

廖菽欢,赵志南,严冬,等.常压硫酸体系 ICP-MS 法测定土壤及沉积物中 16 种稀土元素及 Th 和 U[J].环境化学,2020,39(1):271-274. LIAO Shuhuan, ZHAO Zhinan, YAN Dong, et al. Determination of 16 rare earth elements and Th and U in soil and sediment by ICP-MS under atmospheric pressure sulfuric acid system[J].Environmental Chemistry,2010,39(1):271-274.



常压硫酸体系 ICP-MS 法测定土壤及沉积物中 16 种稀土元素及 Th 和 U

廖菽欢1 赵志南1 严 冬2 吴建刚1

(1. 广东省环境监测中心,广州,510308; 2. 安捷伦科技(中国)有限公司广州分公司,广州,510613)

摘 要本文建立了常压硫酸消解体系 ICP-MS 检测方法,并应用于 27种 GSS 土壤和 25种 GSD 水系沉积物标准物质中稀土元素的测定.该方法前处理时间约 12h,在优化的测试条件下,16种稀土元素及钍(Th)和铀(U)总共 936个有效数据平均回收率为 92%,其中回收率 90%—110%占 91.1%,相对平均标准偏差小于 5.0%,样品重复 35次测试 RSD≤3%.此方法成本低,通量大,操作简单,反应体系处于常压较低温,安全,适用于大批量多类型的土壤与水系沉积物样品分析测试.

关键词 常压硫酸消解, ICP-MS, 稀土元素, 氧化物干扰.

Determination of 16 rare earth elements and Th and U in soil and sediment by ICP-MS under atmospheric pressure sulfuric acid system

LIAO Shuhuan¹ ZHAO Zhinan¹ YAN Dong² WU Jiangang¹
 (1. Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou, 510308, China;
 2. Agilent Technologies (China) Co, Ltd., Guangzhou, 510613, China)

Abstract: An ICP-MS detection method for atmospheric pressure sulfuric acid digestion system was established and applied to the determination of rare earth elements in 52 solid standard materials (including 27 kinds of GSS soil and 25 kinds of GSD water sediment). The pretreatment time of this method is about 12 hours. Under the optimized test conditions, the average recovery rate of 936 effective data of 16 rare earth elements and thorium (Th) and uranium (U) is 92%, and the recovery rate is 90%—110% which is accounted 91.1% for all data. The relative average standard deviation was less than 5.0%, and the test was repeated 35 times with RSD $\leq 3\%$. The method has the advantages of low cost, large throughput and simple operation, and the reaction system is at a normal pressure and low temperature. It is safe and suitable for the analysis and testing of large-volume and multi-type soil and water sediment samples. Keywords; atmospheric pressure sulfuric acid digestion, icp-ms, rare earth elements, oxide interference.

我国稀土资源丰富,随着稀土矿物的开采,冶金,农林业等领域的广泛运用,通过自然循环进入土壤和河床中的稀土 元素逐年增加^[1].国家生态环境部每五年对全国土壤背景点位进行普查,并把稀土元素列为普查项目.因此一种高效便捷 测试不同种类土壤及沉积物中稀土元素的分析方法变得十分必要^[1].

目前稀土元素样品的前处理多采用碱熔法、闭封压力酸溶法以及微波消解法^[2],其中地质标准 DZ/T 0279.32—2016,DZ/T 0279.33—2016 分别采用了碱熔法和闭封压力酸熔法,国家标准 GB/T 17417.1-2010 对于稀土的前处理采用 了碱熔法,而微波消解法是近年使用较多的新方法.碱熔法是最经典的地质样品消解方法,但碱熔法溶样通常需要过柱 脱盐,避免造成分析仪器积盐损坏^[34],而过柱除去碱盐,会延长前处理时间,降低前处理效率.闭封压力酸熔法免去了过 柱脱盐的工序,并且能避免碱中的金属污染,但使用的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 方法,单批消解时间大幅缩短,但单批只能消解 8—10 个样品^[4],且高硅组分易产生沉淀,消解不完全^[3].

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)凭借其高灵敏度,宽线性范围,可实现多元素同时分析等优点已广泛应用于环境分析领域^[5];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.本文探索了土壤及沉积物中的稀土元素前处理方案,以期在保证准确度的前提下,简化操作步骤,提高效率.采用带 HMI

的 ICP-MS 来分析消解后的土壤和沉积物.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

7700X ICP-MS (Agilent,美国);Milli-Q 超纯水处理装置(Merck,美国);EG37a Plus 电热板(LabTech,中国);万分之 一分析天平(Sartorius,美国);优级纯氢氟酸(苏州晶瑞化学股份有限公司,中国);优级纯硝酸(广州化学试剂厂,中国); 优级纯盐酸(广州化学试剂厂,中国);优级纯硫酸(广州化学试剂厂,中国);Accu-Standard 多元素混合标准溶液(Accu-Standard,美国);GSS 土壤有证标准物质;GSD 水系沉积物有证标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究 所,中国).

1.2 ICP-MS 工作参数

利用 ICP-MS 自有的操作软件,优化了 HMI 模式下 ICP-MS 的工作参数,如表 1 所示.

表1 ICP-MS 工作参数				
	Table 1ICP-M	AS operating parameters		
HMI 模式				
射频功率	1550 W	采样深度		8 mm
雾化器	Mira Mist (PTFE)	采样锥		Pt
雾室温度	2 °C	截取锥		Pt
雾化器流量	$0.65 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	氦气流量		4.6 mL·min ⁻¹
稀释气流量	$0.45 \text{ L}\cdot \min^{-1}$	KED		4

1.3 样品处理

准确称取 0.2500±0.0003 g 土壤/水系沉积物样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用 4 滴超纯水润湿样品后,分别加入 8.0 mL 王水、2.0 mL 氢氟酸、2.0 mL (1+1)硫酸后闭盖置于电热板上,100 ℃(电热板设置温度)预消解 30 min 后,升温至 180 ℃反应 6 h.反应结束后开盖置于 240 ℃电热板上赶酸,保持温度 1 h 后,补加 0.5 mL(1+1)硫酸升温至 300 ℃(坩埚 使用极限温度)赶酸赶至液体完全干涸(约 4.5 h).趁热加入 10 mL(1+1)王水闭盖复溶,冷却后开盖转移并用超纯水定 容至 50.0 mL.消解液用超纯水稀释 5 倍待测.

1.4 标准曲线

用 1.0%的硝酸配制浓度分别为 0.50、1.00、5.00、10.00、30.00、50.00、100.0 μg·L⁻¹的稀土元素以及钍(Th)和铀(U)混 合标准溶液.用 5.0%硝酸配制的多元素(含 Ge、Rh、Re)内标溶液.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 前处理时间比较●

本实验尝试了 5 个样品反应时间以期找到消解效果和效率的最佳平衡点.结果如表 2 所示,5 个反应时间的结果回 收率均在 88%—100%之间,而6 h以上的样品反应时间,可以把回收率提高到 95%—100%之间.本实验最终选取 6 h 的反 应时间.

1 able 2	Average recovery rate and standard	d deviation obtained from differen	t reaction times
反应时间	GSS-3	GSS-25	GSD-14
1 h	90.9±9.5	95.6±5.8	94.5±9.4
3 h	88.8±14.2	98.9±6.7	95.8±8.8
6 h	97.0±8.2	96.9±7.0	99.3±8.1
12 h	97.8±8.2	100.0±6.7	99.0±8.0
24 h	95.4±8.1	96.6±6.0	95.3±10.7

表2 本实验不同反应时间所得平均回收率及标准偏差(%)

2.2 干扰消除

本实验所分析的稀土元素中,受干扰最显著的元素 Eu,受 Ba 的氧化物干扰^[6].通过控制氦气流量以及雾化器温度, 使得平均氧化物比例(156/140)=0.15%、0.50%、1.00%、1.50%以及 2.00%(在线监测 120 s 得出数据平均值)下对 GSS-3 中的 Eu¹⁵¹和 Eu¹⁵³进行测试,比较其受氧化物干扰的情况,结果如图 1 所示.

由图1可知,当氧化物比例逐步升高,样品受氧化物干扰越显著,测试结果越高,造成样品回收率偏高.将氧化物比

例控制在较低的水平有助于克服氧化物干扰从而提高测试准确度.

2.3 质量数选择与检出限

通过比较元素之间干扰数据以及标准证书给定的中位值,选定 16 种稀土元素以及钍(Th)和铀(U)的测试质量数, 并且根据 IUPAC 对检出限的规定,利用 D.L=K'S_b/k(K':根据一定置信水平确定的系数,IUPAC 建议对光谱化学分析法 取 K'=3;S_b:空白多次测得信号的标准偏差;k:校准曲线的斜率)计算真实检出限,K'=3,结果如表 3.

2.4 方法准确性

1期

分析测试结果如图 2 所示,比较标准样品认定值,全部 52 种土壤样品 936 个数据的回收率为 81%—117%,平均值为 92%,其中达到 95%以上的占比为 71.3%,90%以上占比为 91.1%,85%以上占比为 97.3%.各元素相对平均标准偏差为 5.0%,总共 16 种稀土元素以及钍(Th)和铀(U)的回收率偏离土壤标样证书中所示参考范围内的数据量小于 5.0%,该方 法具有优秀的精密度与准确度.





Fig.1 Comparison of recovery rates of Sc and Eu in GSS-3 at different oxide ratios

表3 质量数选择与检出限结果

	Tabl	e 3 Mass selection	and detection limit re	esults	
元素	内标	检出限/(mg·kg ⁻¹)	元素	内标	检出限/(mg·kg ⁻¹)
Se^{45}	Ge ⁷²	0.037	Tb ¹⁵⁹	Rh^{103}	0.006
Y ⁸⁹	Ge ⁷²	0.007	Dy ¹⁶³	Rh^{103}	0.006
La ¹³⁹	Rh ¹⁰³	0.008	Ho ¹⁶⁵	Rh^{103}	0.005
Ce^{140}	Rh ¹⁰³	0.012	Er^{166}	Rh^{103}	0.006
Pr^{141}	Rh ¹⁰³	0.006	Tm ¹⁶⁹	Rh^{103}	0.005
Nd ¹⁴⁶	Rh ¹⁰³	0.014	Yb ¹⁷²	Rh^{103}	0.007
Sm^{147}	Rh ¹⁰³	0.005	Lu ¹⁷⁵	Rh^{103}	0.005
Eu ¹⁵¹	$ m Rh^{103}$	0.005	Th ²³²	Rh^{103}	0.021
Gd^{157}	Rh ¹⁰³	0.006	U ²³⁸	Re^{185}	0.007





2.5 仪器稳定性

本文采用带 HMI 的 ICP-MS,为了验证仪器稳定性,在 52 个样品中随机抽取 1 个进行 35 次重复性测试,以确定 HMI 模式下 ICP-MS 的稳定性,结果如表 4 所示,样品中各元素的回收率在 93%—113%之间,RSD≤3%,测量值与之前准确性测试数据相符,证明此方法具有良好的稳定性.

Table 4 RSD and recovery rate of 35 consecutive tests of GSD-12					
元素	RSD/%	回收率/%	元素	RSD/%	回收率/%
Sc^{45}	3.00	93	Tb ¹⁵⁹	1.12	99
Y ⁸⁹	0.98	104	Dy ¹⁶³	0.87	103
La ¹³⁹	0.77	99	Ho ¹⁶⁵	0.95	112
Ce^{140}	0.66	106	Er^{166}	0.77	106
\Pr^{141}	0.80	104	Tm ¹⁶⁹	1.22	102
Nd^{146}	1.00	99	Yb ¹⁷²	1.11	109
Sm^{147}	1.34	104	Lu ¹⁷⁵	1.39	106
Eu ¹⁵¹	1.75	103	Th ²³²	0.67	107
Gd ¹⁵⁷	0.79	103	U ²³⁸	0.63	113

3 结论(Conclusion)

本文通过常压硫酸体系(氢氟酸+王水+硫酸)消解 ICP-MS 法测定了 27 种土壤及 25 种水系沉积物标准物质.在保证 分析测试精密度的前提下,有效节约了反应时间和酸的用量,提升了前处理效率,使成本降低.同时反应通量大,操作简 单且反应体系处于常压较低温,更安全,适用于大批量多类型的土壤与水系沉积物样品分析测试,为以后不同种类环境 土壤和水系沉积物样品的稀土元素测试提供了参考.

参考文献(References)

- [1] 田春霞.质谱法分析稀土元素应用进展[J].分析试验室,2016,35(12):1477-1482.
 TIAN C X. Application of ICP-MS in rare earth elements analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2016, 35(12):1477-1482 (in Chinese).
- [2] 高朋,杨佳妮,王秋丽,等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土金属元素[J].中国环境监测, 2011,27(2):68-69. GAO P, YANG J N, WANG Q L, et al. Determination of rare earth elements in the soil by the inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion [J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(2): 68-69(in Chinese).
- [3] 高晶晶,刘季花,张辉,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 425-429.

GAO P P, LIU J H, ZHANG H, et al. Determination of rare earth elements in the marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 425-429(in Chinese).

- [4] 贾双琳,赵平、杨刚、等. 混合酸敞开或高压密闭溶样-ICPMS 测定地质样品中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 186-191.
 JIA S L, ZHAO P, YANG G, et al. Quick determination of rare earth elements in geological samples with open acid digestion or high-pressure closed digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 186-191(in Chinese).
- [5] 赵志南,严冬,何群华,等. ICP-MS 测定《全国土壤污染状况详查》项目中 14 种元素[J]. 环境化学,2017,36(2): 448-452.
 ZHAO Z N, YAN D, HE Q H, et al. Determination of 14 elements in China soil pollution survey by ICP-MS [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 448-452(in Chinese).
- [6] 王冠,李华玲,任静,等.高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品种稀土元素的氧化物干扰研究[J]. 岩矿测试, 2013, 32 (4):561-567.

WANG G, LI H L, REN J, et al. Characterization of oxide interference for the determination of rare earth elements in geological samples by high resolution ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 561-567(in Chinese).