

文章编号: 1009-3850(2009)04-0100-05

土壤样品中稀土元素的高分辨电感耦合等离子体质谱分析 及其不确定度的评定探讨

王冠^{1,2}, 曾 英¹, 杜 谷², 刘书生², 杨 波²

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; 2. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610082)

摘要: 在敞开体系中, 用 HF 、 HNO_3 和 HClO_4 溶解电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤样品中的 15 种稀土元素。在高分辨等离子体质谱仪 (Element) 上建立了土壤样品中稀土元素含量的 ICP-MS 分析方法, 经土壤国家一级标准物质分析验证, 结果与标准值相符, 测定的 15 种稀土元素的相对标准偏差均小于 10%, 加标回收率为 96.5% ~ 114.7%。实验表明, 该方法不但操作简便快速, 而且具有灵敏度高、检出限低, 重现性好等优点, 举例说明了测量不确定度的评定程序。

关键词: 高分辨电感耦合等离子体质谱; 土壤样品; 稀土元素; 不确定度

中图分类号: P599

文献标识码: A

1 前 言

ICP-MS 以其灵敏度高、检出限低、精密度好、线性范围宽、干扰少, 并提供同位素比值信息等优势成为不同物质中多元素同时分析的首选技术, 在稀土元素分析领域也得到越来越广泛的应用, 是痕量 / 超痕量稀土分析中最具有发展前景的检测手段^[1-3]。

化学分析测量不确定度贯穿于分析测量的整个过程, 是最基本也是最重要的特性指标, 也是测量溯源体系中重要的技术要素^[3-4]。目前, 不确定度已被许多实验室和计量机构使用。

本实验就是在高分辨等离子质谱仪上建立的一种简便快速的土壤以及水系沉积物等易溶样品的分析方法。同时参照 JJF 1059-1999^[5] 技术规范, 以测定土壤中 La 为例, 对方法的不确定度进行了评定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Element 等离子体质谱仪 (美国 ThermoFisher 公司), 高纯水为 18M Ω /cm 的 MilliQ 纯化水。

稀土元素及钪、钇混合标准溶液 (国家有色金属及电子材料测试中心) 按天然组成归一化比值配制。氢氟酸、硝酸和高氯酸均经亚沸蒸馏制得。

2.2 样品预处理

样品经粉碎后, 过 180 目筛, 于 105℃ 烘干, 备用。

2.3 样品溶液制备

样品前处理在 100 级超净实验室进行。

称取 0.05 g 样品, 加入氢氟酸 5 mL, 硝酸 1.25 mL, 高氯酸 1.25 mL 消解, 待冒白烟后加盖, 150℃ 保温 2-3 小时, 关闭电热板浸泡过夜, 次日继续加热

至冒白烟取盖,调高温度(250℃左右),赶尽氢氟酸,加2mL硝酸热水提取至10mL离心管中,分取0.4mL稀释至10mL,混匀待测,同时做试剂空白。

2.4 仪器工作条件

HR-ICPMS仪器工作参数如表 1所示。

表 1 Element 2 的仪器工作参数
Table 1 The operation parameters for Element 2 (HR-ICPMS)

抽取电压	-1979.0V	RF功率	1251W
冷却气	16.01L/min	真空	10 ⁻⁷ mbar
辅助气	0.91L/min	聚焦电压	-890V
样品载气	1.013L/min	每个质量数采样点	15
蠕动泵转速	5.28 rpm	分辨率	300 4000, 10000

2.5 标准曲线绘制

将浓度为100μg/mL的15种稀土元素混合标准溶液逐级稀释,用2%硝酸配制成浓度为0、10、100、1000、10000 ng/mL的混标溶液,按优化的仪器工作参数,采用外标法测定。

3 分析结果

按照优化的仪器工作参数(表1),依次对标准曲线、样品溶液、加标回收率进行测定,分析结果如表2所示。

4 方法不确定度的评定

以La的测定为例,计算方法的不确定度,计算公式为:

$$X(La) = \frac{C \times V \times 10^{-6}}{m \times 10^{-3}} \tag{1}$$

式(1)中: X(La)—试样中La的浓度,μg/g
C—由标准曲线查得待测元素的浓度,pg/mL
V—试样定容体积, mL
M—试样重量, g

根据计算公式(1),计算各分量的不确定度。

4.1 A类不确定度

La的测定值为:29.32、29.18、31.91、31.25、28.95、28.79w_B/10⁻⁶,标准偏差(S)为0.40w_B/10⁻⁶,A类不确定度:

$$\psi(A) = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.40}{\sqrt{6}} = 0.16$$

相对不确定度:

$$U_{rel}(A) = \psi(A) \sqrt{X} = 0.16/29.90 = 0.0054$$

$$\psi(m) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058mg$$

净重两次称量操作所得,一次为皮重,另一次为毛重。因每一次称重均为独立观测结果,故计算两次,称取0.05g样品引入标准不确定度为:

$$\psi(m) = \sqrt{2 \times 0.0058^2} = 0.0082mg$$

表 2 土壤样品稀土元素分析结果 (w_B/10⁻⁶)
Table 2 Analytical results for REE contents in the soil samples (w_B/10⁻⁶)

测定元素	测定值 w _B /10 ⁻⁶					平均值 w _B /10 ⁻⁶		加标回收率 /%	RSD/%
Y	25.66	25.11	26.17	26.12	25.94	25.99	25.83	98.83	1.53
La	29.32	29.18	31.91	31.25	28.95	28.79	29.90	104.0	4.45
Ce	62.07	61.44	67.37	65.34	61.05	60.43	62.95	114.7	4.39
Pr	7.06	6.94	7.47	7.21	6.97	6.80	7.08	101.0	3.34
Nd	26.95	26.65	28.58	28.16	27.44	27.04	27.47	102.5	2.74
Sm	5.63	5.51	5.84	5.65	5.76	5.58	5.66	102.5	2.12
Eu	1.53	1.46	1.47	1.52	1.53	1.46	1.50	103.3	2.35
Gd	5.86	5.73	6.1	6.03	6.08	5.98	5.96	107.2	2.40
Tb	1.01	0.93	1.01	0.98	0.99	0.97	0.98	109	3.05
Dy	4.86	4.68	4.81	4.76	4.83	4.88	4.80	99.7	1.53
Ho	1.07	0.98	0.96	1.02	1.00	1.00	1.01	98.8	3.76
Er	3.10	2.98	3.04	3.06	3.03	3.04	3.04	102.8	1.29
Tm	0.53	0.44	0.41	0.47	0.46	0.45	0.46	96.5	8.70
Yb	2.88	2.76	2.78	2.82	2.83	2.81	2.81	97.8	1.49
Lu	0.54	0.44	0.41	0.46	0.46	0.45	0.46	99.3	9.43

称样量为 0.05 g 相对不确定度为:

$$u(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{0.0082}{20} = 0.00016$$

1. 消解过程的不确定度

由于样品消化不完全或消解过程中导致稀土元素的损失、污染及消化液转移过程的损失等, 将使土壤中稀土元素不能 100% 进入到测试液中, 样品的回收率为 96.5% ~ 114.7%, 因此样品回收率的不确定度按 JJF1059-1999 计算为:

$$Rec = (\alpha_- + \alpha_+) / 2 = (96.5 + 114.7) / 2 = 105.6\%$$

而其半宽:

$$\alpha = (\alpha_- - \alpha_+) / 2 = (114.7 - 96.5) / 2 = 9.1\%$$

假定为矩形分布, 则回收率引入的标准不确定度为:

$$u(Rec) = \frac{9.1}{\sqrt{3}} = 5.25\%, \quad u_k(Rec) = \frac{5.25}{105.6} = 0.050$$

2. 定容稀释过程产生的不确定度

定容过程:

(1) 校准对体积的影响 $u(V_1)$

20℃ 时 10 ml A 级 10 ml 容量最大允差为 0.020 ml, 假定为矩形分布, 则由此带来的不确定度为:

$$u(V_1) = \frac{0.020}{\sqrt{3}} = 0.012 \text{ ml}$$

(2) 温度对体积影响 $u(V_1)$

实验室温度条件为 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 因此产生的体积变化为 $\pm(V \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.00063 V(\text{ml})$, 假定温度变化为矩形分布, 则:

$$u(V_1) = \frac{0.00063 V}{\sqrt{3}} = \frac{0.00063 \times 10}{\sqrt{3}} = 0.0036 \text{ ml}$$

(3) 重复性对体积影响 $u(V_1)$

充满离心管至刻度的重复性变化对体积的影响 $u(V_1)$

10 ml 离心管充满刻度 10 次, 做称量实验, 标准差为 0.04 ml, 则:

将上述 V_1 不确定度分量合成:

$$u(V_1) = \sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_1) + u^2(V_1)} = \sqrt{0.012^2 + 0.0036^2 + 0.042^2} = 0.044 \text{ ml}$$
$$\frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{0.044}{10} = 0.0044$$

4.3 稀释过程

用 1 ml 可调移液器吸取 $V_2 = 0.4 \text{ ml}$ 母液置于 $V_3 = 10 \text{ ml}$ 离心管中定容。

1. 可调移液器引入标准不确定度 $u(V_2)$

(1) 校准对体积的影响 $u(V_2)$

1 ml 可调移液器取 0.4 ml 样品时, 容量允差为 1.5%, 取矩形分布, 则:

$$u(V_2) = \frac{0.04 \times 1.5\%}{\sqrt{3}} = 0.0034 \text{ ml}$$

(2) 温度对体积影响 $u(V_2)$

实验温度控制在 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 因此产生的体积变化为 $\pm(V \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.00063 V(\text{ml})$, 假定温度变化为矩形分布, 则:

$$u(V_2) = \frac{0.00063 V}{\sqrt{3}} = \frac{0.00063 \times 0.2}{\sqrt{3}} = 0.000073 \text{ ml}$$

(3) 重复性对体积影响 $u(V_2)$

多次吸取排液称量的相对标准差为 0.8%, 则:

$$u(V_2) = 0.4 \times 0.8\% = 0.0032 \text{ ml}$$

将上述 V_2 不确定度分量合成:

$$u(V_2) = \sqrt{u^2(V_2) + u^2(V_2) + u^2(V_2)} = \sqrt{0.0034^2 + 0.000073^2 + 0.0032^2} = 0.0047 \text{ ml}$$
$$\frac{u(V_2)}{V_2} = \frac{0.0047}{0.4} = 0.012$$

2. 10 ml 离心管引入标准不确定度 $u(V_3)$

(1) 校准对体积的影响 $u(V_3)$

合格的 A 级 10 ml 容量最大允差为 0.020 ml, 假定为矩形分布, 则由此带来的不确定度为:

$$u(V_3) = \frac{0.020}{\sqrt{3}} = 0.012 \text{ ml}$$

(2) 温度对体积影响 $u(V_3)$

$$u(V_3) = \frac{0.00063 V}{\sqrt{3}} = \frac{0.00063 \times 10}{\sqrt{3}} = 0.0036 \text{ ml}$$

(3) 充满离心管至刻度的重复性变化对体积的影响 $u(V_3)$

10 ml 离心管充满刻度 10 次, 做称量实验, 标准差为 0.04 ml, 则:

$$u(V_3) = 0.04 \text{ ml}$$

将上述 V_3 不确定度分量合成:

$$u(V_3) = \sqrt{0.012^2 + 0.0036^2 + 0.04^2} = 0.042 \text{ ml}$$

稀释过程带来的相对不确定度:

$$u_{\text{稀释}1} = \sqrt{0.012^2 + 0.0042^2} = 0.0013$$

通过合成,定容稀释过程带来的相对不确定度:

$$u_{\text{定容稀释}} = \sqrt{0.0044^2 + 0.013^2} = 0.014$$

4.4 标准储备液的不确定度

(1)标准物质浓度的不确定度 $u(C_{\text{CRM}})$:由标准物质证书可知,所使用的国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的稀土标准溶液(浓度为 $100\mu\text{g/ml}$)的相对扩展不确定度(包含因子2)为1.4%,将其转换为相对标准不确定度即为0.7%。

(2)将溶液标准物质逐级稀释并配制成标准溶液引入的稀释不确定度 $u_{\text{稀释}}$:逐级稀释所用到的器皿必须经检定合格后方可使用,准确度等级为A级。在配制过程中,首先移取 5ml 浓度为 $100\mu\text{g/ml}$ 的稀土标准溶液至 50ml 容量瓶中,配制成 $10\mu\text{g/ml}$ 的稀土标准溶液,然后再以同样的方法逐级稀释至 1pg/ml 的稀土标准溶液,其浓度 $c_{\text{标}}$ 可由下式表示:

$$c_{\text{标}} = \frac{C_{\text{CRM}} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1}}{V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1} V_{\text{m}1}}$$

稀释不确定度采用下式计算:

$$u_{\text{稀释}2} = \sqrt{8u^2(V_{\text{m}1}) + 7u^2(V_{\text{Sml}})}$$

各体积分量 (V_{Sml}) , $(V_{\text{m}1})$ 的不确定度由以下不确定度分量组成:

容量器具的校准不确定度:假定为矩形分布,所用到的 5ml 移液管和 50ml 容量瓶的相对校准不确定度分别为 $\frac{0.015}{5\sqrt{3}}$ 、 $\frac{0.05}{50\sqrt{3}}$,即0.0017、0.00058

操作者移取及定容时由体积重复产生的不确定度:通过对 5ml 移液管和 50ml 容量瓶进行10次移液或定容并进行称量,得到相对标准差分别为0.0010和0.00020,可直接作为移取及定容时由体积重复性产生的相对不确定度使用;

温度效应引起的不确定度:容量瓶及移液管的校准温度为 20°C ,配制溶液时实验室的温度在 $(20\pm3^{\circ}\text{C})$ 范围内变化,水的体积膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 5ml 移液管和 50ml 容量瓶由温度效应导致的相对体积变化均为0.00063,假定为矩形分布,其相对标准不确定度均为 $\frac{0.00063}{\sqrt{3}}=0.00036$

通过合成,各体积分量 V_{Sml} , $V_{\text{m}1}$ 的相对标准不确定度分别为0.0020、0.00071。因此,稀释标准不确定度为:

$$u_{\text{稀释}2\text{rel}} = \sqrt{8u_{\text{rel}}^2(C_{\text{CRM}}) + 7u^2(C_{\text{CRM}})} =$$

$$\sqrt{8\times 0.0020^2 + 7\times 0.00071^2} = 0.0060$$

则所用标准溶液浓度的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{稀释}2\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_{\text{CRM}}) + u_{\text{稀释}2}^2} = \sqrt{0.0070^2 + 0.0060^2} = 0.0092$$

4.5 标准曲线拟合产生的不确定度

工作标准曲线上各标准点的浓度及测得的响应值见表3

表3 工作标准曲线上各标准点的浓度及测得的响应值
Table 3 The standard points and response values of the concentration

浓度 $c/\text{pg/ml}$	响应值 y		平均响应值	
0	4352.8	4328.9	4279.8	4320.5
10	7825.2	7785.6	7710.3	7773.7
100	115872.5	115799.1	115620.1	115763.9
1000	1214532.3	1214138.6	1213476.1	1214049
10000	12873679.4	12873512.7	12872603.2	12873265.1

采用5个浓度水平 L_a 标准溶液,分别测定3次,得到相应的计数 y ,用最小二乘法拟合,得到直线方程 $y=1288.9x-20862.1$ (图1)。本实验对样品进行了6次测量,求得平均质量浓度为 5774.39pg/ml ,则,由标准曲线拟合带来的不确定度可由下式表示:

$$u_y = \frac{Sy}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c} - c^2)}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (2)$$

- 式(2)中:
- b —标准曲线的斜率
 - Sy —回归曲线的剩余标准差(残差的标准差)
 - p —待测样品的重复测定次数($p=6$)
 - n —回归曲线的点数 $n=15$ (每个标准溶液浓度进行3次测量,共15次)
 - $\bar{c}$ —待测样品浓度的平均值
 - $\bar{c}$ —回归曲线各点浓度的平均值
 - c_i —各标准液浓度值。

其中:

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} = \frac{0+10+100+1000+10000}{15} \times 3 = 222\text{pg/ml}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (a + bc_i)]^2}{n-2}} = 35977.07\text{pg/ml}$$

式中: Y_i —各标准溶液的实际响应值

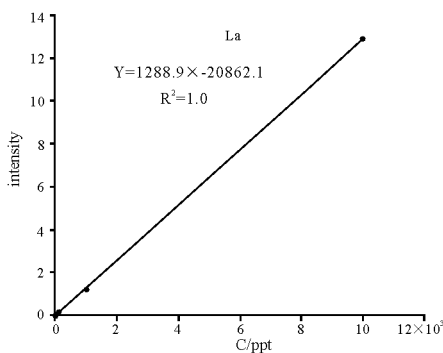


图 1 标准曲线图
Fig 1 Standard curve

a+ bc—根据回归曲线计算出来的理论值

$$U(C) = \frac{35977.07}{1288.9} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{15} + \frac{(2222 - 5774.39)^2}{76323680}}$$

= 17.62 pg/ml

$$U_{rel}(C) = U(C) / c = 17.62 / 5774.39 = 0.0031$$

B类不确定度:

$$U_B = \sqrt{0.00016^2 + 0.050^2 + 0.014^2 + 0.0092^2 + 0.0081^2}$$

= 0.052

合成不确定度:

$$u = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{0.0054^2 + 0.052^2} = 0.052$$

则:

$$u_c(La) = u = u \times \bar{X} = 0.052 \times 29.90 = 1.55 \text{ } \mu\text{g/g} / 10^{-6}$$

4.6 扩展不确定度

当包含因子 k=2时, $u_c(La) = u_c(La) \quad k=1.55$
 $2 = 3.10 \text{ } \mu\text{g/g} / 10^{-6}$

4.7 方法的不确定度

用高分辨等离子质谱仪 Element 2 敞开体系测定土壤中的稀土元素, 该方法的不确定度为:
 $29.90 \pm 3.10 \text{ } \mu\text{g/g} / 10^{-6} \quad (k=2)$ 。

5 结 语

高分辨电感耦合等离子质谱法测定土壤样品中的稀土元素的方法具有样品处理程序简单快速、污染小、干扰少, 分析重现性好等特点, 此方法同样适合水系沉积物等易溶样品, 对于岩石等难溶的样品可采用高压密闭溶样装置进行样品前处理。方法经土壤国家一级标准物质分析验证, 测定结果在标准值的允许误差之内, 精确可靠, 方法的不确定度为:
 $29.90 \pm 3.10 \text{ } \mu\text{g/g} / 10^{-6} \quad (k=2)$ 。

参考文献:

[1] K E 贾维斯, A L 格雷. 电感耦合等离子质谱手册 [M]. 原子能出版社, 1997
[2] 李冰, 尹明. 电感耦合等离子质谱法进展 [J]. 岩矿测试, 1995 14 (4): 254—273
[3] 倪晓丽. 化学分析测量不确定度评定指南 [M]. 中国计量出版社, 2008
[4] 李慎安, 王玉莲, 范巧成. 化学实验室测量不确定度 [M]. 化学工业出版社, 2007
[5] 中华人民共和国技术规范 JJF1059—1999, 测量不确定度评定与表示 [M]. 中国标准出版社, 1999.

REE analysis for the soil samples using HR- ICPMS and the evaluation of uncertainty

WANG Guan², ZENG Ying², DU Gu², LIU Shu-sheng², YANG Bo¹
(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, 610059 Sichuan, China; 2. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082 Sichuan, China)

Abstract: A new method is developed for the determination of 15 REEs in the soil samples by using HR- ICPMS in the open systems. After crushed, the soil samples were digested by HF, HNO₃ and HClO₄. The experimental results show that the relative standard deviation values of these elements are less than 10% (n=6) and the recoveries vary between 96.5 and 114.7%. This method is simple and rapid and has high sensitivity, low detection limit and good reproducibility. The procedure for the evaluation of uncertainty is also discussed in details exemplified by the determination of La in the soil samples.

Key words: HR- ICPMS; soil sample; REE; uncertainty