

检测分析

引文格式:张金,杨萌,李鹰,等.三重四级杆-电感耦合等离子体质谱法测定高纯三氧化二铈中 14 种稀土元素[J].中国有色冶金,2024,53(5):47-53.

ZHANG Jin, YANG Meng, LI Ying, et al. Determination of 14 rare earth elements in high purity cerium oxide by triple quadrupole inductivity coupled plasma mass spectrometry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 47-53.

三重四级杆-电感耦合等离子体质谱法测定 高纯三氧化二铈中 14 种稀土元素

张金, 杨萌, 李鹰, 李剑

(杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 311300)

[摘要] 在高纯稀土分析中,通常利用 C272 微型柱分离或 TODGA 分离基体富集待测元素,但此方法效率低、操作难度大,容易引入外部杂质和洗脱不完全导致结果出现偏差。本文建立了三重四级杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)对高纯三氧化二铈(Ce_2O_3)中杂质稀土元素测试方法,利用碰撞模式测定稀土氧化铈中的 Y、La、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu,质量转移模式测定氧化铈中的 Pr、Gd、Tb。测试采用 0.1% 基体进样,在 MS/MS 模式下,以笑气(N_2O)为反应气,通过 O 原子和 N 原子的质量转移反应,可以有效克服高基体对待测元素带来质谱干扰,实现高纯 Ce_2O_3 中 14 种杂质稀土元素准确测定。试验结果表明,在优化试验条件下,14 种元素的检出限为 0.001 ~ 0.020 mg/kg,加标回收率在 81.2% ~ 105.3% 之间。该方法仅使用 N_2O 一种反应气,且无需基体分离,可以快速、准确测定高纯稀土氧化物中杂质元素,为高纯稀土杂质元素分析提供思路。

[关键词] 高纯 Ce_2O_3 ; 杂质稀土元素; 测定分析; ICP-MS/MS; 反应气 N_2O ; 碰撞模式; 质量转移模式; 质谱干扰

[中图分类号] TF03; TF845 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0047-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.007

稀土元素(REE)在传统工业领域和低碳技术中被广泛用于催化剂、磁性材料、特种合金、航空航天元件等,这些应用领域通常需要纯度高、杂质极低的稀土及其氧化物,故针对高纯稀土及其氧化物杂质元素含量的检测尤为重要^[1-3]。

稀土及稀土氧化物中杂质元素的测定方法一般有电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法和电

感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)法^[4-6]。由于稀土元素具有相似的物理和化学性质,因此高纯稀土中痕量稀土杂质的检测非常困难。ICP-OES 方法受光谱干扰严重,并且有相对较高检出限,难以对纯度高于 99.999% 的稀土及其氧化物中杂质元素含量准确分析^[7]。ICP-MS 因低检出限和高灵敏度使其在痕量元素检测领域应用广泛,但是由轻质量稀土形成的氢化物、氧化物及氢氧化物离子与中高质量稀土离子形成严重的质谱重叠,使得单四极杆 ICP-MS 无法完全消除干扰^[8],导致测定结果严重偏离真实含量。在高纯稀土分析中,通常利用 C272 微型柱分离或 TODGA 分离基体富集待测元素^[9-10],但此方法效率低、操作难度大,容易引入外

[收稿日期] 2024-03-12

[第一作者] 张金,男,硕士,工程师,主要从事无机前处理及质谱分析方面的工作。

[基金项目] 国家重点研发计划“基础科研条件与重大科学仪器设备研发”(2021YFF0700804)。

部杂质和洗脱不完全导致结果出现偏差。因此,开发一种简单、高效、快速、无需色谱分离,可直接上机测试稀土杂质的分析技术非常重要。

目前 ICP-MS/MS 技术已应用于高纯稀土杂质元素含量的检测。肖石妹等^[11]利用氨气和氧气质量转移,在 ICP-MS/MS 模式下直接测定氧化铈中 14 种稀土杂质元素;吴伟明等^[8]利用氨气和氧气质量转移,在 ICP-MS/MS 模式下直接测定氧化钕中 14 种稀土杂质元素,消除了 Nd 基体对 Dy 和 Ho 的干扰。

笑气(N_2O)作为一种高反应性气体,相比较于氧气能与目标元素更有效形成氧化物,在少数情况下, N_2O 可以产生大量的氮化物^[12-14],既可代替氨气发生 N 质量转移,也可代替氧气发生 O 转移,同时降低了氨气对仪器金属部件带来的腐蚀作用。本文采用三重四级杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)直接测定高纯三氧化二铈中 14 种稀土杂质元素,利用 ICP-MS/MS 具有双重四极杆质量过滤器和可质量转移的特点,只需要 N_2O 一种反应气,即可实现高纯 Ce_2O_3 中 14 种稀土杂质元素含量的测定。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

1) 仪器。EXPEC 7350 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(杭州谱育科技发展有限公司); Milli-Q 型超纯水处理系统(美国 Millipore 公司)。ICP-MS 仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Parameters of ICP-MS instrument

仪器参数	KED 模式	N_2O 质量转移模式
RF 功率/W	1 500	1 500
冷却气流量/($L \cdot \min^{-1}$)	14.0	14.0
辅助气流量/($L \cdot \min^{-1}$)	1.0	1.0
雾化器流量/($L \cdot \min^{-1}$)	0.6	0.6
稀释气流量/($L \cdot \min^{-1}$)	0.55	0.5
碰撞气 He 流量/($mL \cdot \min^{-1}$)	1.8	0
反应气 N_2O 流量/($mL \cdot \min^{-1}$)	0	0.23
蠕动泵转速/($L \cdot \min^{-1}$)	30	30
采样深度/mm	2.0	2.0
积分时间/ms	30	30
提取透镜电压/V	-350	-319
池偏置电压/V	-33.7	1.2

2) 试剂。硝酸(优级纯);双氧水(优级纯); 18.25 $M\Omega \cdot cm$ 超纯水;Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Re 单元素标准溶液(浓度 1 000 mg/L,国家有色金属研究院)。

3) 样品。高纯氧化铈 Ce_2O_3 (纯度 99.999%, 济宁天亿新材料有限公司);高纯笑气 N_2O (纯度 99.999%, 吴江梅塞尔工业气体有限公司)。

1.2 试验方法

1) 准备样品。准确称取 0.100 0 g 高纯 Ce_2O_3 , 将其放置于 100 mL PFA 消解杯,缓慢加入 4 mL 硝酸,1 mL 双氧水,150 $^{\circ}C$ 下消解 1 h,待样品完全溶解后,定容至 100 mL 容量瓶中待测,同时做全流程空白试验。

2) 配制标准溶液。分别精确量取 Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 单元素标准溶液配制成 1 000 $\mu g/L$ 混合标准储备液,使用 2% 硝酸溶液逐步稀释得到标准曲线,浓度梯度为 0.0、0.1、0.2、0.5、1.0、5.0 $\mu g/L$ 。

3) 配置内标溶液。采用 2% 硝酸配制浓度为 20 $\mu g/L$ 的 Re 溶液。

2 结果与讨论

2.1 质谱干扰的消除机理

与常规四级杆 ICP-MS 相比,EXPEC7350 型三重四级杆(ICP-MS/MS)优势在于六级杆反应池(CRC)和四级杆质量分析器(Q2)前多了一个四级杆质量分析器(Q1)。当待测元素经过 Q1 时,只有设定的质量数离子可以通过,其他质量数离子将会被剔除,从而过滤掉大量的干扰离子。通过 Q1 的目标离子再与六级杆反应池中的气体反应,生成新质量数的结合物,然后 Q2 再设置该新生成物的质量数,使得 Q2 进一步过滤掉基体造成的质谱干扰。

采用 N_2O 作为反应气体在 O 和 N 质量转移模式下分别测定 m/z 为 157、176 和 191 的 Pr(以¹⁴¹Pr¹⁶O⁺形式测定)、Gd(以¹⁶⁰Gd¹⁶O⁺形式测定)和 Tb(以¹⁵⁹Tb¹⁴N⁺形式测定)。如图 1 所示,第一个四级杆 Q1 用来去除所有非目标元素,确保 CRC 中无其他质量数元素参加反应,分析物离子在 CRC 中反应后与重叠的干扰离子分开,从反应池中出来的产物离子再通过第二个四级杆 Q2 过滤之后进入检测器。表 2 的测试结果也表明,相比较于单四级杆 KED 模式(Q2-He),质量转移模式可以将干扰消除

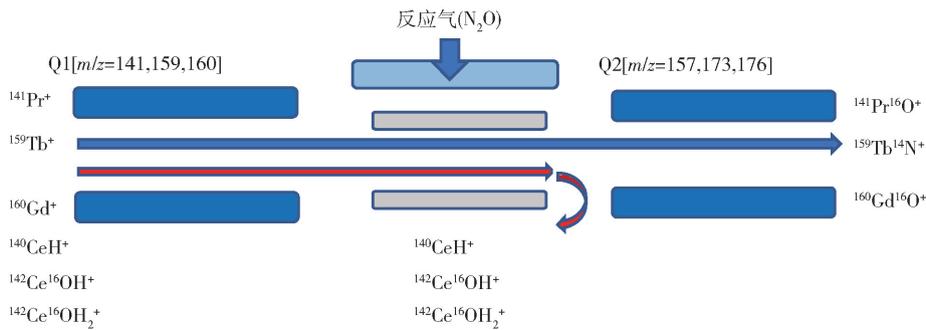


图 1 ICP-MS/MS 下测定 Pr、Gd、Tb 示意图

Fig. 1 Schematic for detection of Pr, Gd and Tb by ICP-MS/MS

至最低。

2.2 分析模式及同位素的选择

ICP-MS 测定中存在同质异位素重叠、多原子离子、加合物离子等干扰。消除干扰的常见方法有控制氧化物、双电荷离子产率、碰撞反应池技术等手段。本文研究的氧化铈虽然成分简单,但由于 Ce 有多个同位素¹³⁶Ce (0.19%)、¹³⁸Ce (0.25%)、¹⁴⁰Ce (88.48%)、¹⁴²Ce (11.07%), O 元素有三个同位素¹⁶O (99.759%)、¹⁷O (0.037%)、¹⁸O (0.204%), 在等离子体中其形成多原子离子,如 CeH、CeO、CeOH 等,干扰覆盖的质量数较多,导致铈基体中 Pr、Gd、Tb 等元素在单杆 ICP-MS 中难以准确测定,如表 2 所示。对于 Y、La、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等不受到主量元素干扰的稀土元素,基于 ICP-MS/MS 强大的碰撞池技术,使用 KED 模式即可实现该系列元素的良好测定。

表 2 同位素和分析模式的选择

Table 2 Selection of isotopes and analytical modes

同位素	丰度/ %	Q2-He/ (mg·kg ⁻¹)	QQ-O/ (mg·kg ⁻¹)	QQ-N/ (mg·kg ⁻¹)
141Pr	100	27.4	0.336	—
¹⁵² Gd	0.2	33.4	—	—
¹⁵⁴ Gd	2.15	89.7	3.36	—
¹⁵⁵ Gd	14.73	293	1.84	—
¹⁵⁶ Gd	20.47	29703	278	—
¹⁵⁷ Gd	15.68	5085	365	—
¹⁵⁸ Gd	24.84	2940	35.4	—
¹⁵⁹ Tb	100	126	7.32	0.915
¹⁶⁰ Gd	21.86	97.4	0.294	—

Pr 和 Tb 只有一个同位素¹⁴¹Pr 和¹⁵⁹Tb, 分别受

到¹⁴⁰Ce¹H⁺ 和¹⁴²Ce¹⁶O¹H⁺ 的质谱干扰严重,Gd 有¹⁵²Gd (0.2%)、¹⁵⁴Gd (2.15%)、¹⁵⁵Gd (14.73%)、¹⁵⁶Gd (20.47%)、¹⁵⁷Gd (15.68%)、¹⁵⁸Gd (24.87%)、¹⁶⁰Gd (21.86%) 等多个同位素,但每个都多少受到 Ce 的氧化物离子及氢氧化物离子的干扰。基于此,使用 ICP-MS/MS 优越的反应池技术,以 N₂O 为反应气,使待测元素发生质量转移,即¹⁴¹Pr 与 N₂O 反应生成¹⁴¹Pr¹⁶O⁺, 从而实现干扰离子与待分析元素离子的有效分离,实现 Pr 含量的稳定测试。但对于 Gd 元素,即使在 O 质量转移模式下,各同位素测试结果差异也较大,¹⁵⁶Gd、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁸Gd 的测试结果在 35.4 ~ 365 mg/kg 之间,而¹⁶⁰Gd 在 O 质量转移模式下为 0.294 mg/kg (表 2)。这是因为¹⁵⁶Gd、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁸Gd 分别受到¹⁴⁰Ce¹⁶O⁺/¹³⁸Ce¹⁸O⁺/¹³⁸Ce¹⁶O¹H₂⁺、¹⁴⁰Ce¹⁶O¹H⁺、¹⁴²Ce¹⁶O⁺/¹⁴⁰Ce¹⁸O⁺/¹⁴⁰Ce¹⁶O¹H₂⁺ 的干扰,这些氧化物和氢氧化物仍可以与 N₂O 发生 O 质量转移反应,导致测试结果偏大,但对于¹⁶⁰Gd 来说,¹⁶⁰Gd 受到¹⁴²Ce¹⁸O⁺ 和¹⁴²Ce¹⁶OH₂⁺ 的双重干扰,但是由于¹⁸O 丰度较低,且后者为多原子干扰,几乎不与 N₂O 发生反应质量转移,故在 160→176 的氧质量转移模式可以实现¹⁶⁰Gd 的准确测定。Tb 只有一个同位素¹⁵⁹Tb,即使在氧质量转移模式下仍受到¹⁴²Ce¹⁶OH⁺ 干扰,但幸运的是 Tb 在反应池中与 N₂O 生成了氮化物离子¹⁵⁹Tb¹⁴N⁺, 从而使¹⁵⁹Tb 可以准确测定。

表 3 展示了在 0.05% Ce₂O₃ 基体、单杆 Q2 模式下 156、157、158、159 质量数的响应值,可以看到受到氧化铈和氢氧化铈的干扰信号较大(9987 - 31850368CPS)。在 N₂O 氧质量转移模式下检测 157→173、158→174 和 159→175 的质量数,发现氧化铈和氢氧化铈仍会与 N₂O 中的氧结合,对测试结

表3 不同模式下干扰离子的强度

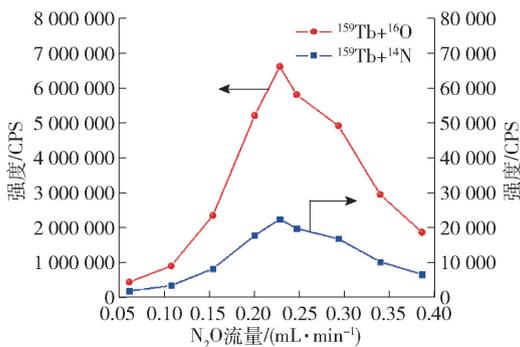
Table 3 The intensity of interfering ions on different modes

分析项	质量数	质量数	质量数	质量数
干扰离子	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$
信号值 CPS	31 850 368	72 729	4 065 756	9 987
质量转移	156→172	157→173	158→174	159→175
干扰离子	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ + ^{16}\text{O}$	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+ + ^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ + ^{16}\text{O}$	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+ + ^{16}\text{O}$
信号值 CPS	67 706	388 104	18 245	52 308

果造成干扰,且氢氧化铈发生氧质量转移的效率高于氧化铈(质量数 159→175 的信号从 9987 变为 52308),与表 2 中偏大的测试结果一致。

2.3 反应气流速的影响

图 2 展示了不同反应气流量下 Tb 发生氧质量转移模式下的灵敏度,其受到 N_2O 气流量的绝对控制。当 N_2O 流量过低时,无法与待分析元素充分反应,导致 Tb 整体迁移量变小,灵敏度较低;当 N_2O 流量过大时,虽然可以与待测元素充分反应,但是过多的 N_2O 会降低碰撞反应池中产生分析物离子动能,使其无法进入四极杆质量分析器,从而损失灵敏度。为了保证高纯稀土杂质在反应模式下的良好测试分析, N_2O 流量的优化至关重要,由于稀土之间化学性质相似,以 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 的 Tb 为调试溶液,Tb 发生质量转移后的灵敏度高低为参考依据。

图2 反应池中 N_2O 流量的优化Fig. 2 Optimization of N_2O flow in reaction cell

试验表明,当 N_2O 流量低于 $0.23 \text{ mL}/\text{min}$ 时,随着气流量增大,Tb 转移到 173 和 175 质量数上的灵敏度逐渐增大。当 N_2O 气流量大于 $0.23 \text{ mL}/\text{min}$ 时,随着气流量逐渐增大,迁移后的灵敏度逐渐降低。Tb 生成 $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{159}\text{Tb}^{14}\text{N}^+$ 的趋势一致,故选择 N_2O 气流量为 $0.23 \text{ mL}/\text{min}$ 。

2.4 稀释气流量优化

高纯 Ce_2O_3 测试采用 0.1% 基体进样,用常规的分析方法可以实现杂质元素含量的测定。但是由于主基体含量接近 $1000 \text{ mg}/\text{L}$,长期测试会导致内标下降,以至于测试结果出现偏差。为了减少高基体对内标回收率结果的影响,提高样品分析准确度,引入氩气作为稀释气,成功解决了高盐基体进样的问题。合适的稀释气流量是改善加标回收率的前提,以雾化气和稀释气总载气流量 $1.15 \text{ L}/\text{min}$ 指标不变,选取稀释气流量为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 L/min 配合雾化气考察 1 h 内标 Re 的回收率,以验证仪器稳定性,结果见图 3。

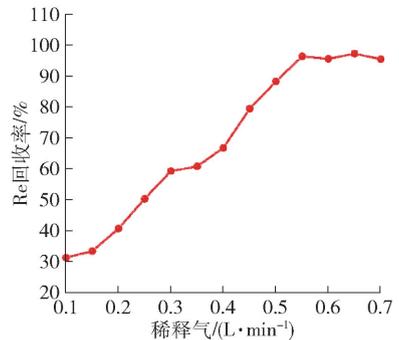


图3 内标回收率的变化趋势

Fig. 3 Change trend of internal standard recovery

从图 3 可知,随着稀释气流量的逐渐增加,0.1% Ce_2O_3 基体的内标回收率逐渐升高,说明稀释气的引入明显改善了高基体对内标回收率的影响。但是,当稀释气流量加到 $0.5 \sim 0.7 \text{ L}/\text{min}$ 时,内标回收率基本趋于稳定。引入的稀释气流量过大会对灵敏度造成一定损失,综合考虑灵敏度和内标回收率问题,将稀释气流量固定在 $0.55 \text{ L}/\text{min}$ 。

2.5 分析质量数、分析模式、相关系数和检出限

以待测元素和内标元素 Re 的响应比值为纵坐

标,配制的曲线浓度为横坐标,绘制校正标准曲线。各元素的线性相关系数在 0.999 7 ~ 0.999 9 之间(表 4),方法检出限为空白样品连续分析 11 次所得浓度的 3 倍标准偏差。

表 4 测试元素质量数、分析模式、相关系数和检出限

Table 4 Determination of element mass number, analysis mode, linear correlation coefficient and detection limit

分析元素	质量数	分析模式	线性相关系数	方法检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Y	89	Q2-He	0.999 9	0.009
La	139	Q2-He	0.999 9	0.006
Pr	141→157	QQ-O 转移	0.999 9	0.001
Nd	144	Q2-He	0.999 9	0.014
Sm	147	Q2-He	0.999 9	0.020
Eu	151	Q2-He	0.999 9	0.012
Gd	160→176	QQ-O 转移	0.999 9	0.002
Tb	159→173	QQ-N 转移	0.999 9	0.011
Dy	163	Q2-He	0.999 9	0.007
Ho	165	Q2-He	0.999 7	0.002
Er	166	Q2-He	0.999 9	0.004
Tm	169	Q2-He	0.999 9	0.002
Yb	174	Q2-He	0.999 9	0.006
Lu	175	Q2-He	0.999 9	0.002

2.6 测试结果

按照试验方法对高纯氧化铈样品进行 6 次样品精密度测定,计算测定结果的相对标准偏差(RSD),含量大于 0.1 mg/kg 的元素精密度 $\text{RSD} < 2.21\%$,14 种元素加标回收率在 81.2% ~ 105.3% 之间,表明氧化铈中稀土杂质元素测定准确度较好。其中,Y、La、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素采用碰撞模式进行检测,Pr、Gd、Tb 元素采用 N_2O 质量转移模式进行检测,测定结果见表 5。

3 结论

针对高纯稀土中痕量稀土杂质检测困难的问题,本研究在碰撞模式和 N_2O 质量转移模式下,采用三重四级杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)法直接测定高纯三氧化二铈中的 14 种稀土杂质元素,该方法以 N_2O 作为反应气,0.1% 高纯 Ce_2O_3 基体直接进样,无需对基体进行分离,且线性相关性较好,具有极低的检出限和较好测试精密度,各元素加标回收率在 81.2% ~ 105.3% 之间。利用碰撞模式测定稀土氧化铈中的 Y、La、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu, N_2O 质量转移模式测定氧化铈中的 Pr、Gd、Tb,两种模式结合可以有效去除多原子离子干扰,实现高纯稀土 Ce_2O_3 的准确稳定测定。

表 5 杂质稀土元素的准确度和精密度

Table 5 Accuracy and precision of impurity REE

元素	样品 1/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	样品 2/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	样品 3/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	样品 4/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	样品 5/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	样品 6/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RSD/ %	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测试值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标回收 率/%
Y	0.998	1.007	1.016	1.025	1.010	1.010	1.011	0.89	2	2.98	98.8
La	1.550	1.583	1.598	1.592	1.551	1.572	1.574	1.31	2	3.41	91.7
Pr	0.337	0.336	0.339	0.334	0.331	0.328	0.334	1.18	0.5	0.81	95.6
Nd	0.413	0.399	0.410	0.402	0.404	0.402	0.405	1.37	0.5	0.88	96.9
Sm	0.134	0.135	0.132	0.139	0.134	0.132	0.134	1.87	0.1	0.21	79.8
Eu	0.098	0.082	0.083	0.100	0.088	0.092	0.091	—	0.1	0.18	93.9
Gd	0.289	0.290	0.293	0.294	0.291	0.297	0.292	0.99	0.5	0.79	100.6
Tb	0.916	0.918	0.917	0.907	0.913	0.921	0.915	0.53	2	2.85	96.7
Dy	0.070	0.074	0.075	0.068	0.070	0.069	0.071	—	0.1	0.15	84.7
Ho	0.027	0.031	0.031	0.033	0.023	0.029	0.029	—	0.1	0.13	105.3
Er	0.082	0.092	0.098	0.098	0.072	0.087	0.088	—	0.1	0.16	81.2
Tm	0.010	0.009	0.013	0.006	0.005	0.011	0.009	—	0.1	0.10	96.4
Yb	0.128	0.124	0.128	0.133	0.127	0.129	0.128	2.21	0.1	0.21	82.3
Lu	0.056	0.060	0.065	0.061	0.029	0.044	0.053	—	0.1	0.14	97.1

该方法操作便捷、分析稳定、效率高,为高纯稀土痕量杂质测试提供思路。

[参考文献]

- [1] 赵凤梅, 杨玉萍, 李红玲. 金属表面处理工艺中稀土元素的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1): 79-80.
ZHAO Fengmei, YANG Yuping, LI Hongling. Application of rare earth elements in metal surface treatment process [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(1): 79-80.
- [2] 王彬. 浅谈稀土元素的应用[J]. 内蒙古科技与经济, 2013(12): 116.
WANG Bin. Talking about the application of rare earth elements [J]. Inner Mongolia Science and Technology and Economy, 2013(12): 116.
- [3] 曾艳, 王玮. ICP-MS 在高纯稀土氧化物分析中的应用[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2006(5): 473-477.
ZENG Yan, WANG Wei. Application of ICP-MS in the analysis of high-purity rare earth oxides [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2006(5): 473-477.
- [4] 胡璇, 程紫辉, 张树朝, 等. 基体分离-电感耦合等离子体发射光谱法测定赤泥中的稀土氧化物[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(10): 3130-3134.
HU Xuan, CHENG Zihui, ZHANG Shuchao, et al. Matrix separation-determination of rare earth oxides in bauxite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(10): 3130-3134.
- [5] 赵金伟, 封亚辉, 程薇, 等. 电感耦合等离子体法测定高纯氧化铈中 14 个稀土和 20 个非稀土杂质[J]. 光谱学与光谱分析, 2003(5): 972-975.
ZHAO Jinwei, FENG Yahui, CHENG Wei, et al. Determination of 14 rare earth and 20 non-rare earth impurities in high-purity europium oxide by inductively coupled plasma [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003(5): 972-975.
- [6] 孙轲, 葛笑寒. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铜冶炼白烟尘中铜和锗元素含量[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(3): 59-62.
SUN Ke, GE Xiaohan. Simultaneous detection of indium and germanium in white dust of copper smelter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(3): 59-62.
- [7] 赵二雄, 罗果萍, 张先恒, 等. 高纯稀土金属制备方法及最新发展趋势[J]. 金属功能材料, 2019, 26(3): 47-52.
ZHAO Erxiong, LUO Guoping, ZHANG Xianheng, et al. Preparation methods of high purity rare earth metals and the latest development trend [J]. Metallic Functional Materials, 2019, 26(3): 47-52.
- [8] 吴伟明, 刘和连, 郑腾飞. 三重串联电感耦合等离子体质谱法直接测定高纯氧化钕中 14 种稀土杂质元素[J]. 分析化学, 2015, 43(5): 697-702.
WU Weiming, LIU Helian, ZHENG Tengfei. Direct determination of 14 rare earth impurities in high-purity neodymium oxide by triple tandem inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2015, 43(5): 697-702.
- [9] 李继东, 伍星, 郑永章. Cyanex272 负载树脂分离-ICP-MS 法测定高纯氧化钕中痕量稀土杂质[J]. 分析实验室, 2004(8): 37-40.
Cyanex272 loaded resin separation-ICP-MS determination of REE impurities in high-purity Nd₂O₃ [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2004(8): 37-40.
- [10] 李继东, 伍星, 郑永章. 微柱分离-ICP-MS 测定高纯氧化钕中 14 种稀土杂质[J]. 分析测试学报 2005(4): 32-34, 38.
LI Jidong, WU Xing, ZHENG Yongzhang. Determination of REE impurities in high-purity Gd₂O₃ with ICP-MS after micro-column separation [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2005(4): 32-34, 38.
- [11] 肖石妹, 徐娜, 汤英, 等. 三重串联电感耦合等离子体质谱法直接测定高纯铈中 14 种稀土杂质元素的方法[J]. 稀土, 2021, 42(2): 109-118.
XIAO Shishu, XU Na, TANG Ying, et al. Direct determination of 14 trace rare earth elements in high purity cerium by triple quadrupole inductively coupled-plasma mass spectrometry [J]. Chinese rare earths, 2021, 42(2): 109-118.
- [12] HAROUAKA Khadouja, ALLEN Caleb, BYLASKA Eric, et al. Gas-phase ion-molecule interactions in a collision reaction cell with triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: Investigations with N₂O as the reaction gas [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2021, 186: 106309.
- [13] FU Liang, HUANG Guangsheng, HU Yaobo, et al. Universal N₂O reaction gas to remove spectral interferences of nonmetallic impurity elements by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry analysis of high-purity magnesium alloys [J]. Analytical Chemistry. 2023, 95: 4950-4956.
- [14] HATTENDORF Bodo, GÜNTHER Detlef. Strategies for method development for an inductively coupled plasma mass spectrometer with bandpass reaction cell. Approaches with different reaction gases for the determination of selenium [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003, 58(1): 1-13.

Determination of 14 rare earth elements in high purity cerium oxide by triple quadrupole inductivity coupled plasma mass spectrometry

ZHANG Jin, YANG Meng, LI Ying, LI Jian

(Hangzhou PuYu Technology Development Co., Ltd., Hangzhou 311300 China)

Abstract: In the analysis of high purity rare earth element, C272 microcolumn separation or TODGA separation matrix is usually used to enrich the element to be measured, but this method is inefficiency and difficult to operate, and it is easy to introduce external impurities and incomplete elution, leading to deviations in results. In this paper, a test method for rare earth elements in high purity cerium trioxide (Ce_2O_3) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS) was established. The collision mode was used to determine Y, La, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and the mass shift mode was used to determine Pr, Gd and Tb in the Ce_2O_3 . The test used 0.1% matrix injection in the MS/MS mode, and nitrous oxide (N_2O) was used as the reaction gas through mass shift reaction of O and N atoms. It can effectively overcome the mass spectrum interference caused by high matrix and achieve accurate determination of 14 impurity rare earth elements in high purity Ce_2O_3 . Under optimized experimental conditions, the detection limits of fourteen elements were in the range of 0.001 ~ 0.020 mg/kg, the recoveries were in the range of 81.2% - 105.3%. The developed method can determine impurity elements in high purity rare earth oxides quickly and accurately, and provide a way for the analysis of impurities in high purity rare earth oxides.

Key words: high purity cerium oxide; impurity rare earth element; quantitative analysis; ICP-MS/MS; reaction gas N_2O ; collision mode; mass shift mode; mass spectrum interference

第三届五矿产业金融论坛在沪召开

9月26日,“新质领航·盛‘矿’可望”第三届五矿产业金融论坛在上海召开。本届论坛延续五矿资本股份有限公司(以下简称五矿资本)“金融服务实体经济”的办会主旨,以“创新助力矿业拥抱新未来”为主题,邀请来自政府、产业界、金融界、学术界的400余名专家代表,围绕“技术创新、配置创新、产业创新相互影响、共同作用,为矿业生态高端化、智能化、绿色化的未来新发展带来合力”等相关话题,共同探讨产业金融的新趋势、新机遇以及矿业发展的新质生产力。

中国有色金属工业协会党委书记、会长葛红林指出,近年来,我国有色矿业企业积极开展新质生产力实践,在数字化转型、绿色矿山建设、清洁生产技术、科技创新驱动、跨界合作协同、经营模式优化等方面取得显著进步。葛红林提出,发展新质生产力是对新发展理念的具体贯彻和落实。要聚焦“增储上产”,不断开拓资源空间,实现“新一轮找矿突破”。要聚焦科技创新,增强核心功能,实现颠覆性的技术突破;要聚焦资源供应安全,坚持推进国际合作,走好有色矿业的“双循环”。

葛红林强调,我国传统制造业面临许多热点问题,既要发展行业新质生产力,又要加快行业转型升级,在此过程中,绝不能忽视行业产能的法治化自律和市场化调控。他以电解铝行业产能调控经验为例进行了阐释。通过供给侧结构性的法治化、市场化改革,破解了电解铝“调控—膨胀”的六轮怪圈,促进行业走上健康发展的道路,已经成为最具盈利、最具自律、最具国际竞争力的有色产业。

(资料来源:中国有色金属报)