

# ICPMS-2030 分析土壤中稀土元素含量

## ICPMS-105

**摘要：**本文利用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，采用微波消解法对土壤样品进行前处理，建立了土壤中 16 种稀土元素的分析方法。实验结果表明：各元素的相关系数  $r > 0.9996$ ，方法检出限为  $0.05 \sim 30.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，精密度好 ( $\text{RSD} < 3\%$ )，加标回收率在  $90.0 \sim 105.0\%$  之间，该方法操作简便、快速，测试结果准确，样品前处理简单，可适用于土壤中稀土元素含量的测定。

**关键词：** ICPMS-2030 微波消解 土壤 稀土元素

稀土就是化学元素周期表中镧系元素—镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镱 (Lu)，以及与镧系的 15 个元素密切相关的元素—钇 (Y) 和钪 (Sc) 共 17 种元素，称为稀土元素。

近年来，稀土的环境问题越来越受到重视，获得土壤中单个稀土元素的准确含量对稀土的环境风险评价十分重要。在自然条件下，土壤中稀土元素虽然普遍存在，但近年来，由于稀土矿的开采、农用稀土元

素的大量使用等，致使土壤中稀土污染日益严重。稀土元素进入土壤后，绝大部分残留在土壤表层，并长期的影响土壤微生物和土壤生化等过程。在水、热、生物、酸雨和人类活动等多因素影响下，土壤中的稀土元素会慢慢释放出来，进入农田生态系统，并通过食物链最终危害人类的健康。

ICP-MS 作为高灵敏度、线性范围宽、多元素快速分析的无机质谱技术，是痕量、超痕量元素分析的主要手段。本文采用微波消解法处理土壤样品，使用岛津 ICPMS-2030 分析了土壤样品中稀土元素含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 仪器分析条件

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和 HF 均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

称取 0.2 g 土壤样品于微波消解罐中，加入 5 mL  $\text{HNO}_3$ 、2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 1 mL HF，加盖预消解 30min，置于微波消解仪中消解，升温程序见表 1。冷却后取出消解罐，在电热板上于  $140^\circ\text{C}$  赶酸至 0.5 mL 左右。待消解罐放冷后，转移至 100 mL 容量瓶中，用 1%  $\text{HNO}_3$  溶液定容至刻线，摇匀，待测。同法制备样品空白溶液和样品加标溶液。

表 1 微波消解程序

|      | 步骤 | 控制温度 ( $^\circ\text{C}$ ) | 升温时间 (min) |
|------|----|---------------------------|------------|
| 消解程序 | 1  | 150                       | 5          |
|      | 2  | 220                       | 20         |
|      | 3  | 220                       | 40         |

## 1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% (V/V) HNO<sub>3</sub> 的 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 混合系列标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 配制溶液浓度如表 2 所示。内标元素 <sup>103</sup>Rh 和 <sup>187</sup>Re 浓度均为 200 µg/L, 采用内标组件在线添加。

表 2 元素标准溶液浓度及分析质量数

| 元素 | 质量数<br>(amu) | 标准曲线浓度 (µg/L) |      |      |      |      |      |      |      |       |
|----|--------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
|    |              | STD1          | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 | STD7 | STD8 | STD9  |
| Sc | 45           | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | --   | --    |
| Y  | 89           | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | 50.0 | --    |
| La | 139          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | --   | --    |
| Ce | 140          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | 50.0 | 100.0 |
| Pr | 141          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Nd | 146          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | 50.0 | --    |
| Sm | 147          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Eu | 153          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Gd | 157          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Tb | 159          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Dy | 163          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | 50.0 | --    |
| Ho | 165          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Er | 166          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Tm | 169          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | --   | --   | --    |
| Yb | 172          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | 50.0 | --    |
| Lu | 175          | 0.00          | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 5.0  | 10.0 | 20.0 | --   | --    |

## 2.2 部分元素标准曲线如下

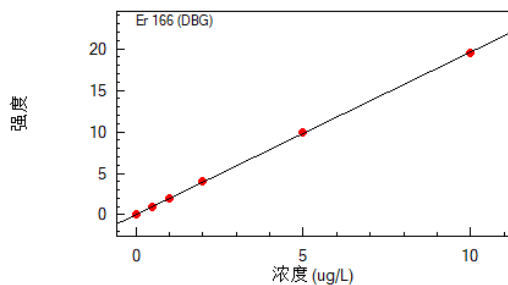


图 1 Er 元素的标准曲线  $r=0.99995$

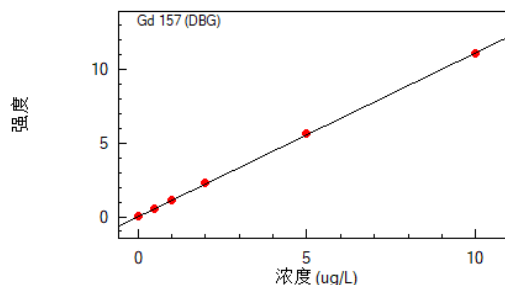


图 2 Gd 元素的标准曲线  $r=0.99998$

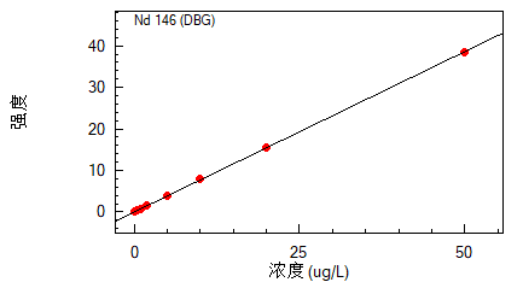


图 3 Nd 元素的标准曲线  $r=0.99997$

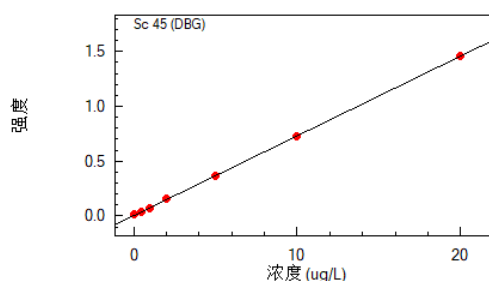


图 4 Sc 元素的标准曲线  $r=0.99996$

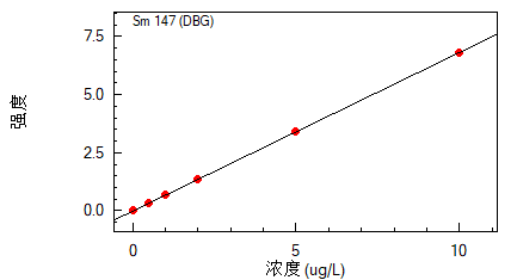


图 5 Sm 元素的标准曲线  $r=0.99999$

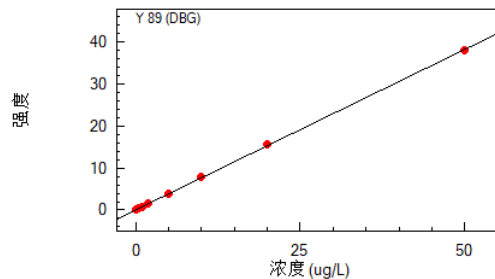


图 6 Y 元素的标准曲线  $r=0.99994$

## 2.3 样品分析结果及加标回收率

使用 ICPMS-2030 测定了土壤中 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的含量，同时对样品空白进行 11 次测定，计算各元素的仪器检出限 (IDL) 和方法检出限 (MDL) 结果见表 3，各元素方法检出限为 0.05~30.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；同时进行加标回收试验，计算回收率，实验结果见表 3。

测定土壤样品中的稀土元素含量，每个样品重复测定 3 次。

表 3 土壤样品分析结果及加标回收率

| 元素 | 内标                | 分析结果<br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | RSD(n=3)<br>(%) | 回收率<br>(%) | 仪器检出限<br>( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | 方法检出限<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |
|----|-------------------|------------------------------------|-----------------|------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Sc | $^{103}\text{Rh}$ | 11.8                               | 0.61            | 105.0      | 0.0606                              | 30.3                                 |
| Y  | $^{103}\text{Rh}$ | 21.8                               | 1.50            | 90.0       | 0.0023                              | 1.15                                 |
| La | $^{103}\text{Rh}$ | 12.4                               | 1.15            | 90.0       | 0.0011                              | 0.55                                 |
| Ce | $^{103}\text{Rh}$ | 38.7                               | 1.01            | 90.0       | 0.0016                              | 0.80                                 |
| Pr | $^{103}\text{Rh}$ | 4.50                               | 1.35            | 95.0       | 0.0013                              | 0.65                                 |
| Nd | $^{103}\text{Rh}$ | 18.5                               | 1.71            | 95.0       | 0.0020                              | 1.00                                 |

|    |                   |      |      |      |        |      |
|----|-------------------|------|------|------|--------|------|
| Sm | <sup>103</sup> Rh | 4.57 | 1.84 | 93.0 | 0.0013 | 0.65 |
| Eu | <sup>187</sup> Re | 1.07 | 0.74 | 90.5 | 0.0016 | 0.80 |
| Gd | <sup>187</sup> Re | 4.35 | 0.34 | 91.5 | 0.0021 | 1.05 |
| Tb | <sup>187</sup> Re | 0.68 | 0.59 | 90.5 | 0.0017 | 0.85 |
| Dy | <sup>187</sup> Re | 4.33 | 0.75 | 92.5 | 0.0013 | 0.65 |
| Ho | <sup>187</sup> Re | 0.87 | 0.84 | 91.5 | 0.0021 | 1.05 |
| Er | <sup>187</sup> Re | 2.59 | 1.84 | 91.0 | 0.0014 | 0.70 |
| Tm | <sup>187</sup> Re | 0.34 | 1.45 | 93.0 | 0.0014 | 0.70 |
| Yb | <sup>187</sup> Re | 2.49 | 1.26 | 94.0 | 0.0013 | 0.65 |
| Lu | <sup>187</sup> Re | 0.31 | 0.30 | 91.5 | 0.0001 | 0.05 |

#### 2.4 方法精密度实验

为了验证本方法的重复性，取 6 份同样的样品，分别向样品中加入含各元素的标准溶液（最终溶液各元素加标量均为 2 $\mu$ g/L），求出 6 份样品加标测定结果的 RSD 值，确定方法的精密度，其结果见表 4。

表 4 土壤样品加标样测定结果和精密度

| 元素 | 加标样（测定结果（ $\mu$ g/L）） |       |       |       |       |       | RSD (%) |
|----|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
|    | 1# 样品                 | 2# 样品 | 3# 样品 | 4# 样品 | 5# 样品 | 6# 样品 |         |
| Sc | 13.8                  | 13.8  | 13.9  | 14.1  | 13.7  | 13.9  | 0.93    |
| Y  | 23.1                  | 23.8  | 23.6  | 24.1  | 24.2  | 24.2  | 1.94    |
| La | 14.0                  | 14.2  | 14.3  | 14.5  | 14.6  | 14.8  | 1.94    |
| Ce | 39.7                  | 40.4  | 40.3  | 41.1  | 40.9  | 41.5  | 1.56    |
| Pr | 6.29                  | 6.37  | 6.41  | 6.52  | 6.49  | 6.65  | 1.95    |
| Nd | 20.2                  | 20.4  | 20.5  | 20.8  | 20.7  | 21.2  | 1.62    |
| Sm | 6.28                  | 6.47  | 6.46  | 6.64  | 6.52  | 6.70  | 2.29    |
| Eu | 2.84                  | 2.88  | 2.90  | 2.86  | 2.89  | 2.92  | 0.93    |
| Gd | 6.19                  | 6.17  | 6.22  | 6.20  | 6.20  | 6.24  | 0.37    |
| Tb | 2.49                  | 2.47  | 2.50  | 2.47  | 2.49  | 2.52  | 0.80    |
| Dy | 6.11                  | 6.18  | 6.25  | 6.24  | 6.13  | 6.34  | 1.38    |
| Ho | 2.70                  | 2.69  | 2.73  | 2.70  | 2.70  | 2.78  | 1.21    |
| Er | 4.36                  | 4.38  | 4.45  | 4.37  | 4.44  | 4.46  | 1.02    |
| Tm | 2.17                  | 2.18  | 2.20  | 2.20  | 2.17  | 2.23  | 1.06    |
| Yb | 4.28                  | 4.34  | 4.40  | 4.32  | 4.33  | 4.38  | 1.03    |
| Lu | 2.11                  | 2.13  | 2.16  | 2.17  | 2.16  | 2.20  | 1.61    |

## ■ 结论

ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

采用岛津公司电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定土壤样品中 16 种稀土元素的含量，各元素线性关系及重复性良好，定量准确，各元素的相关系数  $r > 0.9996$ ，加标回收率在 90.0~105.0% 之间，6 份样品加标重复性测试结果的相对标准偏差小于 3%。该方法操作简便、快速，测试结果准确，样品前处理简单，可适用于土壤中稀土元素含量的测定。