

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.008

电热消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 法测定土壤中镱、铪、钽、钨四种高能稀土元素

崔海洋

(中国建筑材料工业地质勘查中心 吉林总队,长春 130000)

摘要 镱(¹⁷²Yb)、铪(¹⁷⁸Hf)、钽(¹⁸¹Ta)、钨(¹⁸²W)四种稀土元素质量数均高于 170,第一电离能分别为 601、656、759、767 kJ/mol,高于平均电离能 486 kJ/mol,属于难电离元素,且在土壤中含量较低。通过选择合适的消解体系,采用碰撞模式去除多原子离子干扰,选择¹⁹³Ir 内标校正基体干扰,建立了电热消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中镱、铪、钽、钨四种高能稀土元素的方法。4 种元素校准曲线的线性均大于 0.999,检出限在 0.05~0.5 μg/g,用土壤标准物质 GSS-8、GSS-13 进行验证,平均相对标准偏差(RSD)在 3.2%~12.4%,加标回收率为 88%~115%,各元素的测定值与标准值吻合。

关键词 电感耦合等离子体质谱仪;碰撞模式;质谱干扰校正;稀土元素

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)03-0039-04

Determination of Four High Energy Rare Earth Elements in Environmental Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Electrothermal Digestion

CUI Haiyang

(Jilin Branch of China National Geological Exploration Center of Building Materials Industry, Changchun, Jilin 130000, China)

Abstract The mass numbers of ytterbium, hafnium, tantalum and tungsten are all higher than 170, The first ionization energy is 601, 656, 759, 767 kJ/mol, which is higher than the average ionization energy of 486 kJ/mol, belonging to the difficult ionization element, and the content in the soil is relatively low. In this paper, by choosing a suitable digestion system, using collision mode to diminish polyatomic ion interference, choosing ¹⁹³Ir internal standard to correct matrix interference, establish the method of four high energy rare earth elements in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal digestion. The calibration curve $r > 0.999$, the detection limit of the method between 0.05~0.5 μg/g. Using the new method to analysis the national standard soil samples of GSS-8、GSS-13, the average RSD between 3.2%~12.4%, the recovery rate was 88%~115%, determination of the value of each element is consistent with the standard value.

Keywords inductively coupled plasma mass spectrometry; collision mode; mass spectrum interference correction; rare earth element

收稿日期:2019-12-15 修回日期:2020-04-02

作者简介:崔海洋,男,工程师,主要从事环境检测与管理。E-mail:409798928@qq.com

本文引用格式:崔海洋. 电热消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 法测定土壤中镱、铪、钽、钨四种高能稀土元素[J]. 中国无机分析化学,2020,10(3):39-42.

CUI Haiyang. Determination of Four High Energy Rare Earth Elements in Environmental Soil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Electrothermal Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3):39-42.

前言

镱(¹⁷²Yb)、铪(¹⁷⁸Hf)、钽(¹⁸¹Ta)、钨(¹⁸²W)四种稀土元素质量数均高于 170, 第一电离能在 601、656、759、767 kJ/mol, 高于平均电离能 486 kJ/mol, 属于难电离元素, 且在土壤中含量较低。常规的诸如石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)、火焰原子吸收光谱法(FAAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法等抗干扰能力较弱, 检出限较高, 对四种元素的测试爱莫能助^[1]。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有一次可以测试多种元素、抗冲击能力强、检出限低的特点, 不仅可以对土壤中常量元素进行分析, 而且针对痕量重金属的分析有独特的优势^[2]。田春霞^[3]总结了质谱法分析稀土元素应用进展, 认为 ICP-MS 法相较于重量法、滴定法、分光光度法等, 具有很大优势, 大大提高了元素的检出率。孙朝阳等^[4]采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 消解和 Na₂O₂ 熔融的方式对岩石中镧(La)等 15 种稀土元素进行测定, 方法精密度和准确度较好。

本文通过选择合适的消解体系, 采用碰撞模式去除物理干扰, 选择¹⁹³Ir 内标校正基体干扰, 对上述元素进行测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪(美国热电公司), 72 位全自动消解仪(加拿大火神公司), 超纯水机(美国密理博公司), 万分之一天平(瑞士梅特勒托利多), 特氟龙消解罐, 纯度>0.999 的氩气。

地球物理地球化学勘查研究所研制的土壤和水

系沉积物标准物质 GSS-12、GSS-13、GSS-8。

HNO₃ 采用摩尔级, 来自北京化学试剂厂; HCl、HF、HClO₄ 均为优级纯。

铱(Ir)内标溶液采用百灵威试剂, 浓度为 20 μg/mL; 长期(Yb)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)标准储备溶液(1 000 μg/mL, 百灵威试剂); 实验使用超纯水由 Millipore 公司超纯水机制备; 所有玻璃容器用 8% 硝酸浸泡 48 h 后, 先后由自来水、纯水分别冲洗、烘干、备用。

通过逐级稀释配制溶液, 元素镱(Yb)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)浓度为 0、0.5、1、2.5、5、10、25 ng/mL, 介质为 2% 硝酸混合而成。

内标溶液 Ir 用 HNO₃(2%)稀释配制至 10 ng/mL 浓度, 内标采取三通方式在线加入。

1.2 消解仪程序优化

准确称量 0.2 g(±0.000 1 g)干燥土样于 TFM 底部, 按照表 1 步骤进行消解处理。盐酸为弱还原性酸, 具有一定的络合性, 加入少量盐酸有利于难溶矿物盐的溶解, 过量的盐酸会导致 Cl⁻大量存在, 干扰 ICP-MS 的测定。硝酸具有氧化性, 可以进一步对土样进行氧化和溶出。氢氟酸作用是破坏土壤晶格, 对硅酸盐类、二氧化硅等以硅晶格形式存在的稀土元素进行释放, 但是氢氟酸过量会导致 F⁻与稀土元素形成不溶沉淀物。高氯酸具有强氧化性, 主要作用是分解有机态稀土元素, 本次实验加入 4 mL 高氯酸。

消解完毕后利用 ICP-MS 仪进行测定, 内标采用三通方式在线加入, 实时校正土壤基体效应, 浓度为 10 ng/mL。如表 1 所示, 难消解的土壤可再次重复步骤 9 及步骤 10, 直至将土壤消解至澄清透明。

表 1 全自动消解仪程序设置

Table 1 Automatic digestion instrument procedure

步骤	描述	步骤	描述
1	加入 0.5 mL 盐酸	7	200 °C, 加热 90 min
2	升温至 80 °C, 保持 3 min	8	支架升起, 移盖, 冷却 10 min
3	加入 10 mL 硝酸	9	加入 3 mL 硝酸; 1 mL 氢氟酸
4	升温至 120 °C, 保持 20 min	10	200 °C, 加热 120 min
5	加入 8 mL HF; 4 mL 高氯酸	11	支架升起, 冷却 15 min
6	支架升起, 加盖	12	用水定容至 50 mL

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的优化

碰撞模式(KED)是利用干扰元素的比表面积

较大的特点、采用氦气对其进行撞击, 从而达到去除干扰的目的。但是对于 iCAP RQ 的碰撞气流量需要进行优化:首先, 将仪器进样方式切换到手动进样, 插入调谐液中, 以 0.5 mL/min 为梯度在 2.0~

8.0 mL/min 范围内逐步提升碰撞气的流量;其次,观察⁵⁹Co/⁷⁵CoO⁺比值及⁵⁹Co 的灵敏度,随着碰撞气流量不断增加,⁵⁹Co 的响应值有显著下降,而氧化物干扰⁷⁵CoO⁺逐步上升,5 mL/min 时,响应值为 32 159 cps,增加至 5.5 mL/min 后,灵敏度下降至 30 000 cps 以下;最后,综合考虑灵敏度和干扰物质,确定碰撞气流量为 5 mL/min,详见图 1。

ICP-MS 最优化工作参数详见表 2。

平均金属元素第一电离能在 374~598 kJ/mol,通常 ICP-MS 积分时间统一设置为 0.05 s,对 Yb、Hf、Ta、W 等 4 种元素采取延长积分时间的手段,确保元素完全电离,达到准确测试的目的,详见表 3。

表 2 ICP-MS 工作参数

Table 2 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF 发生器功率/W	1 550	模拟阶段电压/V	-1 833
等离子体气流量(Ar)/(L·min ⁻¹)	14	脉冲阶段电压/V	897
辅助气流量(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.8	积分时间/s	见表 3
雾化气流量(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.98	嵌片厚度/mm	3.5
矩管水平/mm	-0.57	采样深度/mm	5
矩管垂直/mm	-0.14	碰撞气	氦气
雾室温度/°C	2.3	碰撞气流量/(mL·min ⁻¹)	5
采样锥孔径/mm	1.1	氧化物产率($I_{CeO^+/Ce}$)	0.01
截取锥孔径/mm	0.5	双电荷产率($I_{Ba^{++}/Ba}$)	0.01

表 3 ICP-MS 各元素积分时间表

Table 3 Integral Time Table of ICP-MS Elements

元素	Yb	Hf	Ta	W
积分时间/s	3	3	5	5

2.2 质谱干扰校正

质谱干扰主要包括同量异位素干扰、多原子离子干扰以及双电荷干扰。对于稀土元素,最主要的干扰就是多原子离子重叠干扰即轻稀土元素的氧化物和氢氧化物对重稀土元素的干扰,质谱干扰情况和采取措施如表 4 所示。

2.3 非质谱干扰校正

土壤基体效应可以导致 ICP-MS 测试信号漂移,干扰测试的准确性。采用新疆北部标准土 GSS-

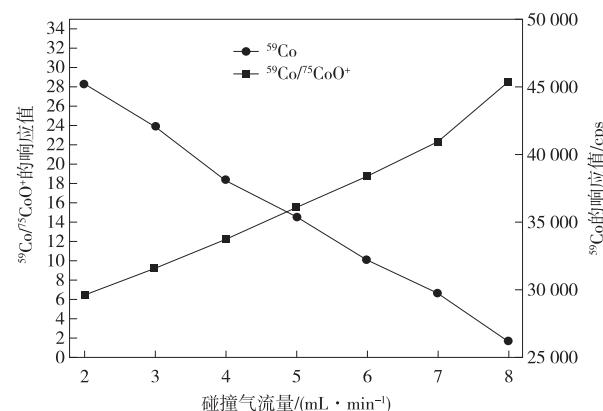


图 1 碰撞气流量选择优化图

Figure 1 Schematic diagram of collision gas flow optimization.

表 2 ICP-MS 工作参数

Table 2 Operating parameters of ICP-MS

12 进行内标校正实验:10 ng/mL 的¹⁹¹Ir 内标溶液通过三通在线加入,各元素的加标回收率范围由 74%~138% 提升至 90%~99%,详见表 5。

2.4 校准曲线绘制及检出限

本次实验干燥土样质量 0.2 g,最后定容 50 mL, $C(\mu\text{g/g}) = [C(\text{ng/mL}) \times 50 \div 1000] \div 0.2$,根据 HJ168—2010^[5] 中要求,连续 21 次测定消解空白,根据将浓度按质量比表示,计算标准偏差 S ,后根据 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限,如表 6 所示。

2.5 精密度和准确度实验

对 GSS-8、GSS-13 标准品按照实验方法进行消解至澄清透明,连续测定 6 次,取平均值且计算相对标准偏差 RSD。

表 4 干扰校正汇总

Table 4 Summary of interference correction

序号	同位素	存在干扰	去除干扰方式
1	¹⁷² Yb	物理干扰;基体干扰; ¹³² Xe ⁴⁰ Ar ⁺ ,26.8%; ¹⁵⁸ Gd ¹⁴ N ⁺ ,24.7%; ¹⁶⁰ Gd ¹² C ⁺ ,21.6%; ¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O ⁺ ,20.4%	
2	¹⁷⁸ Hf	物理干扰;基体干扰; ¹³⁸ Ba ⁴⁰ Ar ⁺ ,71.4%; ¹⁶⁶ Er ¹² C ⁺ ,33.2%; ¹⁶⁴ Dy ¹⁴ N ⁺ ,28.1%; ¹⁶² Dy ¹⁶ O ⁺ ,25.4%	
3	¹⁸¹ Ta	物理干扰;基体干扰; ¹⁶⁵ Ho ¹⁶ O ⁺ ,99.7%; ¹⁴¹ Pr ⁴⁰ Ar ⁺ ,99.6%; ¹⁶⁹ Tm ¹² C ⁺ ,98.9%; ¹⁸⁰ Hf ¹ H ⁺ ,35.1%; ¹⁶⁴ Dy ¹⁶ O ¹ H ⁺ ,28.1%; ¹⁶⁷ Er ¹⁴ N ⁺ ,22.9%;	碰撞气 5 mL/min;延长积分时间
4	¹⁸² W	物理干扰;基体干扰; ¹⁸¹ Ta ¹ H ⁺ ,99.9%; ¹⁶⁵ Ho ¹⁶ O ¹ H ⁺ ,99.7%; ¹⁶⁶ Er ¹⁶ O ⁺ ,33.5%; ¹⁴² Nd ⁴⁰ Ar ⁺ ,27.0%; ¹⁶⁸ Er ¹⁴ N ⁺ ,26.7%	

表 5 内标元素实时校正结果比对表

Table 5 Comparison of real-time correction results of internal standard elements

元素	参考值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	未加入内标校正前		内标实时校正后	
		测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/%	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/%
^{172}Yb	2.9 ± 0.2	3.5	138	2.9	90
^{178}Hf	5.5 ± 0.4	6.9	89	5.5	99
^{181}Ta	0.85 ± 0.07	0.75	74	0.86	95
^{182}W	1.64 ± 0.10	1.88	83	1.63	98

表 6 方法校准曲线方程相关信息

Table 6 Method calibration curve equation related information

序号	元素	校准曲线	相关系数	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	^{172}Yb	$Y = 52.799x + 67$	0.9995	0.05
2	^{178}Hf	$Y = 58.040x + 377$	0.9996	0.02
3	^{181}Ta	$Y = 197.756x + 1.145$	0.9995	0.3
4	^{182}W	$Y = 49.118x + 1.540$	0.9997	0.5

将 GSS-8、GSS-13 标准样品称量 3 份, 1 份为测试样, 2 份为双平行样, 在双平行样中挑选 1 份加入精确称量的土壤标准样品作为加标样, 与样品进行同步消解、定容、测试。结果详见表 7。

表 7 数据显示对于土壤标样的测定值与证书推

荐值基本吻合。GSS-8 的 RSD 在 3.7%~11.1%, 加标回收率 88%~113%; GSS-13 的 RSD 在 2.7%~13.7%, 加标回收率 89%~117%。两种标准土的平均 RSD 在 3.2%~12.4%, 加标回收率 88%~115%, 表明该方法精密度和准确度较好。

表 7 精密度及准确度测定结果表

Table 7 Precision and accuracy test results

元素	GSS-8					GSS-13				
	参考值	测试均值	精密度	加标量	回收率	参考值	测试均值	精密度	加标量	回收率
^{172}Yb	2.8 ± 0.2	2.9	11.1	2.0	107	2.6 ± 0.2	2.7	13.7	2.0	117
^{178}Hf	7.0 ± 0.8	7.1	5.0	5.0	95	7.0 ± 0.5	7.1	7.8	5.0	89
^{181}Ta	1.05 ± 0.25	1.03	4.3	1.0	113	1.02 ± 0.09	1.02	5.7	1.0	101
^{182}W	1.7 ± 0.2	1.6	3.7	1.0	88	1.6 ± 0.1	1.7	2.7	1.0	93

3 结论

基于碰撞模式去除多原子离子干扰, 采用 $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ 消解体系, 选择 ^{193}Ir 内标校正基体干扰, 对镱(^{172}Yb)、铪(^{178}Hf)、钽(^{181}Ta)、钨(^{182}W)四种元素进行延长积分时间测试, 效果理想, 准确度和精密度较好。

参考文献

- [1] 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.
WANG Peipei, LI Xiao, SONG Weijiao. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(2):235-240.
- [2] 张更宇, 吴超, 邓宇杰. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 联用技术的应用及展望[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(3):19-26.
ZHANG Gengyu, WU Chao, DENG Yujie. Application and outlook of the hyphenated ICP-MS technology[J].

Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3):19-26.

- [3] 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 Chunxia. Application of ICP-MS in rare earth elements analysis[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(12):1477-1482.
- [4] 孙朝阳, 杨凯, 代小吕, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石中稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(4):48-52.
SUN Chaoyang, YANG Kai, DAI Xiaolv, et al. Determination of rare earth elements in rock by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(4):48-52.
- [5] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
Ministry of Environmental Protection. Environmental monitoring—Technical guideline on drawing and revising analytical method standards: HJ168—2010[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010.