

复混肥料中稀土元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

Determination of rare-earth in compound fertilizers by inductively coupled plasma
mass spectrometry

2017 - 02 - 20 发布

2017 - 03 - 20 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂或材料	1
5 仪器设备	2
6 样品	2
7 试验步骤	2
8 试验数据处理	3
9 精密度	3
10 检出限	3
11 定量限	3
附录 A（规范性附录） 微波消解参考条件	4
附录 B（资料性附录） 稀土元素氧化物的换算系数	5

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由广西壮族自治区产品质量检验研究院提出

本标准起草单位：广西壮族自治区产品质量检验研究院。

本标准主要起草人：黎一清、郭盈岑、赵颖、何晓蓉、黎德勇、吉日文、覃梅、李宝升、张英宁、黎志诚。

复混肥料中稀土元素的测定

电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了电感耦合等离子体质谱法测定复混肥料中稀土元素的方法。

本标准适用于复混肥料中钇(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)的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8571 复混肥料 实验室样品制备

3 原理

试样经微波消解后，注入ICP-MS，在一定浓度范围，其离子强度与待测元素含量成正比，与标准系列比较，外标法定量。

4 试剂或材料

除另有说明外，在分析中仅使用确认的优级纯试剂和GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 硝酸。
- 4.2 过氧化氢（30%）。
- 4.3 硝酸溶液（体积份数为5%）：取50 mL硝酸（4.1），用水稀释至1 000 mL。
- 4.4 稀土标准溶液：稀土金属元素混合标准溶液，质量浓度为100 ng/mL（HNO₃介质）。
- 4.5 标准贮备液（10 μg/mL）（Rh、In、Re）。
- 4.6 仪器调谐贮备液（10 ng/mL）（Li、Co、In、U）。
- 4.7 标准曲线工作溶液：取适量元素混合标准使用溶液，用硝酸溶液配制成浓度为0 μg/L、0.050 μg/L、0.100 μg/L、0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L的标准系列或浓度为0 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L的标准系列，亦可依据样品溶液中稀土元素浓度适当调节标准系列浓度范围。
- 4.8 内标使用液（1 μg/mL）：取适量内标贮备液（10 μg/mL），用硝酸溶液（4.3）稀释10倍，浓度为1 μg/mL。
- 4.9 仪器调谐使用液（1 ng/mL）：取适量仪器调谐贮备液，用硝酸溶液（4.3）稀释10倍，浓度为1 ng/mL。

5 仪器设备

- 5.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。
- 5.2 高压密闭微波消解系统，配有聚四氟乙烯高压消解罐。
- 5.3 50℃~200℃控温电热板。
- 5.4 分析天平：感量为0.0001g。

6 样品

应按GB/T 8571规定的方法执行。称取 $1\text{ g} \pm 0.2\text{ g}$ （精确至0.1 mg）试样于高压消解罐中，加5 mL硝酸（4.1）于70℃恒温电热板上加热40 min后，再加入2 mL过氧化氢（4.2），旋紧管盖，按微波消解仪的标准操作步骤进行消解（消解条件参见表A.1）。消解完全冷却至室温后，缓慢打开罐盖排气，将高压消解罐放入控温电热板上，于140℃赶酸。消解罐取出放冷，将消化液转移至50 mL容量瓶中，用少量硝酸溶液（4.4）分3次洗涤罐，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

7 试验步骤

7.1 测定参考条件

7.1.1 参考条件如下：

- 射频功率：1 350 W；
- 等离子体气流量：0.95 L/min；
- 辅助气流量：0.80 L/min；
- 载气流量：14 L/min；
- 雾化室温度：2℃；
- 雾化器：同心圆型；
- 采集模式：跳峰；
- 测定点数：3；
- 检测方式：自动；
- 重复次数：3次。

7.1.2 在调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法及选择各待测元素同位素钇（⁸⁹Y）、镧（¹³⁹La）、铈（¹⁴⁰Ce）、镨（¹⁴¹Pr）、钕（¹⁴⁶Nd）、钐（¹⁴⁷Sm）、铕（¹⁵³Eu）、钆（¹⁵⁷Gd）、铽（¹⁵⁹Tb）、镝（¹⁶³Dy）、钬（¹⁶⁵Ho）、铒（¹⁶⁶Er）、铥（¹⁶⁹Tm）、镱（¹⁷²Yb）、镥（¹⁷⁵Lu），在线引入标准使用溶液，观测灵敏度，使仪器产生的信号强度为400 000 cps~600 000 cps。测定脉冲模拟转换系数，符合要求后，将试剂空白、标准系列、样品溶液依次进行测定。

7.2 标准曲线的制作

根据实际情况选择合适浓度的标准系列工作液分别注入电感耦合等离子质谱中，测定相应的信号响应值，以标准工作液的浓度为横坐标，以响应值为纵坐标，绘制标准曲线。

7.3 试样溶液的测定

根据样品实际情况，将样品溶液进行适量稀释，将稀释后溶液注入电感耦合等离子质谱仪中，得到相应的信号响应值，根据标准曲线得到待测液中相应元素的浓度，同时进行平行测定。

8 试验数据处理

试样中第 i 个稀土元素含量按照式 (1) 计算:

$$X_i = \frac{(C_i - C_{i0}) \times V}{w \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i —— 样品中第 i 个稀土元素含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

C_i —— 样液中第 i 个稀土元素测定值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

C_{i0} —— 样品空白液中第 i 个稀土元素测定值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

V —— 样品消化液定容体积, 单位为毫升 (mL);

w —— 样品称样量, 单位为克 (g);

1000 —— 单位转换。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示, 保留3位有效数字。

若分析结果需要以氧化物含量表示, 则参见附录B, 将各元素含量乘以换算系数F。

9 精密度

样品中稀土元素含量小于或等于 $10 \mu\text{g/kg}$ 时, 在重复条件下获得两次独立结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%; 含量大于 $10 \mu\text{g/kg}$ 时, 在重复条件下获得两次独立结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

10 检出限

取样 $(1.0 \pm 0.2) \text{ g}$ (精确至 0.1 mg), 定容至 50 mL , 根据实际情况上机前对样品进行稀释。测定各稀土元素的检出限 ($\mu\text{g/kg}$) 分别为Y 0.2、La 0.4、Ce 0.5、Pr 0.06、Nd 0.2、Sm 0.1、Eu 0.03、Gd 0.1、Tb 0.03、Dy 0.06、Ho 0.03、Er 0.03、Tm 0.03、Yb 0.03、Lu 0.03。

11 定量限

取样 $(1.0 \pm 0.2) \text{ g}$ (精确至 0.1 mg), 定容至 50 mL , 根据实际情况上机前对样品进行稀释。测定各稀土元素的定量限 ($\mu\text{g/kg}$) 分别为Y 0.6、La 1.2、Ce 1.5、Pr 0.2、Nd 0.6、Sm 0.3、Eu 0.09、Gd 0.3、Tb 0.1、Dy 0.2、Ho 0.1、Er 0.1、Tm 0.1、Yb 0.1、Lu 0.1。

附录 A
(规范性附录)
微波消解参考条件

微波消解参考条件见表A.1。

表A.1 微波消解参考条件

步骤	控制温度 ℃	升温时间 min	恒温时间 min
1	室温~120	15	5
2	120~180	10	15

附 录 B
(资料性附录)
稀土元素氧化物的换算系数

稀土元素及其常见氧化物，各元素换算为氧化物的换算系数见表B.1。

表B.1 稀土元素及其常见氧化物，各元素换算为氧化物的换算系数

元素 A	原子量 M	氧化物 AmOn	分子量 M	m	换算系数 F
Y	88.91	Y ₂ O ₃	225.8	2	1.270
La	138.9	La ₂ O ₃	325.8	2	1.173
Ce	140.1	CeO ₂	172.1	1	1.228
Pr	140.9	Pr ₆ O ₁₁	1021.4	6	1.208
Nd	144.2	Nd ₂ O ₃	336.4	2	1.166
Sm	150.4	Sm ₂ O ₃	348.8	2	1.160
Eu	152.0	Eu ₂ O ₃	352.0	2	1.158
Gd	157.3	Gd ₂ O ₃	362.6	2	1.153
Tb	158.9	Tb ₄ O ₇	747.6	4	1.176
Dy	162.5	Dy ₂ O ₃	373.0	2	1.148
Ho	164.9	Ho ₂ O ₃	377.8	2	1.146
Er	167.3	Er ₂ O ₃	382.6	2	1.143
Tm	168.9	Tm ₂ O ₃	385.8	2	1.142
Yb	173.0	Yb ₂ O ₃	394.0	2	1.139
Lu	175.0	Lu ₂ O ₃	398.0	2	1.137

注：各元素换算为氧化物的换算系数F

$$A = M_{[AmOn]} / (m \cdot M_{[A]}) \dots \dots \dots (B.1)$$

式中：

A —— 稀土元素；

M_[A] —— 稀土元素相对原子质量；

M_[AmOn] —— 稀土氧化物相对分子质量；

m —— 稀土氧化物分子式中稀土元素的摩尔系数。

中华人民共和国广西地方标准

复混肥料中稀土元素的测定

电感耦合等离子体质谱法

DB45/T 1487—2017

广西壮族自治区质量技术监督局统一印刷

版权专有 侵权必究