

# ICP-MS 测定肥料中稀土元素含量

## ICPMS-176

**摘要：**参考农业标准《NY/T 3834-2021 肥料中 16 种稀土元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》，利用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列测定了肥料中稀土元素含量。分析结果显示，该方法各元素检出限为 0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率为 93.1%~115%，准确度良好，该方法可用于肥料中 16 种稀土元素含量的分析测定，满足农业肥料中稀土元素检测需求。

**关键词：**ICP-MS 肥料 稀土元素

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) 以及与镧系元素密切相关的元素钇 (Y) 和钪 (Sc) 称为稀土元素 (Rare Earth Elements, REE)。

除钷元素外，其它 16 种元素广泛存在于自然界中。稀土元素具有独特的物理化学性质，农业应用中具有促进种子萌发、提高种子发芽率，增强作物光合作用、作物增产等作用，我国从 20 世纪 90 年代开始推广稀土肥料，施入土壤、叶面喷肥等。受经济效益的影响，肥料、农药企业生产了含有稀土的肥料和农药。稀土

元素在农业生产中的应用扩大，导致其在土壤、植物和水体之间迁移，分布浓度含量较高。稀土元素可能具有环境蓄积性、生殖和免疫毒性、生物吸收与富集等特性。国务院于 2013 年 1 月发布《近期土壤环境保护和综合治理工作安排》文件，文件指出“严格控制稀土农用”，稀土的大范围、长期使用对我国土壤环境污染已造成一定的影响。

ICP-MS 作为高灵敏度、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。本文使用岛津 ICPMS-2030 系列分析了肥料中稀土元素含量。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器设备

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪，微波消解仪。

### 1.2 仪器条件

表 1 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气	8.5 L/min
辅助气	1.10 L/min	载气	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾室	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	采样锥 / 截取锥	铜锥 / 镍锥
碰撞气	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

## ■ 样品前处理

准确称取 0.500 g 肥料试样于微波消解罐中，加入 7.5 mL HCl 和 2.5 mL HNO<sub>3</sub>，放置一定时间预消解后，放入微波消解仪中消解（15 min 升高至 200°C，保持 30 min）。消解完毕后，将样品管置于赶酸仪上，140°C 加热赶酸至溶液剩余约 1 mL，转移至 50 mL 离心管中，用水定容至 50 g，0.45 μm 滤膜过滤混匀备用。同时做空白和加标回收试验。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准曲线和检出限

用 2% HNO<sub>3</sub> 将 16 种稀土元素混合标准溶液（100 mg/L, AccuStandard）稀释为 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100、200、500 μg/L 的标准序列；部分元素标准曲线如图 1 所示，检出限及回收率结果见表 2。

以方法空白溶液连续测定 7 次，计算方法检出限，以称样量 0.5 g 定容到 50 mL 计算，16 种稀土元素的方法检出限为 0.01~3.75 μg/kg，10 和 100 μg/L 加标回收率为 93.1%~115%。

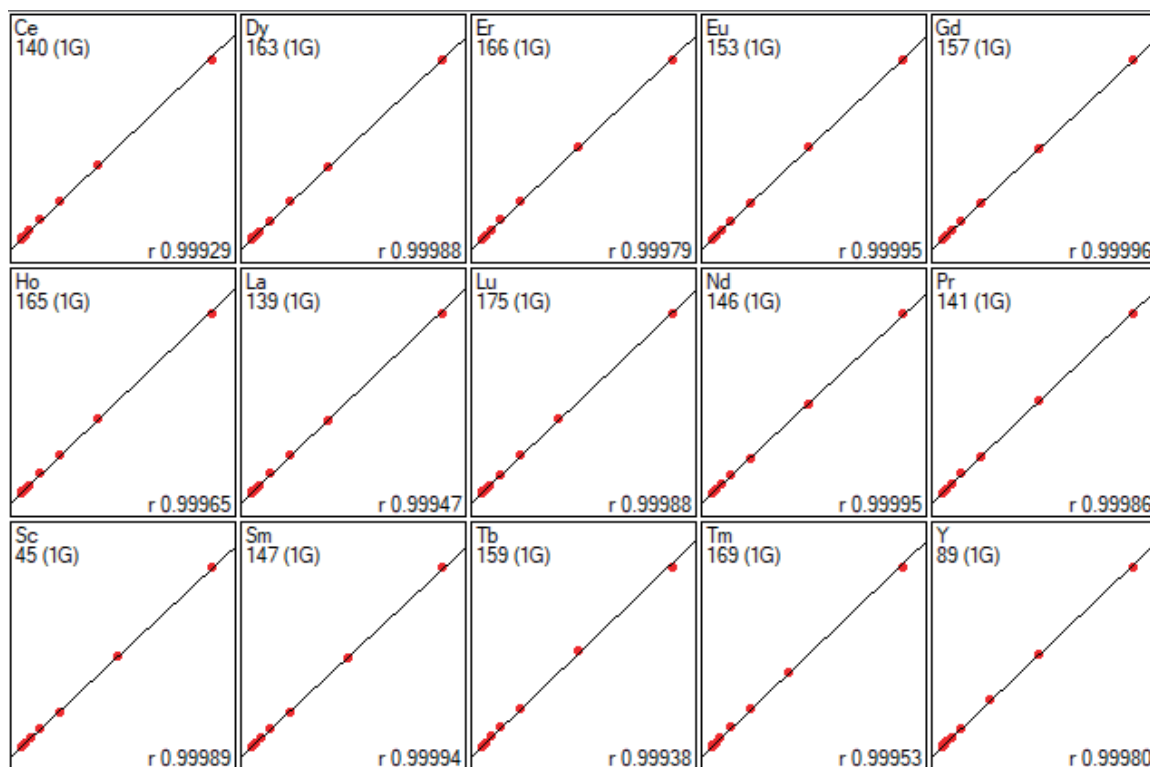


图 1 元素标准曲线

表 2 元素检出限及回收率

编号	元素	质量数	内标	相关系数	MDL (µg/kg)	回收率 (%)
1	Ce	140	<sup>115</sup> In	0.9992	0.60	95.5
2	Dy	163	<sup>185</sup> Re	0.9998	0.43	99.0
3	Er	166	<sup>185</sup> Re	0.9998	0.30	102
4	Eu	153	<sup>115</sup> In	0.9999	0.07	104
5	Gd	157	<sup>185</sup> Re	0.9999	0.36	110
6	Ho	165	<sup>185</sup> Re	0.9996	0.01	102
7	La	139	<sup>115</sup> In	0.9994	2.10	115
8	Lu	175	<sup>185</sup> Re	0.9998	0.08	93.1
9	Nd	146	<sup>115</sup> In	0.9999	0.17	102
10	Pr	141	<sup>115</sup> In	0.9998	0.28	105
11	Sc	45	<sup>72</sup> Ge	0.9998	3.75	111
12	Sm	147	<sup>115</sup> In	0.9999	0.55	101
13	Tb	159	<sup>185</sup> Re	0.9993	0.17	111
14	Tm	169	<sup>185</sup> Re	0.9995	0.01	103
15	Y	89	<sup>72</sup> Ge	0.9998	0.39	108
16	Yb	172	<sup>185</sup> Re	0.9999	0.05	101

## 2.2 样品结果

仪器开机点火后,以样品连续进样约 30 min 稳定后测试。肥料中稀土元素样品 (S1-高钙高钾氨基酸水溶肥料; S2-复合肥; S3-氨基酸水溶肥料; S4-中量元素水溶肥料; S5-稀土) 测试结果见表 3。

表 3 肥料中稀土元素测试结果 (mg/kg)

编号	元素	S1		S2		S3		S4		S5	
		浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)
1	Ce	134	1.12	3.93	2.16	0.170	1.37	0.366	3.03	2250	4.00
2	Dy	0.009	3.91	0.155	1.78	0.012	2.46	0.059	1.55	2.60	1.69
3	Er	0.007	4.48	0.175	5.41	0.007	9.43	0.038	2.84	0.713	4.97
4	Eu	0.007	6.56	0.018	3.95	0.003	1.02	0.010	7.92	7.00	1.15
5	Gd	1.02	2.49	0.155	4.37	0.015	5.03	0.051	4.69	29.9	2.33
6	Ho	0.005	4.26	0.044	1.84	0.002	6.39	0.014	2.57	0.276	0.99
7	La	63.8	1.17	3.23	0.87	0.076	3.52	0.272	3.50	1250	3.50
8	Lu	N.D.	-	0.050	2.36	N.D.	-	N.D.	-	0.026	5.48
9	Nd	1.67	1.13	0.270	2.05	0.086	4.87	0.142	3.90	519	0.62
10	Pr	6.70	0.41	0.100	3.17	0.023	2.80	0.037	4.08	174	0.37
11	Sc	0.091	7.72	0.508	5.96	0.016	6.31	0.032	6.69	0.037	4.45
12	Sm	0.152	3.34	0.083	4.49	0.013	0.57	0.042	6.17	40.9	0.38
13	Tb	0.031	4.89	0.022	2.79	0.002	5.00	0.006	5.35	1.64	0.70

编号	元素	S1		S2		S3		S4		S5	
		浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)	浓度	RSD(%)
14	Tm	N.D.	-	0.038	4.98	N.D.	-	0.004	3.59	0.027	3.91
15	Y	0.023	9.58	2.66	1.98	0.067	2.66	0.634	0.95	5.69	0.53
16	Yb	0.006	8.93	0.289	2.05	0.005	9.53	0.016	1.14	0.13	3.17

N.D.- 未检出

岛津 ICPMS-2030 系列通过采用微型炬管、Eco 模式和工业氦气，可大幅度降低实验室的运行成本。全中文 LabSolutions ICPMS 智能化工作站，操作简单，具备方法开发助手和结果诊断功能，缩短方法建立和数据处理时间。

## ■ 结论

以微波消解样品、使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了多种肥料中 16 种稀土元素含量。该方法灵敏度高，多元素分析速度快，满足农用肥料中稀土元素含量的分析测定。

岛津应用云

