

电感耦合等离子体质谱法测定肥料中稀土元素

陕红¹, 孙宝利¹, 汪洪^{2*}

[1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 国家化肥质量监督检验中心(北京), 北京 100081]

摘要: 为将电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)这一先进技术引入肥料稀土元素的测试中, 建立了相应的仪器测试条件, 并比较了4种酸体系对样品消解的影响。结果表明, 利用ICP-MS测定稀土元素时, 以铑(Rh)、锗(Ge)、铟(In)作为内标进行校正, 可有效降低干扰, 弥补基体抑制效应和灵敏度漂移, 该法线性范围宽、检出限低、精密度好。4种消解体系中硝酸-盐酸-氢氟酸体系具有较高的回收率(稀土元素回收率在87.6%~109%之间)和较好的精密度(相对标准偏差小于2.36%), 具有高效、准确、经济的特点, 能满足批量快速测定肥料样品中稀土元素含量的要求。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 肥料; 稀土元素

稀土元素因具有独特的物理化学性质, 成为对农作物内在品质有重要影响的特征元素, 并在全中国许多地区得以应用。施用适量稀土元素可增加作物产量, 改善作物品质, 增加植物抗性^[1-2]。但稀土元素作为人体非必需的微量元素, 若长期低剂量摄入可能会对人体生殖系统、肝脏、儿童智力及人体健康造成损害^[3-4]。因此在农业中大规模地使用稀土势必影响到整个生态环境及人类健康。肥料作为重要的农业投入品, 是稀土农用的主要载体。目前稀土元素并未被登记作为正式的肥料产品, 但市场上有很多稀土肥料或含稀土元素的肥料。因此, 测定肥料中稀土元素含量对于肥料产品登记监管和探明农产品中稀土元素的污染来源都具有重要意义。

目前, 我国关于肥料稀土元素测定标准仅有HG 2842-1997《碳铵复混肥料中稀土元素的含量及测定(暂行)》。该标准只涉及碳铵复混肥料, 且采用的传统分光光度法, 具有前处理复杂、检出限高、稳定性较差等缺点^[3]。随着分析仪器的发展和测试技术的提高, 原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、X射线荧光光谱法(XRF)、

电感耦合等离子体吸收光谱法(ICP-AES)^[5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]等先进仪器被用于稀土元素的测定。其中AAS和AFS主要针对单一稀土元素, 存在灵敏度较低、干扰大等局限性。XRF具备制样简单, 不易污染等优点, 但对于微量稀土元素的灵敏度不够^[7]。ICP-AES具有可用于多元素同时分析、精密度好等优点, 但也存在检出限较高, 光谱干扰严重等突出问题。ICP-MS分析法因其具有灵敏度高、质谱图相对简单、动态线性范围宽、可同时分析多元素等优点, 在分析痕量稀土元素含量方面的应用越来越广泛。Poul等^[8]用ICP-MS测定了磷矿石中的稀土元素。李鹰等^[9]应用ICP-MS测定了岩石和水系沉积物中痕量稀土元素。李欣等^[10]应用ICP-MS测定了复混肥料中16种稀土元素的含量。由此可见, ICP-MS测定稀土元素的应用大多集中在矿物等介质中, 已有的少量关于肥料方面的应用也仅限于特定种类的肥料样品, 针对多种类型肥料的研究却鲜有报道。

上述先进的仪器分析方法均以溶液进样为主, 样品的前处理过程对测试结果有重要影响, 因此样品待测溶液的合理制备尤为重要。杨小丽等^[11]采用碱熔法测定铝土矿中稀土元素, 但该方法流程复杂, 易带来大量的基体, 会造成仪器污染。陈贺海等^[6]使用微波消解法处理铁矿石测定稀土元素, 该方法高效快速, 用酸量少, 但消解完后需要赶酸, 增加实验步骤的同时极易引入空白, 且该设备价格昂贵, 普及性较差。罗艳等^[12]采用敞开式混

收稿日期: 2020-01-06; 录用日期: 2020-03-28

基金项目: 中央级科研院所基本科研业务费专项(Y2019PT20-05); 国家自然科学基金(41301341); 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019035和GJFP2019037)。

作者简介: 陕红(1982-), 女, 山西临汾人, 高级实验师, 博士, 研究方向为无机元素检测技术。E-mail: shanhong@caas.cn。

通讯作者: 汪洪, E-mail: wanghong01@caas.cn。

合酸分解法测定地球化学样品中稀土元素含量,该方法设备简单,适用性强,但由于样品来源等因素导致了基体组成复杂、待测元素性质差异大、含量不一等问题,需对不同类型样品适用的酸消解体系进行针对性研究。

综上所述,目前我国仅有的肥料稀土元素测定标准已相对滞后,关于不同来源与不同性质肥料的前处理方法及先进仪器在该方面应用的系统研究均鲜有报道。因此本研究基于 ICP-MS 测定稀土元素的优势,在优化仪器工作参数的基础上,探究了不同酸消解体系对 ICP-MS 测定不同来源肥料中稀土元素的影响,为相关测试标准的建立提供理论及技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及材料

电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS):美国安捷伦公司,型号为7700;超纯水仪(美国Millipore公司);电子分析天平(型号为ME215S,0.0001 g,塞特瑞斯公司);可控温电热板(HT200,格丹纳)。

ICP-MS 调谐液:介质为1%硝酸,内含10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mg、Cu、Rh、Cd、In、Ba、Ce、Pb、U,为美国安捷伦公司产品。16种稀土元素标准溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院):1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu);浓硝酸、高氯酸、盐酸、氢氟酸(均为优级纯)。

肥料样品:根据肥料生产原料以及文献[3, 10, 13-15],选取可能含有稀土元素且具有代表性的5种肥料:微量元素水溶性肥料、大量元素水溶性肥料、磷酸铵类肥料、复合肥料I和II,以上样品均取自中国农业科学院农业资源与农业区划研究所国家化肥质量监督检验中心(北京)。

1.2 实验方法

1.2.1 工作曲线线性范围及仪器检出限与精密度

将1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的16种稀土元素标准储备液通过逐级稀释的方法配置成1.0、5.0、10、25、50、100、200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液(介质为1%硝酸),分别注入ICP-MS系统中,用于绘制工作曲线。采用1%硝酸作为空白溶液,重复进样10次,通过3 δ 法估算仪器方法的检测限。将配置的25

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀土元素混合标准溶液连续重复测定7次,计算其相对标准偏差,检验仪器方法的精密度。

1.2.2 肥料样品消解方法的准确度、精密度与检出限

肥料消解方法的准确度用加标回收率来验证,具体方法为:选择一实际肥料样品,分别按照4、8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的浓度向样品中加入16种稀土元素混合标准溶液,按照下述消解方法进行分析,测定加标回收率,以验证采用本研究建立方法分析实际样品的适用性。

1.2.3 样品消解方法

王水消解法:称取肥料样品0.25 g(精确到0.0001 g),置于玻璃三角瓶中,加入6 mL 王水(盐酸:硝酸=3:1),盖上弯颈漏斗,于电热板180℃加热消解,待激烈反应过后,去掉漏斗,继续加热消解至近干,冷却后加入4 mL 20% 盐酸,加热溶解定容至50 mL 容量瓶。

二酸消解法:称取肥料样品0.25 g(精确到0.0001 g),置于聚四氟乙烯坩埚中,加入3 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸于电热板150℃加热消解,蒸发至1 mL 左右,取下冷却,再加入3 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,180℃消解1 h后,温度升至210℃赶酸。视消解情况,可再加入3 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,重复上述消解过程。至白烟冒尽取下稍冷,用2 mL (1+1) 硝酸趁热提取盐类,冷却后转移至50 mL 容量瓶,用超纯水定容,待测。

三酸消解法:称取肥料样品0.25 g(精确到0.0001 g),置于聚四氟乙烯坩埚中,加入3 mL 硝酸、2 mL 盐酸、3 mL 氢氟酸于电热板150℃加热消解,蒸发至1 mL 左右,取下冷却,再加入3 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,180℃消解1 h后,温度升至210℃赶酸。视消解情况,可再加入3 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,重复上述消解过程。至白烟冒尽取下稍冷,用2 mL (1+1) 硝酸趁热提取盐类,冷却后转移至50 mL 容量瓶,用超纯水定容,待测。

四酸消解法:称取肥料样品0.25 g(精确到0.0001 g),置于聚四氟乙烯坩埚中,加入3 mL 硝酸、2 mL 盐酸、3 mL 氢氟酸于电热板150℃加热消解,蒸发至1 mL 左右,取下冷却,再加入3 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸、2 mL 高氯酸,180℃消解1 h后,温度升至210℃赶酸。视消解情况,可再加入3 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸、2 mL 高氯酸,重复上述消解过程。至白烟冒尽取下稍冷,用2 mL (1+1) 硝酸

趁热提取盐类,冷却后转移至 50 mL 容量瓶,用超纯水定容,待测。

2 结果与分析

2.1 仪器工作条件的优化

ICP-MS 的射频功率、载气流速等参数是影响稀土元素单电荷离子、氧化物离子、双电荷离子及氢化物离子等多原子离子产率的重要因素。因此使用 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ba、Be、Ce、Co、In、Mg、Pb、Rh、U 混合调谐液调试仪器的相关参数,使各元素得到最大的灵敏度、最小的氧化物和双电荷比值(小于 3%)以及最好的分辨率(小于 0.8 u),仪器工作的具体条件表 1。

表 1 ICP-MS 工作参数

项目	参数
RF 功率 (W)	1550
等离子气流量 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	15.0
辅助气流量 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.80
雾化器流量 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.89
雾化器	同心
扫描方式	跳峰
重复测量次数	3
采样锥截取锥	镍

2.2 干扰的消除及内标元素的选择

ICP-MS 测定稀土元素的干扰主要来源于多原子离子、同质异位素和难熔氧化物离子^[16],因此需对测定元素及一般的基体效应进行校准。本实验在测定过程中通过在线三通引入内标元素 Rh、Ge、In 来监测和校正测定过程中信号的短期和长期漂移。应用计算机软件,计算形成干扰离子的丰度比值,对被干扰离子的信号强度进行校正。

2.3 ICP-MS 测定稀土元素的标准工作曲线及仪器检出限和精密度

将 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 16 种稀土元素标准溶液逐级稀释配制成 1.0、5.0、10、25、50、100、200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液,在上述已确定的仪器条件下进行分析测定并拟合线性方程。同时对 1% 硝酸空白溶液进行 10 次平行测定,以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值为检出限。结果表明,在上述浓度范围内,ICP-MS 测定 16 种稀土元素的线性关系良好,相关系数均大于 0.9990。16 种稀土元素的检出限范围为 $0.011 \sim 0.908 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 2)。将配置的 $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀土元素混合标准溶液连续重复测定 7 次,计算其相对标准偏差 (RSD)。结果显示,该仪器方法测定 16 种稀土元素的精密度良好,RSD 均小于 3%,能够满足测试需求。

表 2 ICP-MS 测定稀土元素的线性方程、相关系数、检出限和精密度

稀土元素	线性方程	相关性	检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD (%)
Sc	$y=4806.5755x+1195.6133$	0.9997	0.908	2.15
Y	$y=21042.4112x+308.8967$	0.9996	0.037	1.38
La	$y=40752.5451x+3588.25$	0.9991	0.358	1.12
Ce	$y=46445.3800x+2137.9533$	0.9997	0.090	1.00
Pr	$y=48741.3791x+263.3400$	0.9996	0.019	0.87
Nd	$y=8653.7070x+145.5600$	0.9994	0.037	0.86
Sm	$y=7373.3817x+37.7800$	0.9993	0.019	0.98
Eu	$y=27157.8612x+62.2233$	0.9996	0.013	0.89
Gd	$y=10653.8867x+46.6667$	0.9996	0.017	1.13
Tb	$y=62421.0389x+204.4467$	0.9996	0.013	0.95
Dy	$y=14737.2455x+51.1100$	0.9995	0.015	0.88
Ho	$y=59956.9202x+96.6667$	0.9995	0.012	1.06
Er	$y=20495.8450x+54.4433$	0.9995	0.013	0.93
Tm	$y=63980.7530x+91.1100$	0.9995	0.011	0.86
Yb	$y=14119.8176x+33.3333$	0.9994	0.011	0.96
Lu	$y=44059.2015x+116.6700$	0.9995	0.011	0.84

2.4 不同消解方法的准确度和精密度

肥料消解方法的准确度用加标回收率来验证。由表3可以看出,按照王水法进行消解,加标浓度为 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理组的16种稀土元素的回

收率为 $68.8\% \sim 105\%$, 其 $\text{RSD} \leq 2.85\%$; 加标浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理组的16种稀土元素的回收率为 $72.3\% \sim 104\%$, 其 $\text{RSD} \leq 2.87\%$ 。

表3 王水消解样品的准确度和精密度

元素	未加标		加标浓度 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			加标浓度 $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		
	测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Sc	2.73	2.86	5.77	75.9	2.85	8.52	72.3	1.35
Y	18.1	0.24	20.9	70.7	2.34	24.3	77.6	2.03
La	7.65	0.80	10.6	74.4	2.43	14.6	87.2	1.77
Ce	10.1	1.89	13.1	74.4	1.75	16.4	78.5	2.45
Pr	1.86	1.57	4.61	68.8	2.80	7.96	76.2	1.87
Nd	8.10	0.34	11.05	73.9	1.58	14.1	74.9	1.91
Sm	1.73	1.08	5.40	91.8	2.48	8.23	81.3	1.31
Eu	0.442	1.85	4.50	102	1.13	8.15	96.4	1.94
Gd	2.20	0.43	5.40	79.9	2.00	9.23	87.8	2.21
Tb	0.315	2.09	4.52	105	1.13	8.64	104	1.94
Dy	2.06	2.11	5.48	85.6	1.42	9.16	88.7	2.20
Ho	0.481	2.13	4.15	91.7	1.97	8.00	93.9	2.87
Er	1.57	0.77	5.26	92.2	2.55	8.53	86.9	0.52
Tm	0.239	2.38	3.88	91.0	1.58	7.38	89.3	2.12
Yb	1.77	1.62	5.39	90.5	1.80	8.76	87.4	1.01
Lu	0.299	2.83	3.71	85.2	1.99	7.38	88.5	0.73

由表4可以看出,按照二酸方法($\text{HNO}_3\text{-HF}$)进行消解,加标浓度为4和 $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,16种稀土元素的回收率分别为 $66.1\% \sim 92.0\%$ 和 $63.6\% \sim 93.7\%$, 其 RSD 分别为 $\leq 2.96\%$ 和 $\leq 2.99\%$ 。

表4 二酸消解样品的准确度和精密度

元素	未加标		加标浓度 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			加标浓度 $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		
	测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Sc	2.59	1.28	5.60	75.4	1.61	7.67	63.6	1.21
Y	17.5	0.74	20.4	71.5	1.29	23.6	75.7	2.11
La	7.49	1.88	10.7	79.2	2.64	14.2	83.4	1.98
Ce	9.67	2.41	12.6	72.8	2.24	16.2	81.9	2.05
Pr	1.71	2.56	4.35	66.1	1.07	7.37	70.7	1.36
Nd	7.42	1.14	10.5	77.4	2.15	13.3	73.0	2.69
Sm	1.57	2.53	5.13	89.0	2.33	7.90	79.2	1.30
Eu	0.401	2.52	3.94	88.5	2.19	7.57	89.6	2.57
Gd	2.01	2.20	5.20	79.6	2.69	8.84	85.3	2.99
Tb	0.288	2.13	3.80	87.8	2.55	7.10	85.2	1.69
Dy	1.90	2.51	5.19	82.4	0.71	8.66	84.6	1.73
Ho	0.443	2.98	4.12	92.0	2.96	7.94	93.7	2.09
Er	1.44	2.59	5.02	89.3	1.07	8.67	90.4	1.25
Tm	0.228	1.86	3.88	91.2	2.91	7.46	90.4	2.97
Yb	1.63	1.92	5.26	90.7	1.84	8.73	88.7	1.43
Lu	0.277	2.26	3.76	87.1	2.44	7.38	88.7	2.08

由表5可以看出,按照三酸方法($\text{HNO}_3\text{-HF-HCl}$)进行消解,加标浓度为4和 $8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,16种稀土元素的回收率分别为89.8%~106%和87.6%~109%,其RSD分别为 $\leq 2.36\%$ 和 $\leq 2.33\%$ 。

表5 三酸消解样品的准确度和精密度

元素	未加标		加标浓度 $4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			加标浓度 $8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
	测定值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Sc	3.47	1.53	7.71	106	0.77	11.1	95.7	1.47
Y	22.6	1.29	26.2	91.5	2.06	29.6	87.6	0.14
La	9.84	1.63	13.6	93.3	1.14	17.3	92.8	1.63
Ce	12.2	0.74	16.0	93.8	1.28	20.1	98.8	2.10
Pr	2.10	2.39	5.69	89.8	2.05	9.57	93.3	1.91
Nd	8.87	1.14	12.6	92.9	1.86	16.7	97.8	1.13
Sm	1.90	2.30	6.27	104	1.46	9.24	91.8	2.22
Eu	0.478	2.93	4.51	101	2.36	9.17	109	1.46
Gd	2.34	2.67	6.49	104	1.76	10.4	101	0.99
Tb	0.333	1.20	4.45	103	2.15	8.58	103	1.13
Dy	2.18	0.94	6.11	98.4	0.93	10.3	102	1.61
Ho	0.509	2.65	4.66	104	1.28	9.01	106	1.61
Er	1.66	2.82	5.86	105	2.25	9.68	100	1.71
Tm	0.253	2.65	4.19	98.5	1.83	8.56	104	1.81
Yb	1.86	2.42	5.71	96.5	1.43	9.72	98.3	2.33
Lu	0.320	2.89	4.17	96.2	1.42	8.34	100	1.28

由表6可以看出,按照四酸方法($\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4\text{-HCl}$)进行消解,加标浓度为4和 $8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,16种稀土元素的回收率分别为92.0%~113%和87.5%~110%,其RSD分别为 $\leq 2.54\%$ 和 $\leq 2.56\%$ 。

表6 四酸消解样品的准确度和精密度

元素	未加标		加标浓度 $4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			加标浓度 $8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
	测定值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)	测定值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Sc	3.49	2.02	8.02	113	1.93	12.0	107	1.05
Y	22.9	1.07	26.8	96.1	2.10	30.5	94.7	2.53
La	9.83	1.35	14.0	105	1.05	17.5	96.2	0.77
Ce	12.4	2.31	16.2	94.0	0.28	20.7	104	2.44
Pr	1.99	1.69	5.67	92.0	1.75	9.57	94.8	1.32
Nd	9.00	1.68	12.8	95.3	1.05	17.4	105	2.24
Sm	1.89	1.27	6.29	110	2.42	8.89	87.5	2.01
Eu	0.463	1.84	4.50	101	2.23	9.16	109	2.38
Gd	2.35	0.87	6.47	103	1.19	10.1	97.3	2.46
Tb	0.318	2.83	4.46	104	1.81	8.59	103	2.24
Dy	2.23	2.00	6.10	96.6	1.00	10.3	101	1.69
Ho	0.488	2.58	4.71	105	1.62	9.12	108	1.62
Er	1.68	1.47	5.81	103	1.95	10.5	110	1.71
Tm	0.248	2.33	4.36	103	1.37	8.68	105	2.21
Yb	1.86	1.60	5.87	100	1.64	9.78	99.0	1.81
Lu	0.319	2.26	4.26	98.6	2.54	8.45	102	2.56

通过对上述 4 种消解方法的回收率进行比较可以发现,三酸消解法分析 16 种稀土元素含量的回收率较为接近 100%,且变化范围窄,较为科学合理;另外,三酸消解法测定稀土元素含量的 RSD 也较小,因此该方法测定肥料样品稀土元素含量的准确度和精密度均优于其他 3 种消解方法。

不同消解方法对稀土元素回收率的影响主要与其用酸种类有关。二酸消解法的回收率最低,可能与过量的氢氟酸未予除尽有关。通常试样中的金属离子可与氟离子形成配合物的金属元素含量越高,氟离子越难除尽,残留的氟离子易与稀土等元素生成难溶的氟化物,从而导致测定结果偏低^[12]。三酸法添加了盐酸,可利用氯离子的络合作用促进难溶物复溶^[17],因此可使稀土元素的回收率有明显提高。四酸法在三酸法的基础上添加了沸点高、粘稠度低的高氯酸,可延长试样分解过程中的高温、强氧化作用时间和除氟过程,有效地改变了难溶矿物的分解效果,提高了稀土元素的回收率。另外,氢氟酸可有效增强混合酸的分解能力,因此加了氢氟酸的三酸和四酸消解法回收率均高于王水消

解法。

2.5 不同肥料样品中稀土元素含量的检测结果

应用上述建立的三酸消解-ICP-MS 测定法对随机选取的 5 种具有代表性肥料样品中 16 种稀土元素进行了分析(表 7)。结果表明,选取的 5 种肥料样品中稀土元素含量范围为:未检出 ~ 22.6 mg · kg⁻¹,可见,不同类型肥料中的稀土元素含量差异很大。其中大量元素水溶肥稀土含量最低,其次为微量元素水溶肥,复合肥料和磷酸铵类肥料中稀土元素含量则相对较高。从稀土元素的组成来看,微量元素和大量元素水溶肥中稀土元素以 Sc、Y、Ce 为主,La 含量最少,均为未检出;2 种复合肥料中稀土元素以 Y、La、Ce 为主,Tm 含量最低;磷酸铵类肥料以 Y、Ce、Sc 为主,Tm 含量最低;以上现象均可能与肥料的原材料不同有关。由于不同稀土元素的性质及其作用于人体或植物后的功能效果有差异,在实际生产过程中,应根据作物的需求,使用不同配比的含稀土元素肥料,充分发挥稀土元素的作用,同时也减少过量稀土元素对作物的危害及在土壤中的积累。

表 7 实际肥料样品中稀土元素含量

元素	微量元素水溶肥		大量元素水溶肥		磷酸铵类肥料		复合肥料 1		复合肥料 2	
	含量 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)	含量 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)	含量 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)	含量 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)	含量 (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)
Sc	1.43	1.57	0.369	2.58	6.71	2.29	3.47	1.53	2.85	2.73
Y	1.69	2.89	0.050	2.27	9.80	2.56	22.6	1.29	3.88	0.86
La	nd	—	nd	—	4.79	3.13	9.84	1.63	3.88	2.73
Ce	0.841	2.92	0.112	2.38	7.78	2.92	12.2	0.74	7.69	1.76
Pr	0.150	1.70	0.013	3.03	0.799	3.08	2.10	2.39	0.760	1.20
Nd	0.568	0.57	0.046	2.64	3.58	2.86	8.87	1.14	2.98	1.20
Sm	0.293	2.54	0.013	3.39	0.780	2.69	1.90	2.30	0.591	1.27
Eu	0.089	1.75	0.004	3.97	0.258	3.38	0.478	2.93	0.139	2.13
Gd	0.377	2.38	0.012	3.04	1.14	1.92	2.34	2.67	0.610	2.08
Tb	0.119	2.78	0.004	3.07	0.144	3.13	0.333	1.20	0.086	3.01
Dy	0.377	2.18	0.011	2.81	0.872	2.04	2.18	0.94	0.530	2.27
Ho	0.133	1.69	0.004	3.12	0.191	2.91	0.509	2.65	0.113	2.33
Er	0.229	1.52	0.009	2.68	0.640	2.52	1.66	2.82	0.351	2.23
Tm	0.048	2.61	0.004	3.75	0.089	3.53	0.253	2.65	0.053	3.17
Yb	0.188	1.96	0.014	3.22	0.682	2.35	1.86	2.42	0.354	3.07
Lu	0.060	1.63	0.003	5.06	0.106	2.71	0.320	2.89	0.054	3.56

注: nd 表示未检出,该法 La 的检出限为 0.005 mg · kg⁻¹。

3 结论

建立了硝酸-盐酸-氢氟酸三酸敞开式消解, ICP-MS 测定肥料中 16 种稀土元素的方法。由于氢氟酸可提高混合酸的分解能力, 盐酸可促进难溶物的溶解、提供更充分的反应时间, 所以可使稀土元素彻底溶解。同时三酸消解体系又避免了高氯酸的使用, 降低酸的用量和危险性, 具有高效、准确、经济的特点。ICP-MS 测定中利用干扰校正方程在线校正了元素干扰, 方法检出限、精密度、准确度均较理想科学, 适用于大批量肥料中稀土元素的快速分析。

参考文献:

- [1] Xie Y F, Li Y, Liu N N, et al. Effects of cerium nitrate on the growth and physiological characteristics in *Cyclocarya paliurus* seedlings [J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33 (8): 898-904.
- [2] Ou H M, Zhang Z L, Yao D N. Effect of La^{3+} on yield and quality traits of wheat with different gluten type [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32 (7): 672-680.
- [3] 赵颖, 郭盈琴, 黎一清, 等. ICP-MS 法检测复混肥料中稀土元素 [J]. 轻工标准与质量, 2017 (4): 33-35.
- [4] Chen Z Y, Zhu X D. Accumulation of rare earth elements in bone and its toxicity and potential hazard to health [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2008, 24 (1): 88-91.
- [5] 刘晓杰, 郝茜, 金文莉, 等. ICP-AES 法测定钕铁硼废料中稀土总量 [J]. 稀土, 2014, 35 (2): 88-91.
- [6] 陈贺海, 荣德福, 付冉冉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中 15 个稀土元素 [J]. 岩矿测试, 2013, 32 (5): 702-708.
- [7] 李小莉, 张勤. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素 [J]. 冶金分析, 2013, 33 (7): 35-40.
- [8] Poul E, Patrick I, Mclaughlin G, et al. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the globe REE crisis? [J]. Gondwana Research, 2015, 27 (2): 776-785.
- [9] 李鹰, 俞晓峰, 寿森钧, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石和水系沉积物中痕量稀土元素 [J]. 冶金分析, 2016, 36 (2): 33-37.
- [10] 李欣, 石鹏途, 杨红美, 等. ICP-MS 同时测定复混肥料中 16 种稀土元素 [J]. 南方农业学报, 2016, 47 (3): 371-376.
- [11] 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.
- [12] 罗艳, 杨桥. 混合酸比例对 ICP-MS/OES 测定地球化学样品中多元素的影响 [J]. 岩矿测试, 2017, 36 (6): 587-593.
- [13] 周宁波, 肖华. 农用复合肥添加稀土对小麦幼苗生长发育影响的研究 [J]. 湖南理工学院学报, 2004, 17 (2): 57-59.
- [14] 孟韵, 王犇, 断春生, 等. 稀土肥料的研究进展 [J]. 山东化工, 2005, 34 (5): 19-20, 24.
- [15] 徐芳, 芮玉奎, 林强. KCl 肥料中稀土元素含量分析 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (9): 3769.
- [16] 王佩佩, 李霄, 宋伟娇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素 [J]. 分析测试学报, 2016, 35 (2): 235-240.
- [17] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶 ICP-MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价 [J]. 分析试验室, 2002, 21 (5): 8-12.

Determination of rare earth elements in fertilizer by ICP-MS

SHAN Hong¹, SUN Bao-li¹, WANG Hong^{2*} [1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081; 2. Institute of Agriculture Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, China National Center for Quality Supervision and Test of Chemical Fertilizers (Beijing), Beijing 100081]

Abstract: In order to introduce the advanced technology of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) into the test of rare earth elements in fertilizers, corresponding instrument test conditions were established and the effects of four acid systems on sample digestion were compared. The results show that when using ICP-MS to determine rare earth elements, using rhodium (Rh), germanium (Ge) and indium (In) as internal standards for calibration can effectively reduce interference and compensate for matrix suppression effects and sensitivity drift. The established method has a wide linear range, a low detection limits and good precision. The recovery rate of the samples digested by $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ is higher than other digestion methods (recovery rate of earth elements is 87.6% ~ 109%) and the precision of this method was also better than other methods (relative standard deviation < 2.36%). The method is highly efficient, accurate, economic characteristics and can meet the requirements of batch rapid determination of rare earth elements content in fertilizers samples.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; fertilizer; rare earth elements