

## F-HZ-DZ-TR-0145

### 土壤—稀土元素的测定—ICP 多道扫描直读光谱法

#### 1 范围

本方法适用于各种类型地质及土壤样品中稀土元素的测定。

用电感耦合等离子体 (ICP) 光源激发光谱作分析, 校准曲线的线性动态范围可达 4~5 数量级。各稀土元素的检出限为 ( $\mu\text{g/g}$ ): La 0.002, Ce 0.027, Pr 0.014, Nd 0.01, Sm 0.01, Eu 0.0017, Gd 0.007, Tb 0.003, Dy 0.0013, Ho 0.0012, Er 0.09, Tm 0.0019, Yb 0.0004, Lu 0.024, Y 0.0006。

#### 2 原理

用电感耦合等离子体 (ICP) 作为激发光源, 利用 ICP 光源温度高, 稳定性好, 检出限低, 基体组份影响小, 线性动态范围宽的特点。试样经萃淋树脂分离富集后, 可同时测定, 分析结果很好。

#### 3 试剂和材料

3.1 P<sub>507</sub> 萃淋树脂柱 8mm×80mm。

3.2 三乙醇胺提取液 (1+19), 100mL 溶液中加入 20mg 氯化镁作为共沉淀剂。

3.3 间安黄指示剂水溶液, 3g/L。

3.4 钺酸钠溶液, 3g/L。

3.5 一氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液: pH 2.4, 取 50g 一氯乙酸溶于 440mL 纯水中, 加入 25g 结晶乙酸钠。

3.6 杂质洗脱液, 20g/L 氯化钠与 10g/L 一氯乙酸混合液。

3.7 盐酸, 3mol/L, 4mol/L。

#### 4 仪器

4.1 ICP-AES 多道直读光谱仪, 60+1 个通道, 0.75m, 带有光谱移位器, 自动背景校正, 元素间相互干扰校正软件。

4.2 射频发生器, 输出功率 1000W, 反射功率<5W。

4.3 试液用蠕动泵送入高盐雾化器。氩气流量: 冷却气 17L/min, 载气 0.4L/min, 试液提升量 3mL/min。

4.4 计算机, 带有专用软件, 能执行仪器控制, 曲线拟合, 打印格式, 数据收集, 干扰校正, 分析结果的平均与数据打印等功能。

#### 5 试样的制备

将样品粉碎至粒度 100 $\mu\text{m}$ ~74 $\mu\text{m}$ , 在干净的房间风干, 待用。称样测定时, 另称取一份试样测定吸附水, 最后换算成烘干样计算结果。

#### 6 操作步骤

##### 6.1 试样溶液的制备

称取 1g 风干土样 (精确至 0.0001g), 置于刚玉坩埚中, 加少量水润湿, 加 10mL 氢氟酸, 1mL 硫酸, 在电热板上加热分解并蒸发至 SO<sub>3</sub> 白烟冒尽。加入 2g 过氧化钠, 于 650℃ 高温炉中熔融 10~15min, 取出冷却, 将坩埚置于 250mL 烧杯中, 加入 150mL 热的 50g/L 三乙醇胺浸取, 用水洗净坩埚, 滴入几滴 3g/L 钺酸钠溶液, 盖上表皿, 煮沸除去过氧化氢, 取下烧杯, 加少许纸浆, 搅匀, 冷却至室温后用中速滤纸过滤, 滤液丢去。沉淀以 20g/L 氢氧化钠溶液洗涤, 再用水洗涤烧杯和沉淀各 1~2 次。沉淀以 10mL 3mol/L 盐酸分数次溶解于原烧杯中, 在电热板上加热蒸发至干。再加少许硝酸蒸干, 再以盐酸除尽硝酸。以 10mL 盐酸 (1+1) 溶解残渣, 蒸发至约 1mL, 冷却, 加入少许抗坏血酸, 5mL 缓冲溶液, 摇匀。严格控制 pH2.4。

上萃淋树脂柱，控制流速为 0.5mL/min。待溶液流尽后，以 15mL 杂质洗脱液洗净烧杯和色层柱，用 25mL 4mol/L 盐酸洗脱稀土元素，流速为 1.0mL/min，洗脱液以 50mL 烧杯承接，低温蒸发至 1mL，移入 10mL 比色管中，用纯水稀释至刻度，摇匀待用。

## 6.2 标准溶液的制备

取光谱纯稀土氧化物，用盐酸分解，制成含盐酸（1+9）的主标准贮备液，然后稀释成 4 个标准。即 RES<sub>1</sub> 盐酸（1+9）溶液；RES<sub>2</sub> Ce, Gd, La, Lu, Er, Y 5μg/mL；RES<sub>3</sub> Nd, Tb, Eu, Yb, Sm 5μg/mL；RES<sub>4</sub> Dy, Tm, Pr, Ho 5μg/mL。为了校正试液中残留其他元素对稀土元素测定的干扰，还配制了 RES<sub>5</sub> Fe, Al, Ca, Mg, Ti, Cr 100μg/mL；RES<sub>6</sub> Zr, Ta, Ba, Th 10μg/mL 两个标准。

## 6.3 分析谱线波长（nm）

La 379.477, Ce 418.659, Pr 410.075, Nd 386.341, Sm 442.434, Eu 390.711, Gd 364.619, Tb 350.917, Dy 353.171, Ho 345.600, Er 390.631, Tm 313.126, Yb 328.937, Lu 219.554, Y 371.030。

## 6.4 制作校准曲线

通过标准 RES<sub>1</sub> 与 RES<sub>2</sub>, RES<sub>3</sub>, RES<sub>4</sub> 两点构作稀土元素校准曲线；同时也通过 RES<sub>1</sub> 与 RES<sub>5</sub>, RES<sub>6</sub> 构作干扰元素校正曲线，存于软件中，分析试样时同时测出稀土元素和各个干扰元素，通过计算机软件进行校正干扰后，自动打出分析结果含量。

6.5 为了提高分析质量，每个试样测定三次，每次曝光 10 秒，水洗 30 秒（打出平均结果）。每分析 10 个试样后，用含有 15 个稀土元素的监控样溶液检查一次结果。

## 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

取一个样品平行测定 10 次，各稀土元素的 RSD%为：La 4.9, Ce 1.5, Pr 2.17, Nd 1.04, Sm 1.38, Eu 1.38, Gd 1.3, Tb 5.5, Dy 1.2, Ho 1.56, Er 2.9, Tm 5.3, Yb 1.5, Y 1.4, Lu 含量低。

## 9 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析[M]第二分册（第三版）. 北京：地质出版社，1991，270~271.
- [2] 袁玄晖等. 等离子体直读光谱法同时测定岩石中 15 个痕量稀土元素. 岩石矿物及测试，1983，2（2）：127.