

# 三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定高纯稀土氧化钆中的 14 种 REE 杂质元素

## 1 前言

稀土被誉为“工业味精”“工业维生素”和“新材料之母”，是珍贵的战略金属资源，具有无法取代的优异磁、光、电性能，对改善材料性能，增加产品品种起到了巨大的作用。由于稀土作用大，用量少，已成为改进产品结构、提高科技含量、促进行业技术进步的重要元素，被广泛应用到了冶金、军事、石油化工、玻璃陶瓷、农业和新材料等领域。因此高纯 REE 材料的需求越加严苛，当其存在其它 REE 元素时，常常会对最终产品的功能产生影响，因此高纯稀土物的检测方法十分重要。

高纯 REE 中杂质元素的检测方法需要具备高的灵敏度高和低的检出限。而常用的检测仪器 X 射线荧光光谱、原子吸收光谱、原子发射光谱受检出限、分析流程和分析效率的制约，无法实现 REE 中杂质元素的多元素同时、高效检测分析。电感耦合等离子体质谱法具有操作简单，测试范围广，多元素同时检测等特性，使其成为无机元素理想的分析技术之一。但单杆 ICP-MS 技术测定高纯 REE 材料中痕量的 REE 杂质仍然具有挑战性。高纯 REE 基质中的多原子离子（氧化物、氢氧化物和氢化物）会对某些 REE 元素产生严重的质谱干扰，如测高纯稀土氧化钆样品中  $^{158}\text{GdH}^+$  对  $^{159}\text{Tb}$  的干扰， $^{159}\text{GdOH}^+$  对  $^{175}\text{Lu}$  的干扰。而串联四极杆质谱（ICP-MS/MS）配有的双四极杆（能够进行双重质量选择）、优越的碰撞反应池技术（既能通过碰撞模式成功消除常见的来自基质的多原子干扰，又能通过质量转移模式将待测离子与干扰离子分开），可以实现高纯稀土中 REE 杂质元素的检测。

本文通过使用 ICP-MS/MS 在碰撞模式实现干扰较少元素的测定、氧气质量转移模式实现 Lu、Tb 元素的测定。通过对氧化钆样品直接测定分析，结果表明，在碰撞、氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数（r）均大于 0.999，方法检出限为 0.001~0.029 mg/kg，方法精密度优于 5.05%，该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行高纯 REE 中的 REE 杂质元素的准确测试分析提供思路和借鉴。

**关键词：**ICP-MS/MS，碰撞模式，氧气质量转移，氧化钆，杂质元素

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：标准石英进样系统



图 1 电感耦合等离子质谱仪

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
等离子体功率	1550 W	碰撞气-He	1.46 mL/min
冷却气	14.0 L/min	蠕动泵转速	24 r/min
辅助气	1.0 L/min	驻留时间	30 ms
雾化气	0.916 L/min	采样深度	1.70 mm
附加气	0.20 L/min	反应气-O <sub>2</sub>	0.201 mL/min

## 2.2 试剂及标准品

**试剂：**优级纯硝酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

**纯水：**18.25 MΩ·cm 去离子水；

**标准溶液：**La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Y、Sc 多元素标准溶液，100 μg/mL，国家有色金属研究院。

## 3 样品处理与标准曲线配制

### 3.1 样品处理

**样品消解：**准确称取氧化钪粉末样品 0.1000g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解杯中，缓慢加入 4 mL 硝酸，轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 160℃ 加热 1 h 左右，待其消解完全，冷却后，使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

### 3.2 标准曲线

分别精密量取 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Y、Sc 多元素标准溶液配制的混标，稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 2 标准曲线浓度梯度

元素	标准曲线浓度范围（单位：μg/L）
La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Y、Sc	0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0

## 4 结果和讨论

## 4.1 标准曲线与检出限

全程序样品空白连续分析 11 次，所得结果以 3 倍标准偏差稀释倍数计算各元素检出限，如表 3 所示。各种元素测定质量数、分析模式、校准曲线线性（以相关系数 r 来衡量）也列于表 3 中，典型校准曲线见附录。

表 3 测定元素质量数、相关系数及检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	仪器检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	方法检出限 (mg/kg)
Sc	45	Q2-He	1.0000	0.029	0.029
Y	89	Q2-He	1.0000	0.003	0.003
La	139	Q2-He	1.0000	0.004	0.004
Ce	140	Q2-He	1.0000	0.006	0.006
Pr	141	Q2-He	1.0000	0.002	0.002
Nd	146	Q2-He	1.0000	0.005	0.005
Sm	147	Q2-He	1.0000	0.004	0.004
Eu	153	Q2-He	1.0000	0.001	0.001
Tb	159→175	Q2-氧迁移	0.9999	0.008	0.008
Dy	163	Q2-He	1.0000	0.002	0.002
Ho	165	Q2-He	1.0000	0.001	0.001
Er	166	Q2-He	1.0000	0.001	0.001
Tm	169	Q2-He	1.0000	0.001	0.001
Lu	175→191	QQ-氧迁移	0.9999	0.003	0.003

## 4.2 方法精密度

由于样品中大多数元素未检出，向制备的 7 份平行样中进行  $1\mu\text{g/L}$  加标，再进行方法精密度测试，各元素精密度测试结果见表 4，各元素的测定值的 RSD 值均优于 5.05%，表明该方法精密度良好。

表 4 方法精密度

样品	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]
平行样-1	0.901	1.0704	0.891	1.015	1.023	1.110	0.986
平行样-2	0.970	1.0708	0.912	1.024	1.015	1.121	0.981
平行样-3	0.965	1.0699	0.982	0.965	1.034	1.129	0.913
平行样-4	0.980	1.0680	0.985	0.987	0.997	1.115	0.961
平行样-5	0.965	1.0645	0.880	1.023	0.980	1.121	1.071
平行样-6	0.978	1.0675	0.878	1.034	0.951	1.118	1.018
平行样-7	0.965	1.0721	0.952	1.01	0.926	1.121	0.97
平均值	0.961	1.0690	0.926	1.008	0.989	1.119	0.986
RSD%	2.81	0.24	5.05	2.40	4.00	0.53	4.98
样品	Eu[Q2-He]	Tb[QQ-氧迁移]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Lu[QQ-氧迁移]
平行样-1	0.987	1.092	0.870	0.991	1.023	3.208	1.986
平行样-2	1.005	1.098	0.913	0.915	1.014	3.008	1.981
平行样-3	1.012	1.097	0.923	0.931	0.987	3.001	1.903
平行样-4	1.051	1.097	0.905	0.924	0.965	3.101	1.956
平行样-5	0.970	1.095	0.912	0.989	0.970	3.150	1.971
平行样-6	0.960	1.097	0.890	1.012	0.965	3.119	2.018
平行样-7	0.920	1.100	0.902	1.018	1.012	3.030	1.966

平均值	0.986	1.096	0.902	0.969	0.991	3.088	1.969
RSD%	4.25	0.23	1.94	4.52	2.54	2.53	1.78

### 4.3 实际样品测试

表 5 氧化钆样品中稀土元素含量结果 (mg/kg)

样品	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]
平均值	N.D.	0.0703	N.D.	N.D.	N.D.	0.109	N.D.
加标回收率%	96.1	99.9	92.6	100.8	98.9	100.9	98.6
样品	Eu[Q2-He]	Tb[QQ-氧迁移]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Lu[QQ-氧迁移]
平均值	N.D.	0.091	N.D.	N.D.	N.D.	2.105	0.986
加标回收率%	98.6	100.4	90.2	96.9	99.1	99.4	99.1

## 5 结论

本文使用 ICP-MS/MS 成功测定了氧化钆样品溶液中的 14 种 REE 杂质元素。对于样品基质干扰较小的元素，可以运用优越的碰撞池就能消除干扰，对于样品基质干扰较大的元素，如 Tb、Lu 采用氧气质量转移模式用氧气质量转移模式，实现该元素的稳定测试分析。它们是利用 ICP-MS/MS 额外的四极杆，能选择目标质量数进入反应池，精准控制和监测复杂基质中的反应过程，有效的消除氧化钆基质中的多原子干扰，从而实现氧化钆样品的良好测试分析。

## 6 附录

### 6.1 标准曲线













