

EXPEC 7350 三重四极杆(ICP-MS/MS)测定高纯稀土碳酸铈 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，如测高纯稀土碳酸铈样品中 $^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}^+$ 对 ^{160}Gd 的干扰， $^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$ 对 ^{159}Tb 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 EXPEC 7350 三重四极杆(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 Gd 元素的测定及氨气质量转移模式实现 Tb 元素的测定。通过对碳酸铈样品直接测定分析，结果表明，在碰撞、氨气及氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数 (R^2) 均大于 0.999，方法检出限为 0.0002~0.1070 mg/kg，测试精密度优于 5.0%，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，氨气质量转移，碳酸铈，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	1.45 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	1.72 mm
附加气	0.204 mL/min	池偏置电压	-1.1 V
反应气-O ₂	0.201 mL/min	反应气-NH ₃	0.45 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、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 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：准确称取碳酸铈粉末样品 0.1 g（精确至 0.001 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、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 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

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、 Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu	0.0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

通过消解空白进样 11 次的结果 $SD*3$ 稀释倍数，计算得到 13 种元素的方法检出限 (MDL)，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^2 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	方法检出限 (mg/kg)
Y	89	Q2-He	0.9999	0.0144
La	139	Q2-He	1.0000	0.1070
Pr	141	Q2-He	0.9999	0.0018
Nd	146	Q2-He	1.0000	0.0145
Sm	147	Q2-He	1.0000	0.0052
Eu	151	Q2-He	1.0000	0.0002
Gd	155→171	QQ-氧迁移	1.0000	0.0336
Tb	159→174	QQ-氮迁移	0.9999	0.0150
Dy	162	Q2-He	1.0000	0.0008
Ho	165	Q2-He	0.9997	0.0036
Er	167	Q2-He	1.0000	0.0068
Tm	169	Q2-He	0.9997	0.0014
Yb	174	Q2-He	1.0000	0.0039
Lu	175	Q2-He	0.9999	0.0020

4.2 测试精密度

为考察仪器测定样品时的稳定性，以 $10 \mu\text{g/L}$ 标准曲线溶液连续进样分析 10 次，检验系统的精密度，所有元素的测定值的 RSD 值均在 10% 以内：

表 4 样品精密度 (n=10)

元素	精密度 RSD/%
Y	3.1
La	3.6
Pr	3.0
Nd	2.2
Sm	3.0
Eu	2.6
Gd	3.5
Tb	2.8
Dy	5.0
Ho	5.0
Er	2.0
Tm	1.9
Yb	4.5
Lu	3.3

4.3 实际样品测试

表 5 碳酸铈样品中稀土元素含量结果 (mg/kg)

样品	La[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]	Eu[Q2-He]	Gd[QQ-氧迁移]	Tb[QQ-氨迁移]
平行样-1	0.255	7.556	0.859	<0.0052	0.0522	1.953	0.937
平行样-2	0.239	7.726	0.828	<0.0052	0.0548	2.126	0.950
平行样-3	0.245	8.109	0.796	<0.0052	0.0543	2.001	1.005
平均值	0.246	7.797	0.828	<0.0052	0.0538	2.026	0.964
RSD%	3.2	3.63	3.8	-	2.6	4.4	3.7
加标回收率%	109	95	93	91	93	90	97
样品	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Yb[Q2-He]	Lu[Q2-He]	Y[Q2-He]
平行样-1	0.013	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.062	0.029	<0.0144
平行样-2	0.011	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.068	0.032	<0.0144
平行样-3	0.012	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.067	0.032	<0.0144
平均值	0.012	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.065	0.031	<0.0144
RSD%	6.0	-	-	-	5.0	5.0	-
加标回收率%	98	98	98	101	101	99	90

备注：“小于某值” — 表示低于方法检出限

5 结论

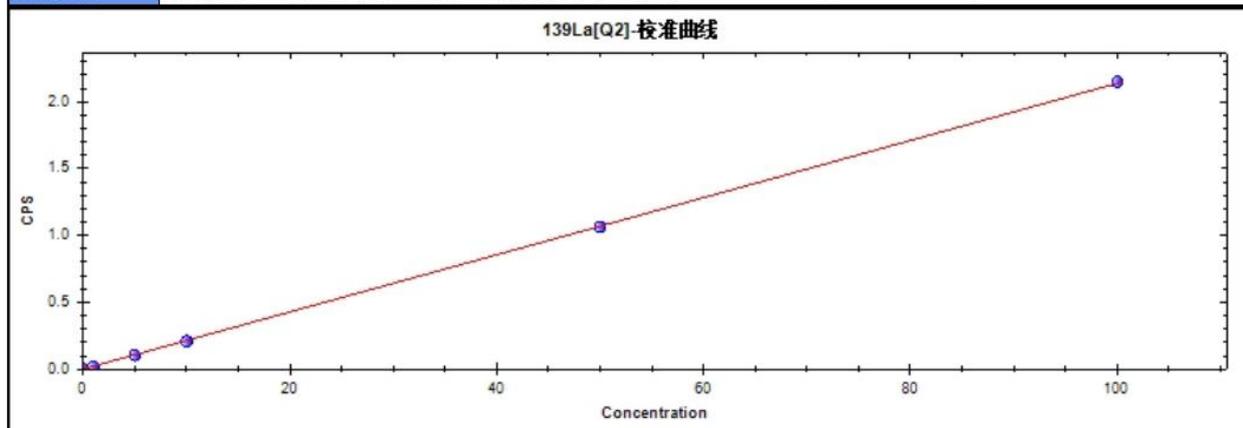
本文使用 EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS 成功测量了高纯碳酸铈样品溶液中的 14 种 REE 杂质元素。对于 Ce 基质干扰较小的元素，可以运用优越的碰撞池就能消除干扰，对于 Ce 基质干扰较大的元素，如 Tb 采用 NH₃ 质量转移模式、Gd 采用氧气质量转移模式，实现该元素的稳定测试分析。它们是利用 ICP-MS/MS 额外的四极杆，能选择目标质量数进入反应池，精准控制和监测复杂基质中的反应过程，有效的消除 Ce 基质中的多原子干扰，从而实现碳酸铈样品的良好测试分析。

6 附录

6.1 标准曲线

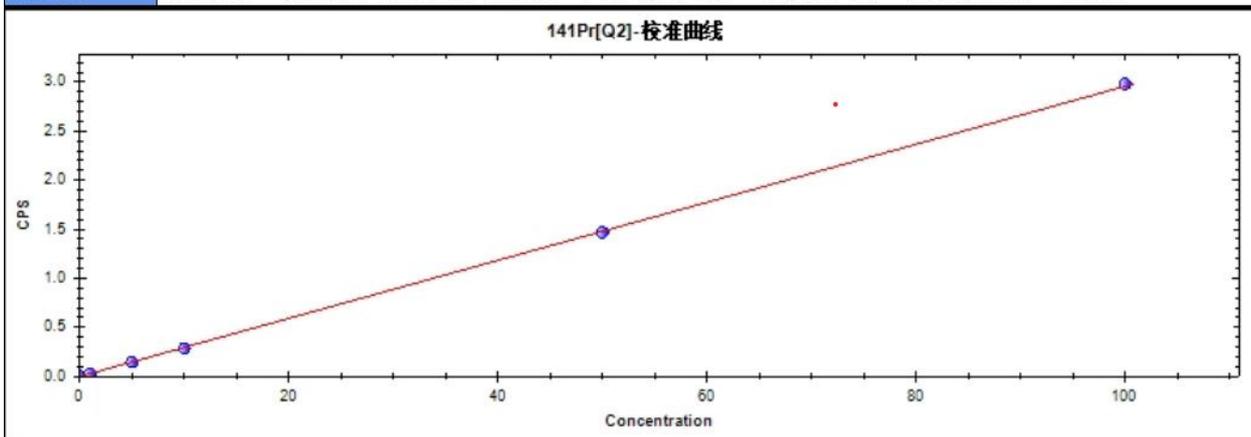
La[Q2-He]

曲线名称	全定量曲线1-139La[Q2]
曲线方程	$CPS = 0.02137 * C + 0.0001909$
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 1.0000$, $DL = 0.0035$, $BEC = 0.0089$



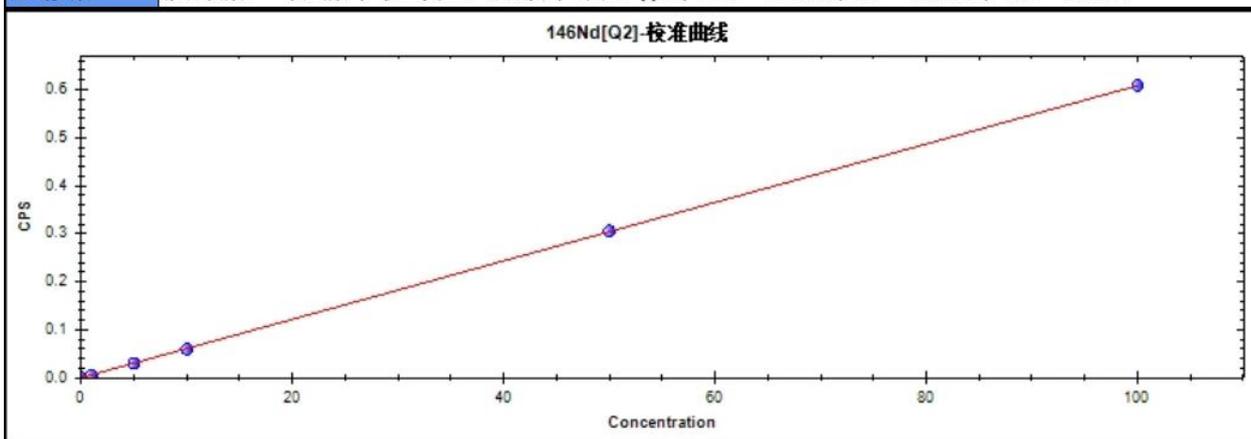
Pr[Q2-He]

曲线名称	全定量曲线1-141Pr[Q2]
曲线方程	$CPS = 0.02959 * C + 6.125E-05$
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9999$, $DL = 0.0013$, $BEC = 0.0021$

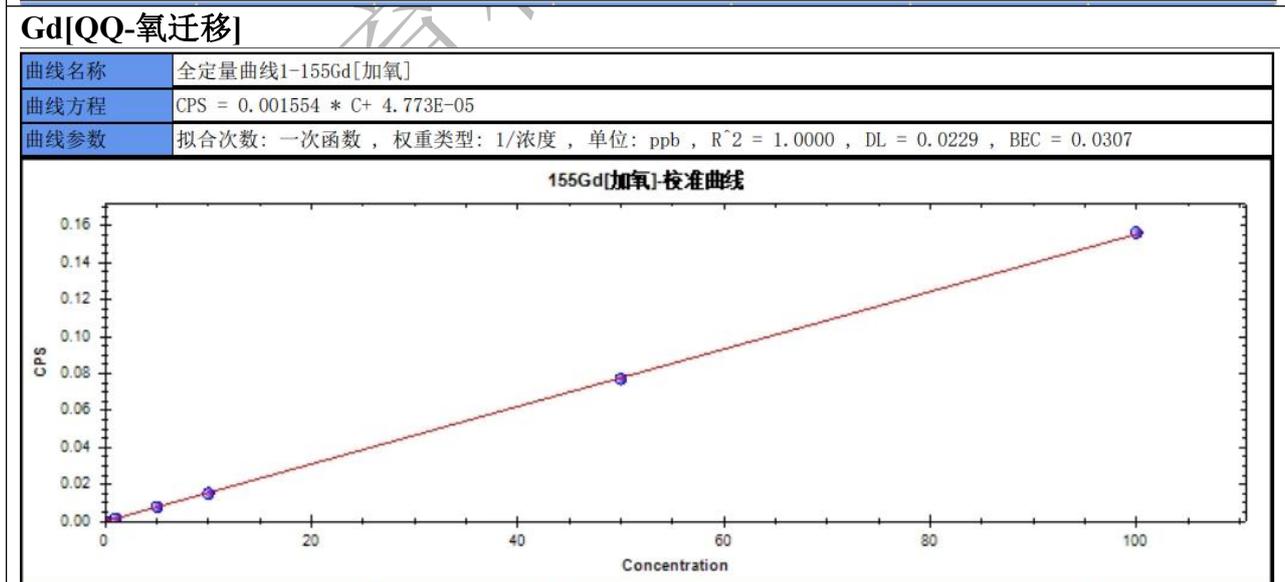
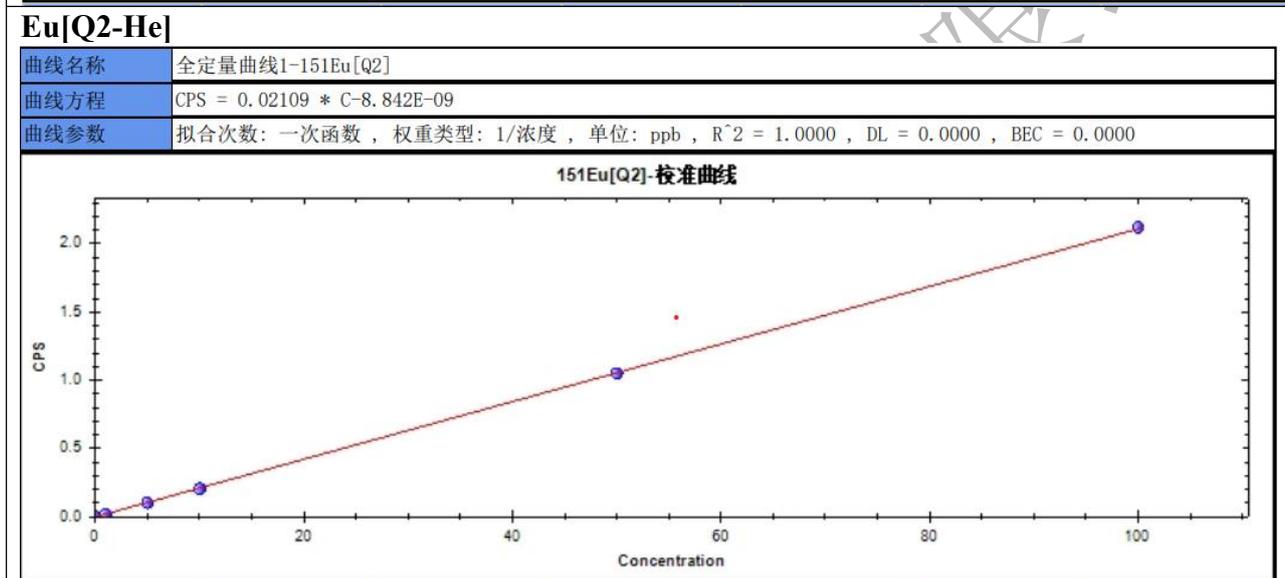
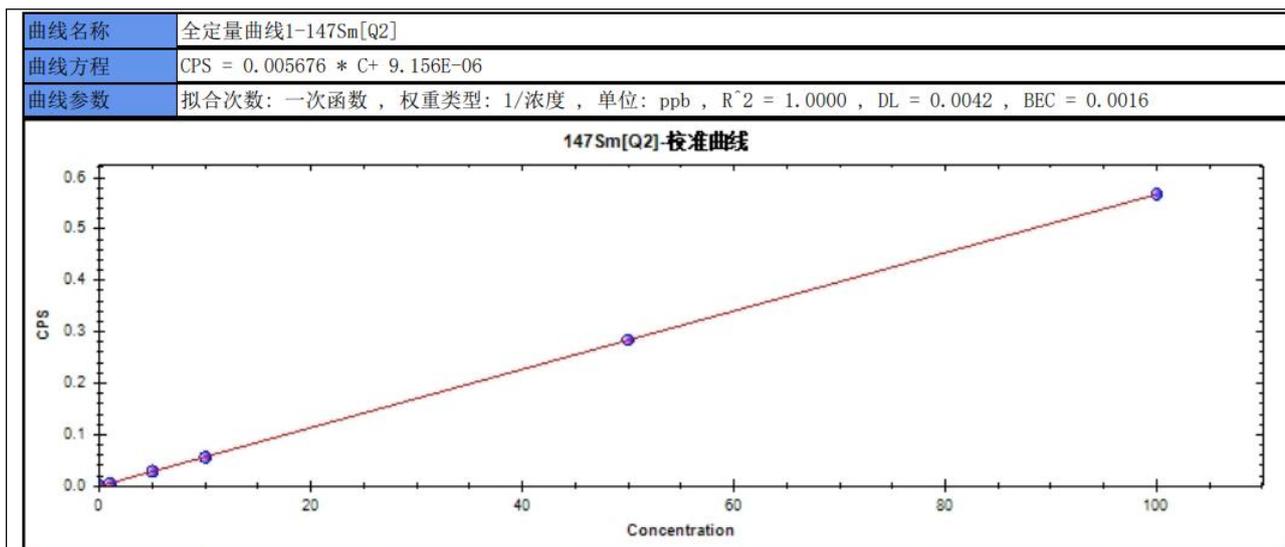


Nd[Q2-He]

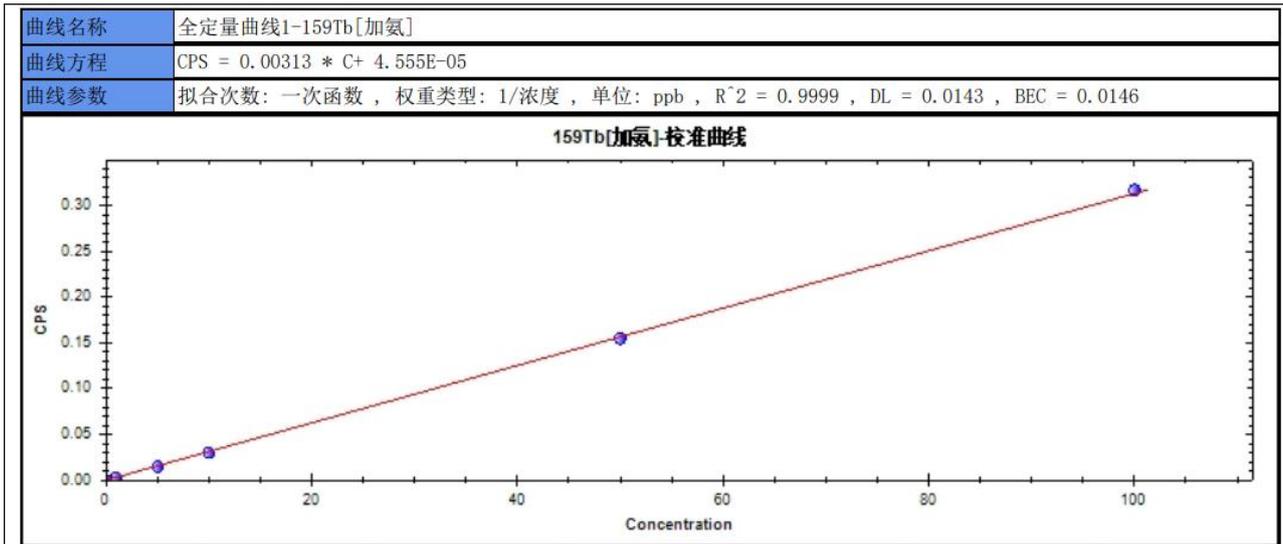
曲线名称	全定量曲线1-146Nd[Q2]
曲线方程	$CPS = 0.006083 * C + 2.719E-05$
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 1.0000$, $DL = 0.0032$, $BEC = 0.0045$



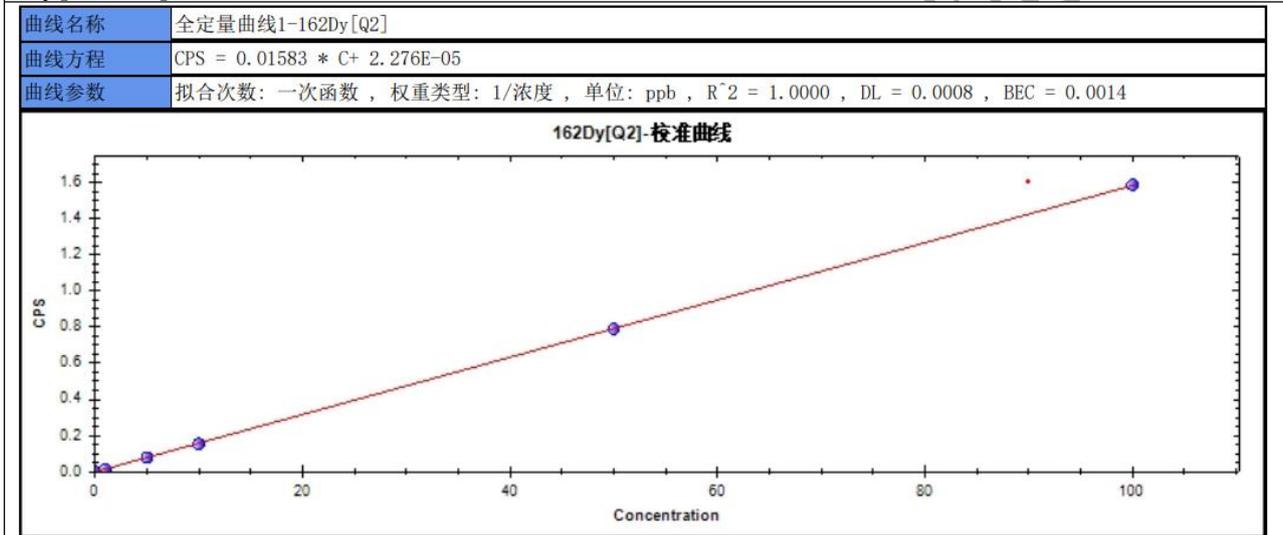
Sm[Q2-He]



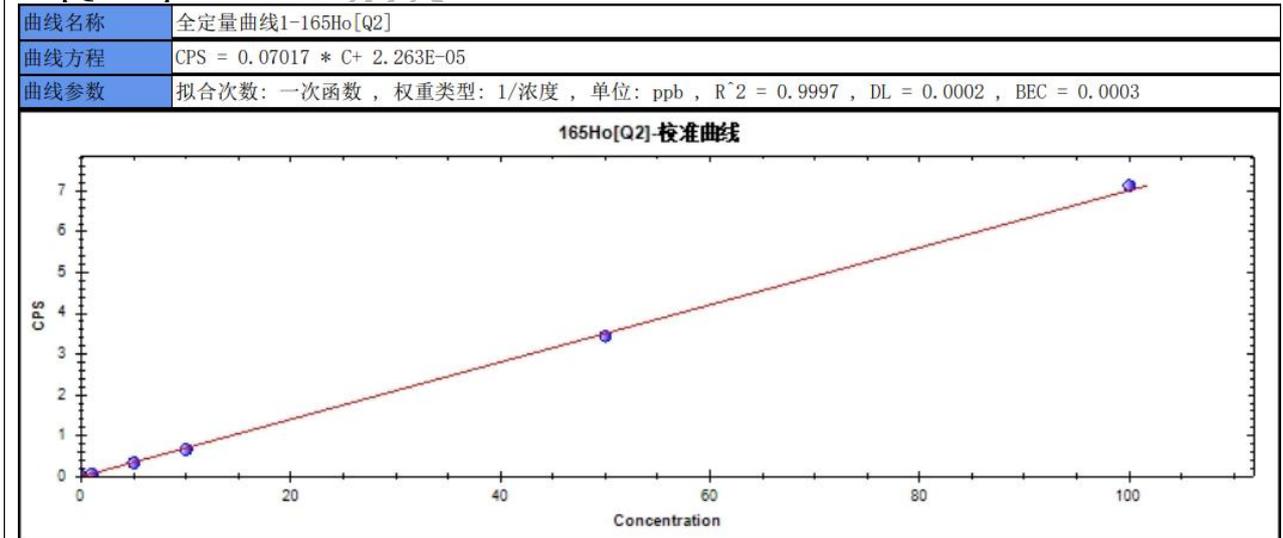
Tb[QQ-氨迁移]



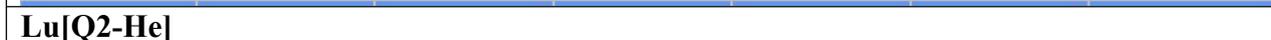
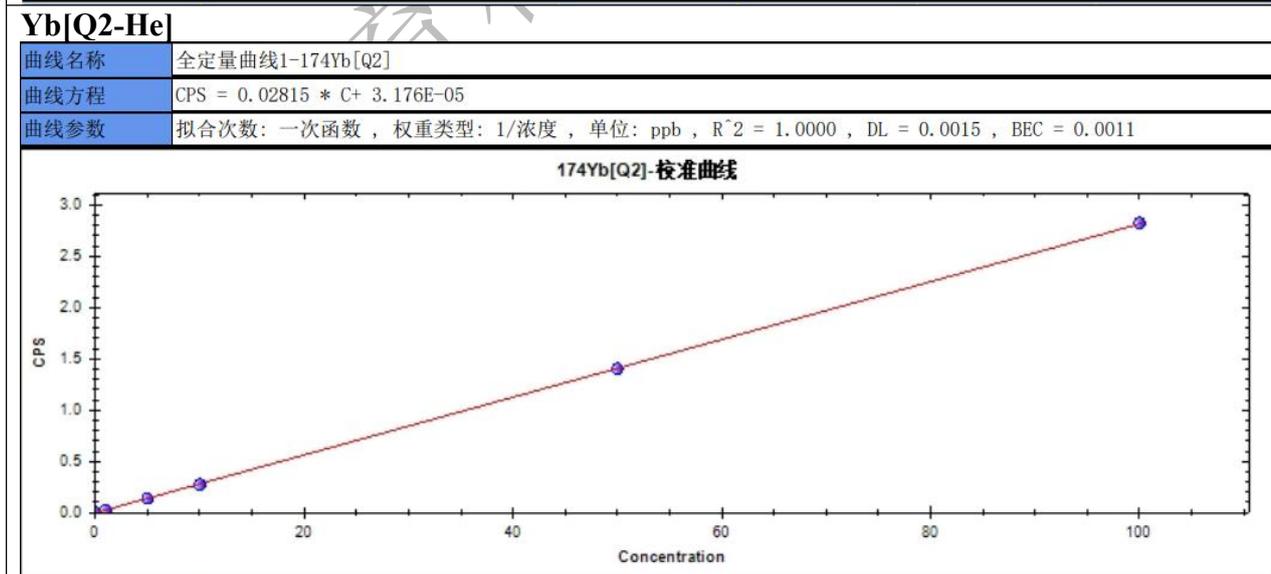
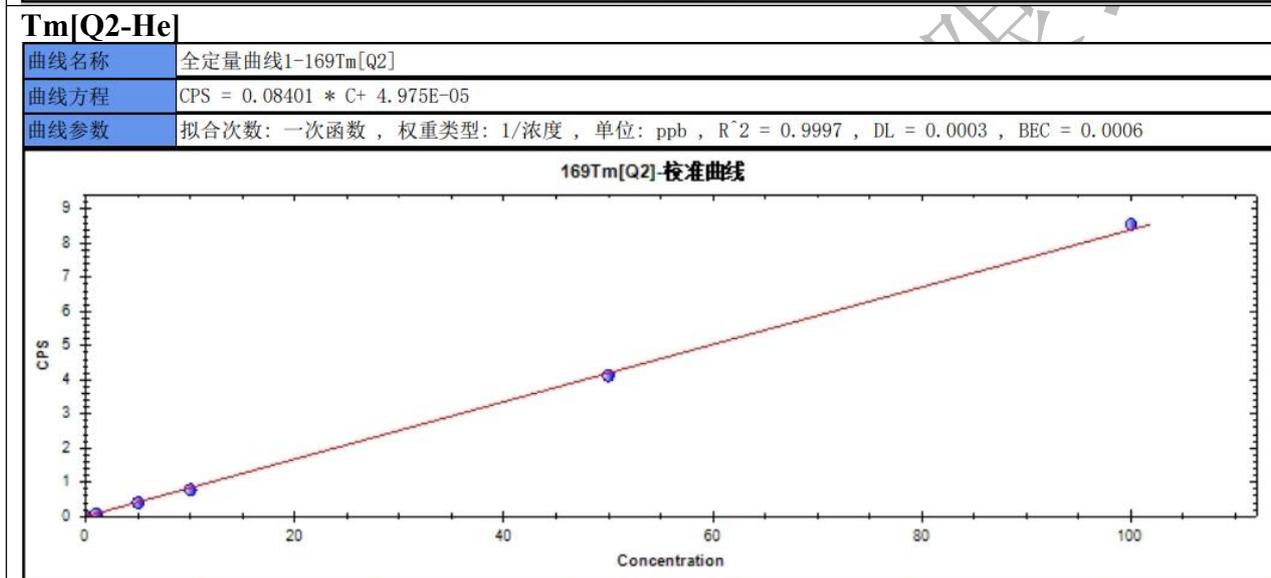
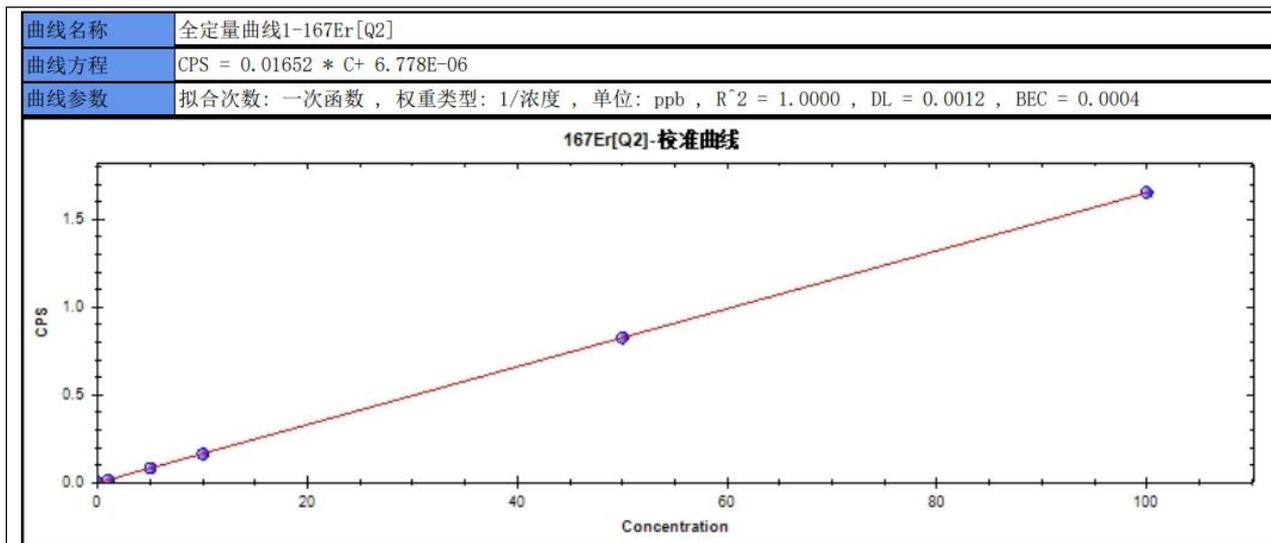
Dy[Q2-He]

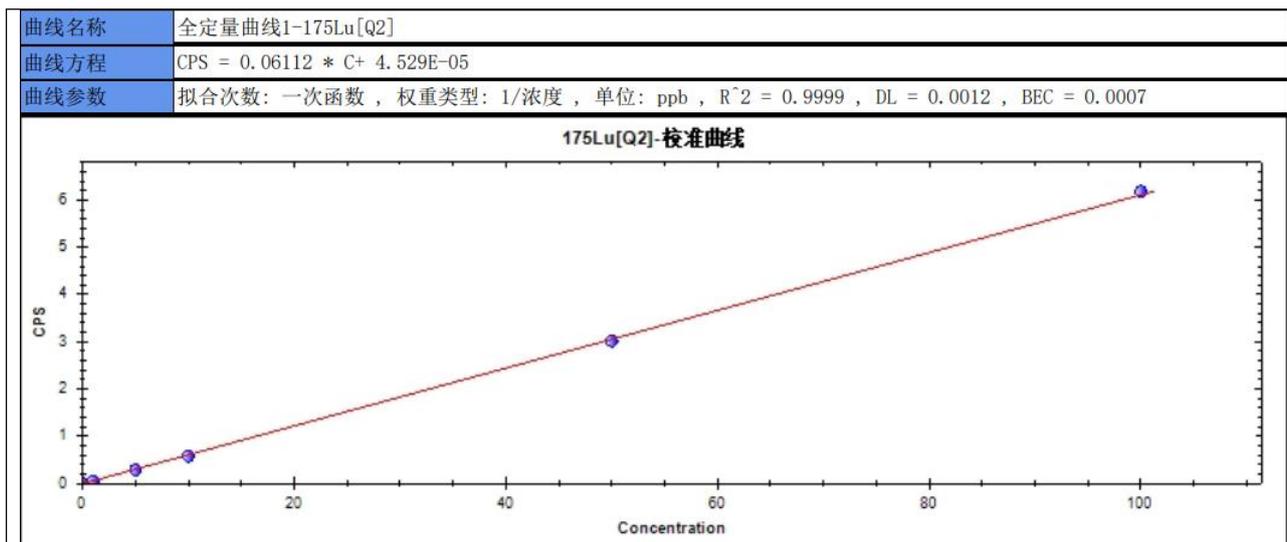


Ho[Q2-He]



Er[Q2-He]





杭州谱育科技发展有限公司