

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 3834—2021

肥料中16种稀土元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

Determination of 16 rare earth elements in fertilizers—
Microwave digestion inductively coupled plasma
mass spectrometry (ICP-MS)

2021-05-07 发布

2021-11-01 实施



中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件由农业农村部种植业管理司提出并归口。

本文件起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、北京市农业环境监测站、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、上海屹尧仪器科技发展有限公司、云南华测检测认证有限公司。

本文件主要起草人：毛雪飞、王敏、李雪、汪洪、章剑扬、陕红、习佳林、刘晓霞、倪晨杰、李艳梅、邢培哲、王春慧、吕照慧。

肥料中 16 种稀土元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件规定了肥料中钪(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)和镱(Lu)的微波消解电感耦合等离子体质谱测定方法。

本文件适用于肥料中 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经微波消解处理为样品溶液,样品溶液经雾化由载气送入电感耦合等离子体炬管中,经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程,转化为带正电荷的离子,经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据质荷比(m/z)进行分离。对于一定的质荷比,质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数量成正比,即样品浓度与质谱信号强度呈正比。采用外标法进行定量分析。

5 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为优级纯。实验室用水符合 GB/T 6682 规定的一级水要求。

5.1 盐酸(HCl,CAS 号:7647-01-0, $\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

5.2 硝酸(HNO_3 ,CAS 号:7697-37-2, $\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

5.3 王水:将盐酸(5.1)与硝酸(5.2)按体积比 3+1 混合均匀,现用现配。

5.4 1%硝酸溶液:量取 10 mL 硝酸(5.2),缓慢加入到 950 mL 水中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

5.5 内标储备液(10 mg/L):铟(In)、铑(Rh)、铯(Cs)或铈(Re),可按 GB/T 602 规定的配制,也可使用有证标准物质。

5.6 仪器调谐储备液(10 $\mu\text{g/L}$):锂(Li)、钴(Co)、钡(Ba)或铊(Tl)。

5.7 单元素标准溶液:Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的质量浓度为 100 mg/L,可按 GB/T 602 规定的配制,也可使用有证标准物质。

5.8 混合标准储备溶液(1 mg/L):分别准确移取 1.00 mL 的 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的单元素标准溶液(5.7)于 100 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液(5.4)稀释至刻度,摇匀,配制混合标准储备溶液,配制储存于聚乙烯瓶中。

5.9 混合标准工作溶液:分别准确移取相应体积的混合标准储备溶液(5.8)于 100 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液(5.4)稀释至刻度,摇匀,配制成 16 种稀土元素浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准工作溶液。现用现配。

5.10 内标使用液(10 $\mu\text{g/L}$):取适量的内标储备液(5.5),用 1%硝酸溶液(5.4)逐级稀释。

- 5.11 仪器调谐使用液(1 $\mu\text{g/L}$):取适量的仪器调谐储备液(5.6),用1%硝酸溶液(5.4)稀释。
 5.12 高纯氩气($\geq 99.999\%$)或液氩。
 5.13 高纯氮气($\geq 99.999\%$)。

6 仪器设备

- 6.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):配备碰撞/反应池。
 6.2 分析天平:感量为0.000 1 g。
 6.3 微波消解仪:配聚四氟乙烯消解罐。
 6.4 赶酸仪或石墨消解仪:可调式控温,精度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7 试样制备

取代表性样品不少于100 g,固体样品粉碎至全部通过0.50 mm标准筛(如样品潮湿,可通过1.00 mm标准筛),混匀装入密封容器中,保存备用;液体样品混匀后装入密封容器中,保存备用。

8 试验步骤

8.1 试样处理

准确称取0.5 g~1.0 g固体肥料试样或者0.5 g~2.0 g液体肥料试样(精确至0.000 1 g)于微波消解罐的内管中,加入10 mL王水(5.3);对于有机质含量高的试样,可在赶酸仪或石墨消解仪(6.4)上100 $^{\circ}\text{C}$ 开盖预消解30 min,待剧烈反应停止后旋紧罐盖。按照微波消解参考程序(见附录A)在微波消解仪中进行消解。消解完毕后,冷却至室温取出,缓慢打开消解罐的盖子排气,加热赶酸至溶液剩余约1 mL,取下冷却至室温,将消化液转移入50 mL容量瓶中,用少量水冲洗消解罐内管的内壁,重复3次~6次,洗液合并于容量瓶中,用水定容至刻度,混匀备用。同时做试剂空白试验。

8.2 测定

8.2.1 ICP-MS仪器参考条件见附录B。

8.2.2 标准曲线的制定

调整仪器工作条件,用仪器调谐使用液(5.11)进行调谐,见附录C选取内标使用液(5.10)。根据待测元素含量按顺序测定系列混合标准工作溶液(5.9)各元素质谱信号强度,以元素浓度为横坐标,以质谱信号强度为纵坐标,绘制标准曲线。标准曲线的线性相关系数(r)应不低于0.999。

8.2.3 试样测定

待仪器稳定后,依次测定空白溶液、试样溶液,应使用碰撞/反应池技术消除分子离子干扰。从标准曲线上计算出各被测元素的浓度,若某待测元素浓度超出标准曲线浓度范围,用1%硝酸溶液(5.4)稀释后重新测定。

9 试验数据处理

试样中各元素的含量 ω_i ,以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/kg),按公式(1)计算。

$$\omega_i = \frac{(\rho - \rho_0) \times v \times f}{m \times 1000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ ——试样溶液中被测元素的浓度数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
 ρ_0 ——空白溶液中被测元素的浓度数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
 v ——试样溶液的体积数值,单位为毫升(mL);
 f ——稀释倍数;
 m ——试样的质量数值,单位为克(g);
 1 000 ——换算系数。

以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示。当测定结果大于等于 1.00 mg/kg 时,保留 3 位有效数字;当测定结果小于 1.00 mg/kg 时,保留 3 位小数。

注:若分析结果需要以氧化物含量表示,则见附录 D,将各元素含量乘以换算系数 F ;若需要计算稀土氧化物总量,则将各稀土元素氧化物的算术平均值相加。

10 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的:

- a) 样品中各元素含量大于 1.00 mg/kg 时,20%;
- b) 样品中各元素含量大于 0.100 mg/kg 且小于或等于 1.00 mg/kg 时,30%;
- c) 样品中各元素含量大于 0.010 mg/kg 且小于或等于 0.100 mg/kg 时,40%;
- d) 样品中各元素含量小于或等于 0.010 mg/kg 时,50%。

11 检出限和定量限

本文件的方法检出限:取样 1.0 g,定容体积为 50 mL,测定 16 种稀土元素的检出限和定量限见表 1。

表 1 方法检出限和定量限

单位为毫克每千克

元素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
检出限	0.010	0.002	0.010	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001
定量限	0.030	0.006	0.030	0.010	0.003	0.003	0.003	0.003
元素	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
检出限	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
定量限	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003

附录 A
(资料性)
微波消解参考程序

微波消解参考程序见表 A.1。

表 A.1 微波消解参考程序

步骤	功率 W	升温时间 min	设定温度 ℃	恒温时间 min
1	1 200	3	120	3
2	1 200	3	140	3
3	1 200	3	160	5
4	1 200	3	180	5
5	1 200	3	200	30

注：上表仅为本文件实验时所使用的微波消解仪的最佳条件，实际使用时可根据仪器条件调整。

附 录 B
(资料性)
ICP-MS 仪器参考条件

ICP-MS 仪器参考条件见表 B.1。

表 B.1 ICP-MS 仪器参考条件

仪器参数	参考值
射频功率	1 550 W
采样锥	镍锥/铂锥
采样深度	5.0 mm
雾化气流量	0.8 L/min
辅助气流量	1.2 L/min
冷却气流量	14 L/min
碰撞/反应气体	He
	5.0 mL/min
注 1:上表仅为本文件实验时所使用的 ICP-MS 的最佳条件,实际使用时可根据仪器条件调整。使氧化物 $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}<3\%$,双电荷比值 $^{70}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce}^{+}<3\%$ 。 注 2:当基体干扰造成内标回收率偏离,在仪器检出限允许的情况下,可以通过稀释进一步降低干扰。	

附录 C

(资料性)

16 种稀土元素测定推荐使用的同位素和内标元素

16 种稀土元素测定推荐使用的同位素和内标元素见表 C.1。

表 C.1 16 种稀土元素测定推荐使用的同位素和内标元素

元素	质荷比, m/z	内标元素
Sc	45	^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{133}Cs 、 或 ^{185}Re
Y	89	
La	139	
Ce	140	
Pr	141	
Nd	146	
Sm	147	
Eu	153	
Gd	157	
Tb	159	
Dy	163	
Ho	165	
Er	166	
Tm	169	
Yb	172	
Lu	175	
注:上表仅为本文件实验时所使用 ICP-MS 的元素适宜质荷比,实际使用时可根据仪器条件调整。		

附 录 D

(资料性)

稀土元素及其常见氧化物的换算系数

稀土元素及其常见氧化物的换算系数见表 D. 1。

表 D. 1 稀土元素及其常见氧化物的换算系数

元素 A	原子量 $M_{[A]}$	氧化物 A_mO_n	分子量 $M_{[AmOn]}$	摩尔系数 m	换算系数 F
Sc	44.96	Sc_2O_3	137.9	2	1.534
Y	88.91	Y_2O_3	225.8	2	1.270
La	138.9	La_2O_3	325.8	2	1.173
Ce	140.1	CeO_2	172.1	1	1.228
Pr	140.9	Pr_6O_{11}	1021.4	6	1.208
Nd	144.2	Nd_2O_3	336.4	2	1.166
Sm	150.4	Sm_2O_3	348.8	2	1.160
Eu	152.0	Eu_2O_3	352.0	2	1.158
Gd	157.3	Gd_2O_3	362.6	2	1.153
Tb	158.9	Tb_4O_7	747.6	4	1.176
Dy	162.5	Dy_2O_3	373.0	2	1.148
Ho	164.9	Ho_2O_3	377.8	2	1.146
Er	167.3	Er_2O_3	382.6	2	1.143
Tm	168.9	Tm_2O_3	385.8	2	1.142
Yb	173.0	Yb_2O_3	394.0	2	1.139
Lu	175.0	Lu_2O_3	398.0	2	1.137

注:各元素换算为氧化物的换算系数 F 按公式(D. 1)计算。

$$F = \frac{M_{[AmOn]}}{m \times M_{[A]}} \dots\dots\dots (D. 1)$$

式中:

- A —— 稀土元素;
- $M_{[A]}$ —— 稀土元素原子量;
- $M_{[AmOn]}$ —— 稀土氧化物分子量;
- 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
农 业 行 业 标 准
肥料中 16 种稀土元素的测定
电感耦合等离子体质谱法
NY/T 3834—2021

* * *

中 国 农 业 出 版 社 出 版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码:100125 网址:www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 0.75 字数 15 千字

2021 年 10 月第 1 版 2021 年 10 月北京第 1 次印刷

书号: 16109 · 8665

定价: 24.00 元



NY/T 3834—2021

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 59194261