收率为5.4%~74.5%,低于痕量元素分析中所要求的回收率(80%~120%),这说明在此pH条件下部分稀土元素产生沉淀。而当pH<2.47时,稀土元素的回收率为81.2%~109.2%,满足痕量元素分析要求,绝大多数稀土元素以离子状态稳定地存在于样品溶液中。为了简化实验步骤,本研究最终采用5%的HNO₃(pH<1.0)酸化样品。

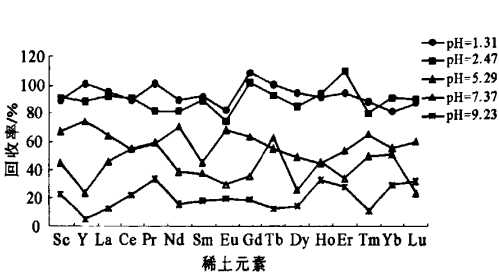


图2 稀释剂酸度对稀土元素回收率的影响

Fig. 2 Effects of acidity of eluent on recoveries of rare earth element spike recovery

2.2 共存离子干扰对方法精密度的影响

由于样品的基体为地下水,其中含有大量的K⁺、Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺等离子,这些共存离子可能会对测定方法的精密度存在产生较大的影响^[23]。为此,本工作按地壳丰度值配制了混合有K、Na、Ca、Mg、Fe、Ba、Mn、Al元素的模拟地下水溶液,并以2%

的甲醇稀释该模拟地下水至各元素浓度分别为1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、10.0 mg/L、0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.01 mg/L和0.01 mg/L。在上述混合液中加入10.0 μg/L 稀土元素混合标准溶液来考察共存离子的影响。表1列出了所配溶液的标准值和测定值以及平行进行6次含基体元素标液测定结果计算的相对标准偏差(RSD)。结果表明,本方法测定值与标准值相吻合,RSD < 5%,样品中基体元素的存在不干扰稀土元素的测定。

表1 共存离子对稀土元素测定干扰

Table 1 The interference of coexisting ions on rare earth element determination

| 稀土元素 | ρ _B /(μg·L ⁻¹) | | RSD/% (n=6) | 稀土元素 | ρ _B /(μg·L ⁻¹) | | RSD/% (n=6) |
|-------------------|---------------------------------------|-------|----------------|-------------------|---------------------------------------|-------|----------------|
| | 标准值 | 测定值 | | | 标准值 | 测定值 | |
| ⁴⁵ Sc | 10.0 | 9.83 | 4.40 | ¹⁵⁹ Tb | 10.0 | 9.91 | 1.45 |
| ⁸⁹ Y | 10.0 | 9.96 | 3.13 | ¹⁶³ Dy | 10.0 | 8.99 | 2.43 |
| ¹³⁹ La | 10.0 | 10.04 | 4.11 | ¹⁶⁵ Ho | 10.0 | 9.32 | 4.34 |
| ¹⁴⁰ Ce | 10.0 | 9.93 | 2.12 | ¹⁶⁶ Er | 10.0 | 10.71 | 3.69 |
| ¹⁴¹ Pr | 10.0 | 9.72 | 1.98 | ¹⁶⁹ Tm | 10.0 | 10.43 | 3.85 |
| ¹⁴⁶ Nd | 10.0 | 10.21 | 4.54 | ¹⁷² Yb | 10.0 | 10.29 | 3.33 |
| ¹⁴⁷ Sm | 10.0 | 10.14 | 4.82 | ¹⁷⁵ Lu | 10.0 | 9.82 | 1.23 |
| ¹⁵³ Eu | 10.0 | 9.19 | 2.56 | ²⁰⁵ Tl | 10.0 | 10.11 | 2.49 |
| ¹⁵⁷ Gd | 10.0 | 10.08 | 4.22 | | | | |

2.3 标准曲线和方法精密度

根据各元素的含量范围,测定浓度为0~200 μg/L的标准溶液系列,各元素的相关系数均大于0.999。ICP-MS具有极宽的线性动态范围(可高达9个数量级),能够保证样品分析在有效范围内。

采用本方法对某一实际样品中稀土元素平行测定7次,计算RSD考察精密度。由表2结果可知,当采用本方法测定稀土样品时,17个稀土元素的RSD为1.23%~2.83%,满足痕量元素分析的要求,显示了较高的精密度。由于考虑到样品在分析过程中可能存放比较长的时间,本研究同时考察了方法的日间精密度(见表2),即在连续6 d内每天测定样品一次,计算6次测定结果的RSD,以此作为该方法长期精密度的评判依据。由表2可知,日间精密度为2.25%~4.76%,显示了该方法具有良好的长期稳定性。

2.4 方法检出限和回收率

平行测定11次空白溶液,以3倍标准偏差对应的浓度值为其检出限(L_D),结果见表3。

由于缺少地下水稀土元素的标准参考物质,无

法通过对标准物质的测定探讨所建方法的准确性;因而在本研究中,通过对实际样品的标准加入回收试验考察方法的准确度。表3结果显示,实际样品中17个稀土元素的加标回收率为85%~108%,满足痕量分析回收率的要求(80%~120%),显示方法具有良好的准确性。

表2 稀土元素测定精密度及日间精密度

Table 2 Determination precision and inter-day precision of rare earth elements

| 稀土元素 | 测定精密度 RSD/% (n=6) | ρ _B /(μg·L ⁻¹) | | | | | | 日间精密度 RSD/% |
|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|----------------|
| | | 第1天 | 第2天 | 第3天 | 第4天 | 第5天 | 第6天 | |
| ⁴⁵ Sc | 2.12 | 2.94 | 2.91 | 2.86 | 3.11 | 2.98 | 2.88 | 3.08 |
| ⁸⁹ Y | 1.90 | 1.38 | 1.41 | 1.36 | 1.48 | 1.39 | 1.37 | 3.11 |
| ¹³⁹ La | 2.37 | 3.30 | 3.17 | 3.21 | 3.41 | 3.19 | 3.45 | 3.62 |
| ¹⁴⁰ Ce | 1.84 | 1.26 | 1.23 | 1.28 | 1.30 | 1.31 | 1.28 | 2.25 |
| ¹⁴¹ Pr | 2.83 | 2.31 | 2.36 | 2.41 | 2.16 | 2.34 | 2.33 | 3.65 |
| ¹⁴⁶ Nd | 1.71 | 0.65 | 0.66 | 0.67 | 0.62 | 0.66 | 0.63 | 2.99 |
| ¹⁴⁷ Sm | 2.04 | 0.89 | 0.93 | 0.91 | 0.88 | 0.84 | 0.87 | 3.54 |
| ¹⁵³ Eu | 2.37 | 1.22 | 1.19 | 1.28 | 1.30 | 1.24 | 1.23 | 3.24 |
| ¹⁵⁷ Gd | 1.61 | 2.42 | 2.39 | 2.45 | 2.30 | 2.38 | 2.48 | 2.61 |
| ¹⁵⁹ Tb | 1.78 | 0.91 | 0.87 | 0.93 | 0.91 | 0.86 | 0.88 | 3.06 |
| ¹⁶³ Dy | 1.77 | 0.87 | 0.80 | 0.91 | 0.84 | 0.85 | 0.81 | 4.76 |
| ¹⁶⁵ Ho | 2.71 | 1.21 | 1.11 | 1.20 | 1.23 | 1.22 | 1.24 | 3.92 |
| ¹⁶⁶ Er | 1.66 | 2.14 | 2.19 | 2.13 | 2.20 | 1.99 | 2.20 | 3.75 |
| ¹⁶⁹ Tm | 1.68 | 1.11 | 1.13 | 1.09 | 1.10 | 1.14 | 1.16 | 2.35 |
| ¹⁷² Yb | 1.91 | 0.82 | 0.83 | 0.85 | 0.83 | 0.88 | 0.87 | 2.86 |
| ¹⁷⁵ Lu | 1.62 | 1.33 | 1.35 | 1.33 | 1.29 | 1.32 | 1.40 | 2.75 |
| ²⁰⁵ Tl | 1.23 | 2.01 | 1.98 | 1.86 | 1.94 | 2.04 | 2.09 | 4.05 |

表3 检出限和加标回收率

Table 3 Detection limit and spike recovery of the method

| 稀土元素 | 检出限 L _D /(μg·L ⁻¹) | 加标回收试验 ρ _B /(μg·L ⁻¹) | | | 回收率 R/% |
|-------------------|--|---|------|------|------------|
| | | 本底值 | 加入量 | 测定值 | |
| ⁴⁵ Sc | 0.009 | 2.94 | 1.00 | 4.00 | 102 |
| ⁸⁹ Y | 0.007 | 1.38 | 1.00 | 2.09 | 88 |
| ¹³⁹ La | 0.003 | 3.30 | 1.00 | 4.01 | 93 |
| ¹⁴⁰ Ce | 0.004 | 1.26 | 1.00 | 2.39 | 106 |
| ¹⁴¹ Pr | 0.002 | 2.31 | 1.00 | 3.44 | 104 |
| ¹⁴⁶ Nd | 0.004 | 0.65 | 1.00 | 1.42 | 86 |
| ¹⁴⁷ Sm | 0.003 | 0.89 | 1.00 | 1.97 | 104 |
| ¹⁵³ Eu | 0.003 | 1.22 | 1.00 | 2.31 | 104 |
| ¹⁵⁷ Gd | 0.003 | 2.42 | 1.00 | 3.24 | 95 |
| ¹⁵⁹ Tb | 0.006 | 0.91 | 1.00 | 2.01 | 105 |
| ¹⁶³ Dy | 0.006 | 0.87 | 1.00 | 1.93 | 103 |
| ¹⁶⁵ Ho | 0.002 | 1.21 | 1.00 | 2.07 | 94 |
| ¹⁶⁶ Er | 0.002 | 2.14 | 1.00 | 3.39 | 108 |
| ¹⁶⁹ Tm | 0.003 | 1.11 | 1.00 | 2.16 | 102 |
| ¹⁷² Yb | 0.003 | 0.82 | 1.00 | 1.79 | 98 |
| ¹⁷⁵ Lu | 0.003 | 1.33 | 1.00 | 2.24 | 96 |
| ²⁰⁵ Tl | 0.005 | 2.01 | 1.00 | 2.56 | 85 |

3 实际样品测定

采用本测定方法对 45 个实际稀土示踪剂样品中的 17 个稀土元素进行连续测定,表 4 列出浓度最低(样品 1)和最高(样品 2)的两个样品的数据。在连续测定样品过程中,选取一个样品作为控制样,每测定 5 个实际样品后测定一次控制样(共 9 次测定),用于校正连续测定过程中仪器可能出现的灵敏度下降、基线漂移等状况。测定结束后,计算 9 次控制样测定的 RSD 作为评价方法稳定性的指标。表 4 结果显示,在 45 个样品连续测定过程,控制样中稀土元素的 RSD 均低于 5%,显示了该方法具有较好的稳定性。

表 4 实际样品测定
Table 4 Analytical results of rare earth elements in practical samples

| 稀土元素 | 测定值 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{\text{①}}$ | | 质量控制 RSD/% ($n=9$) |
|-------------------|---|-------|-------------------------|
| | 样品 1 | 样品 2 | |
| ⁴⁵ Sc | 1.23 | 8.91 | 4.62 |
| ⁸⁹ Y | 0.83 | 10.01 | 3.91 |
| ¹³⁹ La | 0.48 | 11.32 | 4.83 |
| ¹⁴⁰ Ce | 0.57 | 7.64 | 3.41 |
| ¹⁴¹ Pr | 0.81 | 8.31 | 3.23 |
| ¹⁴⁶ Nd | 0.12 | 6.45 | 4.22 |
| ¹⁴⁷ Sm | 0.73 | 7.52 | 4.92 |
| ¹⁵³ Eu | 0.89 | 7.14 | 3.21 |
| ¹⁵⁷ Gd | 0.75 | 10.03 | 4.27 |
| ¹⁵⁹ Tb | 0.80 | 11.21 | 3.99 |
| ¹⁶³ Dy | 1.51 | 7.63 | 3.62 |
| ¹⁶⁵ Ho | 0.32 | 6.34 | 4.08 |
| ¹⁶⁶ Er | 1.03 | 7.84 | 4.27 |
| ¹⁶⁹ Tm | 1.00 | 8.13 | 3.11 |
| ¹⁷² Yb | 0.43 | 9.32 | 3.56 |
| ¹⁷³ Lu | 0.39 | 7.14 | 4.44 |
| ²⁰⁵ Tl | 0.84 | 8.37 | 4.82 |

① 测定值为 9 次测定的平均值。

4 结语

建立了井间稀土元素示踪剂的快速测定方法,并对此方法进行了优化。研究显示,采用电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素时,各稀土元素线性关系良好,检出限为 2.0~9.0 ng/L;测定精密密度(RSD)为 1.23%~2.83%,日间 6 次测定的精密密度(RSD)为 2.25%~4.76%,17 个稀土元素的加标回收率为 85%~108%。与类似的稀土元素测定方法相比,该方法具有较好的灵敏度和精密密度。方法测定操作简单,尤其适用于大批量样品的快速测定,可应用于稀土示踪剂测定的日常工作中。

5 参考文献

[1] 陈月明,姜汉桥,李淑霞.井间示踪剂监测技术在油藏非均质性描述中的应用[J].石油大学学报,1994,18(增刊):1-6.

[2] 姜汉桥,刘同静.示踪剂测试原理与矿场实践[M].东营:石油大学出版社,2001:214-231.

[3] 宋吉水,王岩楼.井间示踪剂技术[M].北京:石油工业出版社,2003:121-131.

[4] 卞群洲,彭速标,贺柏龄,钟志光.ICP-AES 直接测定氯化稀土和轻稀土中稀土元素[J].光谱学与光谱分析,2000,3(6):357-360.

[5] 江祖成,胡斌,彭天右,秦永超,廖振环.电热蒸发-电感耦合等离子体原子发射光谱及其在痕量稀土分析中的应用[J].岩矿测试,2000,19(2):122-129.

[6] 孙玉岭,陈明生.微波溶样 ICP-MS 测定海产品中十六种元素[J].光谱学与光谱分析,1999,19(4):601-603.

[7] 马英军,刘丛强.微波密封消解-等离子体质谱法测定岩石样品中稀土元素[J].岩矿测试,1999,18(3):187-191.

[8] 龚琦,洪欣,伍娟,杨家欢,张文捷.强酸性阳离子交换纤维富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水系沉积物中稀土元素[J].冶金分析,2008,28(10):5-10.

[9] 费浩,王树安,廖志海,李洁,安身平,郭蓉.阴离子交换树脂分离电感耦合等离子体原子发射光谱法测定二氧化铀微球中钆钫钆镨[J].冶金分析,2008,28(2):6-9.

[10] 姚剑敏,弓振斌,李云春,温裕云,李俊,汪霆.海洋生物体中稀土元素的微波消解电感耦合等离子体质谱测定研究[J].分析测试学报,2007,26(4):473-478.

[11] 李春颖.ICP-MS 法测定地下水中稀土元素的研究[J].稀土,2007,28(6):78-80.

[12] 许涛,崔爱端,杜梅,张宏强.稀土铈钼矿中铈、钼、钆量的电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定[J].分析科学学报,2007,23(3):346-349.

[13] 练萍,钟海山.ICP-AES 法直接测定高纯氧化钪中 14 个稀土杂质元素[J].稀土,2006,27(6):86-88.

[14] 李慧芝,翟殿棠,张谨,裴梅山.发射光谱法同时测定 10 种稀土元素[J].光谱学与光谱分析,2005,25(9):1500-1503.

[15] 李艳玲,熊采华,黄慧萍,陶德刚,方金东.基体分离-电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J].岩矿测试,2005,24(2):87-93.

[16] 程泽,刘晓光,谭玉娟,陈彦斌,李向彬.X 射线荧光光谱法测定矿物中轻重稀土[J].岩矿测试,2005,

- 24(1):79-80.
- [17] 陈道华,张欣. 等离子体发射光谱法直接测定海洋沉积物中的微量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1):61-64.
- [18] 艾军,胡圣虹,帅琴,余琼卫. 预富集电感耦合等离子体质谱法测定地下水中超痕量稀土元素及铈、钇[J]. 分析化学, 2002, 10(2):1226-1230.
- [19] 刘先国,王得,方金东. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯氧化钇中稀土杂质元素[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4):292-295.
- [20] 胡圣虹,李清澜,林守麟,方金东. 感耦等离子体质谱法直接测定碳酸盐岩中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4):249-254.
- [21] Liu H S, Wang N F, Xue B, Xu H E, Yan S M. Determination of ultra-trace rare earth elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2002, 23(2):96-98.
- [22] Allain P, Jaunault L, Mauras Y, Mermet J M, Delaporte T. Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(14):1497-1498.
- [23] Vaughan M A, Horlick G. Effect of sampler and skimmer orifice size on analyte and analyte oxide signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1990, 45(12):1289-1299.

中国地质学会 2008 年度十大地质科技成果 (排名不分先后)

柴达木盆地发现罕见鱼化石

项目的主要完成单位是中国科学院古脊椎动物与古人类研究所。

主要完成人是中国科学院古脊椎动物研究所张弥曼院士,合作者是美国洛杉矶自然历史博物馆王晓鸣、中国科学院武汉水生生物研究所刘焕章、美国堪萨斯大学苗德岁等。

我国学者提出龟类起源的新证据

项目的主要完成单位是中国科学院古脊椎动物与古人类研究所。

主要完成人是李淳,合作者是加拿大自然博物馆吴肖春、美国菲尔德博物馆 OLIVIER RIEPPEL、贵州省地调院王立亭、浙江自然博物馆赵丽君等。

云南昆明发现反映动物集体行为特征的节肢动物化石

项目的主要完成单位是云南大学云南省古生物研究重点实验室。

主要完成人是侯先光等。

石炭系维宪阶和寒武系占文阶全球界线层型剖面 and 点位在我国建立

石炭系维宪阶“金钉子”的主要完成单位是中国地质科学院地质研究所。主要完成人是侯鸿飞。

寒武系占文阶“金钉子”的主要完成单位是中国科学院南京地质古生物研究所。主要完成人是彭尚池。

天然后尖晶石超高压矿物的发现

项目主要完成单位是中国科学院广州地球化学研究所,合作研究单位是美国卡内基地球物理实验室。

主要完成人是陈鸣、束今赋、毛河光、谢先德和 R. J. Hemley。

铁、铜、锌等非传统稳定同位素地球化学研究取得突破性进展

项目的主要完成单位是中国地质科学院地质研究所。

主要完成人是朱祥坤等。

青藏高原新构造及晚新生代古大湖研究

项目主要完成单位是中国地质科学院地质力学研究所。

主要完成人是赵越、邵兆刚、黎敦朋、刘健等。

全国主要城市环境地质调查评价取得重大进展

项目的主要完成单位是中国地质科学院水文地质环境地质研究所,四川、甘肃、湖南等地质调查队伍承担了部分工作。

主要完成人是刘长礼、董华、侯宏冰、王秀艳等。

危机矿山深部预测盲矿的新突破——构造叠加晕找矿法

项目由中国冶金地质总局地球物理勘查院承担,协作矿山有陕西太白金矿、河南秦岭金矿、山东金洲矿业集团等。

主要完成人是李惠、禹斌、李德亮、张国义、骆华宝等。

中、俄、哈、蒙、韩合作编制的 1:250 万“亚洲中部及邻区地质图系”

项目主要完成单位是中国地质科学院、中国地质科学院地质研究所。

主要参加人员有张彦英(前期)、董树文、李廷栋、耿树方、范本贤等 20 余人。