FHZDZTR0141 土壤 铍 钪 钇 镧 铈 镨 钕 钷 钐 钆 铽 镝 钬 铒 铥 镱 镥 钍 钴 镍 铜 镉 铟 铊 铅 铋 钨 钼 锡等 29 个元素的测定 ICPMS 法

F-HZ-DZ-TR-0141

土壤—铍钪钇等 29 个元素的测定—ICP-MS 法

1 范围

本方法适用于土壤，水系沉积物，硅酸盐岩石样品中铍钪钇等 29 个痕量、超痕量元素的测定，测定下限见表 1。

表 1 分析元素测定下限(μg/g)

元素	测定限	元素	测定限	元素	测定限
Be	0.04	Tb	0.02	Cu	0.3
Sc	0.03	Dy	0.04	Cd	0.07
Y	0.02	Ho	0.02	In	0.02
La	0.01	Er	0.02	Tl	0.02
Ce	0.02	Tm	0.02	Pb	0.40
Pr	0.01	Yb	0.03	Bi	0.01
Nd	0.05	Lu	0.02	W	0.02
Eu	0.02	Th	0.04	Mo	0.01
Sm	0.07	Co	0.1	Sn	0.1
Gd	0.06	Ni	0.4		

2 原理

用电感耦合等离子体(ICP)作为离子源，借助电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)仪器的分辨率高，干扰少，检出限低的特点，采用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)有机沉淀剂，使被测元素形成螯合物沉淀和三烷基氧化膦(TRPO)纤维素色层分离富集测定铍钪钇等 29 个元素。详细地研究了沉淀剂的选择、条件、陈化时间、沉淀处理以及三烷基氧化膦纤维素色层分离富集钨，钼，锡的反应机理。

3 试剂和材料

3.1 酒石酸。

3.2 APDC 溶液 10g/L，取 1g APDC 溶于 100mL 水中，过滤使用。

3.3 TRPO 纤维素。

3.4 TRPO 纤维素柱直管式(ϕ7.5×10mm)顶杯容积 30mL，纤维素用量 0.2g，使用前用 50mL 水淋洗一次，25mL 5mol/L 盐酸~0.04mol/L 酒石酸淋洗平衡，流速为 0.6mL/min。

3.5 盐酸，12mol/L，0.3mol/L，5mol/L。

3.6 酒石酸，0.05mol/L，0.01mol/L，0.04mol/L。

4 仪器

4.1 电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)仪器。

ICP-MS 仪器操作条件

4.2 射频发生器：输出功率 1250W，反射功率<5W。

氩气流量：冷却气 15L/min，辅助气 0.5L/min，载气 0.75L/min，试样提升量 1.7L/min。

接口参数：取样锥孔径 1.2mm，截取锥孔径 0.5mm，取样深度 10mm。

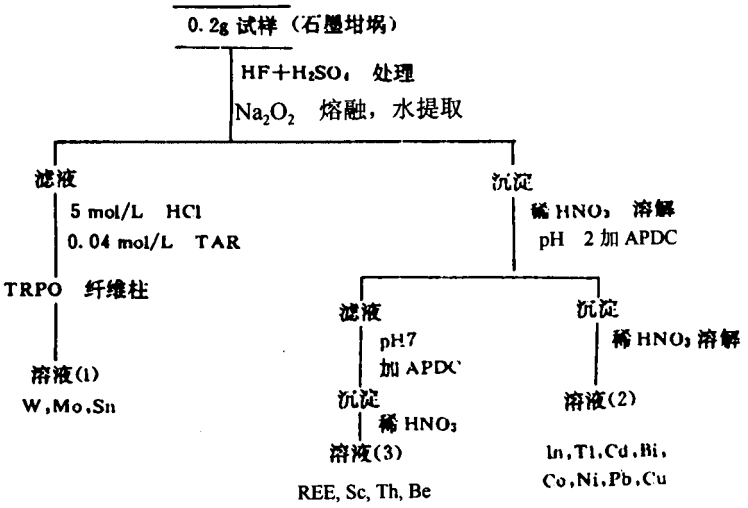
数据获取参数：多元素扫描方式(溶液 2，3)，扫描质量范围 6~240amμ，跳过区域 12~22，36~43amμ。MCA2048 道，扫描次数 100 次，每道扫描时间 400μs。多元素跳峰方式(溶液 1)，顶峰取点数 3 点，点间跨度 10 度，跳峰扫描次数 10 次，跳峰停留时间 0.3s。

5　试样的制备

将样品粉碎至粒度 100μm ~74μm，在干净的房间风干。称样测定时，另称一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6　试样溶液的制备

6.1　试样溶液的制备



分析流程如下图。具体操作步骤如下：称取 0.2g 风干土样(精确至 0.0001g)于 10mL 石墨坩埚中，加 8mL 氢氟酸，0.3mL 硫酸，低温电热板上加热分解，蒸干，冷却，称入 1g 过氧化钠熔融，放入 100mL 烧杯中，加 30mL 水煮沸除去过氧化氢，用慢速滤纸过滤，10g/L 过氧化钠洗杯及沉淀 5~6 次，滤液(1)保留。氢氧化物沉淀用 10mL 沸硝酸(1+3)和 2mL 硝酸(1+1)溶解于原烧杯中，用热水洗 8~10 次，滤纸弃去。滤液(2)加入 2 滴 0.1%百里酚蓝指示剂，在 pH 计上调至 pH2，加入 5mL 10g/L APDC 沉淀剂，铟、铊、镉、铋、钴、镍、铅、铜被沉淀，陈化 2h 过滤，水洗沉淀 5~6 次，滤液(3)保留。沉淀同样用 10mL 硝酸(1+3)和 5mL 硝酸(1+1)溶解，蒸至近 1mL 转入 10mL 比色管中，加入 1mL 1000ng/mL 铑内标溶液，水稀释至刻度测定。接着向滤液(3)加入 2 滴 1g/L 中性红指示剂，调至 pH7，加入 5mL 10g/L APDC 沉淀剂，稀土元素、钪、钍、铍被沉淀。以下手续同前处理。滤液(1)放水浴上蒸至湿盐状，准确加入 10mL 水，0.7mL 200g/L 酒石酸和 12mL 12mol/L 盐酸，此时溶液为 5mol/L 盐酸-0.04mol/L 酒石酸介质，将溶液倒入已用 5mol/L 酒石酸(25mL)淋洗平衡过的 TRPO 纤维柱内，流速 0.6mL/min，溶液流完后，用 5mL 淋洗液洗杯及柱各 4 次，流出液和淋洗液弃去。吸附在柱上的钨、钼、锡先用 20mL 热的 0.3mol/L 盐酸-0.05mol/L 酒石酸洗脱钨及大部分钼，继用 25mL 热的 0.01mol/L 酒石酸洗脱锡及小部分钼，洗脱液置水浴蒸至近 1mL，转入 10mL 比色管中，加入 1mL 1000ng/mL 铑内标溶液，水稀释至刻度，摇匀，测定。

6.2　标准溶液的制备

被测定的 29 个元素全部用光谱纯金属或化合物配制成 1mg/mL 单元素贮备液，然后配制成浓度为 10μg/mL 的混合标准贮备液。使用前，溶液(2)，(3)测定 26 个元素，将混合元素标准贮备液稀释至 100ng/mL，并加入内标铑 100ng/mL[硝酸(2+98)]。溶液(1)为测定另 3 个元素，将混合元素标准贮备液稀释至 100ng/mL，并加入内标铑 100ng/mL[1.2g/L 酒石酸-盐酸(3+97)]。

6.3　分析元素质量数列表 2

表 2　分析元素质量数

元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数
Be	9	Tb	159	Cu	63
Sc	45	Dy	163	Cd	114
Y	89	Ho	165	In	115
La	139	Er	166	Tl	205
Ce	140	Tm	169	Pb	208
Pr	141	Yb	174	Bi	209
Nd	146	Lu	175	W	184
Sm	147	Th	232	Mo	98
Eu	153	Co	59	Sn	120
Gd	157	Ni	60		

7　结果计算

将测出各元素的结果，按下式进行水份校正。

$$w(x)=\frac{\rho}{m\times K}$$

$w(x)$——某个被测出元素的质量分数，μg/g。

ρ ——测出元素的质量浓度，μg/g。

m——测定样品的质量，g。

K——水份系数。

8 精密度

取一个试样平行测定 10 次，其 RSD%列表 3。

表 3 测定各元素的 RSD%

元素	RSD%	元素	RSD%	元素	RSD%
La	4.7	Er	10.0	Bi	8.1
Ce	3.1	Tm	10.0	Pb	6.8
Pr	8.0	Lu	13.0	Tl	6.2
Nd	5.2	Y	6.5	Th	6.8
Sm	7.5	Yb	9.5	Be	10.0
Eu	3.7	Co	5.6	Sc	6.9
Gd	6.5	Ni	5.9	W	9.2
Tb	7.7	Cu	3.0	Mo	7.0
Dy	4.8	Cd	8.8	Sn	9.5
Ho	10.5	In	9.5		

注 1：测定铟等元素溶液(2)的流程，各元素的回收率在 94~105%之间。

注 2：测定稀土等元素溶液(3)的流程，各元素的回收率在 94~102%之间。

注 3：测定钨、钼、锡溶液(1)的流程，回收率为：W98.6%，Mo 98.4%，Sn 100.8%。

9 参考文献

[1] 阙松娇等. 化探样品中 29 个痕量、超痕量元素 ICP-MS 分析方法研究. 一九九二年度岩矿测试科研及试验成果汇编.地矿部岩矿测试技术研究所，1993，24~32.