

iCAP TQ ICPMS测定高纯稀土氧化铈中镨、和钆杂质元素

叶润 王飞 荆淼

赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 北京 100000

关键词

iCAP TQ, ICPMS, 稀土

摘要

高纯稀土通常是指纯度高于99.99%的稀土金属或其氧化物, 具有特殊的物理化学性质, 在高科技领域和军工领域有着广泛的应用。高纯稀土材料中存在的其它稀土杂质元素常会对最终产品的功能产生影响, 因此, 必须严格控制高纯稀土的杂质。本实验采用iCAP TQ ICPMS测定纯度为99.99999% (6N, 行业上通指稀土杂质元素含量) 高纯氧化铈中的镨和钆元素杂质。

1. 引言

氧化铈 (Ce_2O_3) 为淡黄或者黄褐色粉末, 不溶于水和碱, 微溶于酸。氧化铈应用领域非常广泛, 几乎所有的稀土应用领域中都含有铈。如抛光粉、储氢材料、热电材料、燃料电池原料、汽油催化剂、各种合金钢及有色金属等。高纯稀土材料中存在的其它稀土杂质元素常会对最终产品的功能产生影响。因此, 必须严格控制高纯稀土的杂质。

目前氧化铈中稀土杂质检测方法主要依据国标GB/T 18115.2中的电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES) 和质谱法(ICP-MS)。在ICP-OES分析中, 由于铈的谱线十分密集, 对镨和钆等元素杂质的谱线干扰非常严重, 难以满足更高纯度要求。与ICP-OES 相比, ICP-MS 质谱法具有更低的检出限, 但是氧化铈中156Gd元素的测定受到基体140Ce16O的质量干扰, 通常需要经过C276微型柱分离基体后测定, 但这种技术非常费时, 步骤繁琐, 对方法测定结果的影响因素。自然界中镨只有一个同位素141, 铈基体中140Ce1H对141Pr的测定产生严重的质谱干扰, 即使采用ICP-HRMS也很难完

全消除干扰, 因为要求分辨率 $R > 10000$ 。本研究采用Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS直接测定高纯氧化铈(6N)中的痕量镨和钆杂质元素。

2. 实验部分

2.1.1 Thermo Fisher iCAP TQ 电感耦合等离子体质谱仪

2.1.2 Thermo Fisher 纯水机

2.1.3 硝酸 (Thermo Fisher Trace Metal级)

2.1.4 Pr、Gd: 10 μ g/mL单标 (国家有色金属研究院)

2.1.5 高纯氧化铈 (6N)

2.2 工作曲线溶液配制

2.2.1 配制含量为0.1、0.5、1、2 μ g/L 的2%硝酸的Pr、Gd标准系列溶液。

2.2.2 配置2%硝酸的Ta的10 μ g/L的内标溶液, 在线三通加入。

2.3 样品处理条件

称取样品0.05g (精确至0.0001g), 置于50ml聚四氟乙烯烧杯中, 加入5ml超纯水湿润, 加入1mL HNO_3 , 1mL H_2O_2 100 $^\circ$ C电热板中消解, 消解完全, 冷却后转移至50ml PP塑料容量瓶中, 用纯水定容至50ml。

2.4 ICPMS仪器条件

iCAP TQ ICP-MS 的三重四极杆改进了消除干扰的效果。第一

级四极杆 (Q1) 去除所有不需要的离子, 比如可能在碰撞/ 反应池 (CRC) 中形成干扰的前级离子。第二级四极杆 (Q2) 通过适当的反应气来选择性地改变干扰物或目标元素的质量数。第三级四极杆 (Q3) 分离出产物离子, 通过第二级的质量过滤器去除所有残留的干扰, 实现无干扰分析。采用 Thermo Scientific™ iCAP™ TQ-ICP-MS 进行全部元素的测量。操作软件为 Thermo Scientific Qtgra™ 智能科学数据处理软件 (ISDSTM), 通过自带的自动调谐步骤对仪器参数进行优化。可一键完成仪器各测定模式的最佳性能调谐, 包括进样系统, 透镜电压参数, 以及CRC的碰撞反应气体流量设置。

为操作人员简化了实验步骤设置并避免出错, 同时自动记录监控仪器状态, 确保了操作的一致性和结果的重现性。仪器的主要参数设置详见表 1。

表1.ICPMS工作参数

仪器参数	设置值
雾化器	石英微量雾化器, 0.4 mL•min ⁻¹ , 泵速40 rpm
雾化室	2.7 °C的石英旋流雾化室
中心管	2.5 mm内径, 石英
样品锥	高灵敏度 (2.8 mm), 镍锥
RF 功率	1550 W
雾化气流量	1.05L•min ⁻¹
碰撞反应池设置	TQ-O2
反应气流量	100% O2, 0.35 mL/min
CR偏转电压	-7.4 V
Q3 偏转电压	-12 V
驻留时间	每个元素驻留0.1 s, 10次扫描

3. 实验结果与讨论

3.1 校准性能

Pr、Gd浓度范围0.1ug/L到2ug/L, 线性回归R2可以达到0.999以上。

3.2 方法准确度

氧化铈基体对镨及钆的测定有严重干扰, 见表2。

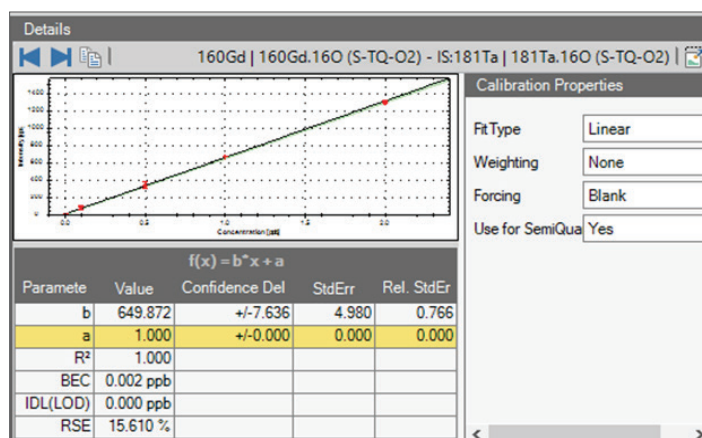
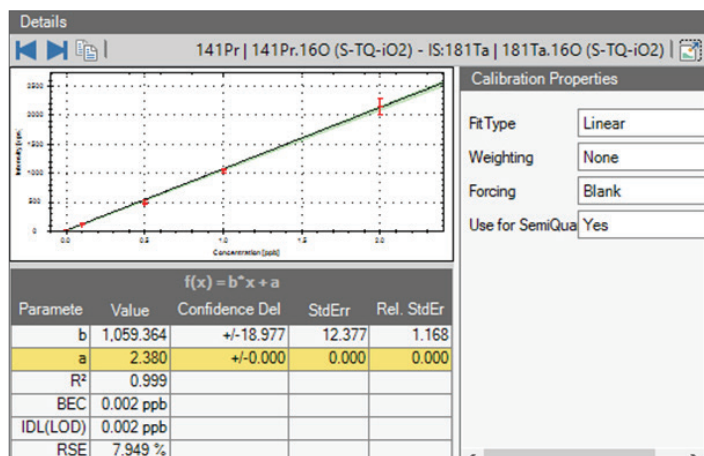


图1. Pr、Gd元素种工作曲线

表2 Pr测定质谱干扰

元素	质量数	丰度	干扰	干扰丰度
141Pr	140.9077	100%	10140Ce	88.467%

自然界中镨只有一个同位素141, 铈基体中140Ce1H对141Pr的测定产生严重的质谱干扰, 本实验采用TQ加氧的Mass Shift模式测定氧化铈中的Pr, Q1可以先去除大量的基体稀土元素离子140Ce, 以及与反应后的产物离子相同的共存干扰离子等, 然后在碰撞反应池Q2中通入合适流量的氧气作为反应气体, 将待测离子或基体干扰离子进行质量数迁移, 在Q3质量分析器测定141Pr16O, 从而可以获得准确的结果。

表3 Gd测定质谱干扰

元素	质量数	丰度	干扰	干扰丰度
152Gd	151.9198	0.20	152Sm	26.700
			140Ce12C	87.507
			138Ce14N	0.249
			136Ce16O	0.190
154Gd	153.9209	2.18	154Sm	22.700
			138Ce16O	0.249
			140Ce14N	88.156
155Gd	154.9226	14.80	142Ce12C	10.958
			138Ce16O1H	0.249
156Gd	155.9221	20.47	140Ce16O	88.269
			142Ce14N	27.031
157Gd	156.9240	15.65	140Ce16O1H	88.256
158Gd	157.9241	24.84	142Ce16O	11.054
160Gd	159.9271	21.86	160Dy	2.34

钆元素拥有众多的天然同位素, 包括152、154、155、156、157、158, 在ICPMS检测中普遍受到CeO、CeOH等多原子离子的干扰。采用TQ加氧的Mass Shift模式, 在Q3质量分析器测定160Gd16O, 从而可以获得准确的结果。

表4 Pr加标回收率

样品名称	Pr	RSD% (3次)	加标回收率
1000ppm Ce	0.467	1.8%	---
1000ppm Ce+1ppb Pr	1.403	3.9%	93.6%
1000ppm Ce+2ppb Pr	2.385	2.4%	95.9%

表5 Gd加标回收率

样品名称	Gd	RSD% (3次)	加标回收率
1000ppm Ce	0.134	1.8%	---
1000ppm Ce+1ppb Gd	1.122	2.7%	98.8%
1000ppm Ce+2ppb Gd	2.153	3.1%	100.9%

实验测定高纯氧化铈（6N）并采用加标回收率实验验证方法准确性。测试样品总稀土杂质含量为1ppm，称取0.05g定容至50ml上机测试，即表示上机测试基体浓度为1000ppm，其中总稀土杂质含量为1ppb，镨和钐元素为氧化铈基体中最难测元素之一，其含量应小于1ppb。同时在1000ppm基体分别加入1ppb的镨和钐标准溶液，加标回收率分别为93.6%、98.8%，以上所有样品均采用三平行测定，测试精度 < 3.1%。测试结果见表4、表5。

讨论

iCAP TQ 三重四极杆ICPMS利用 Q1的iMS智能化质量筛选功能可有效地将高纯稀土基体离子进行剔除，然后通过Q2碰撞反应池中加入特定的反应气体，如氧气或者氨气，将待测稀土杂质离子或者基体氧化物离子的质量数进行迁移，解决了质量数重叠干扰。方法可以在不同测定模式之间切换，采用标准溶液外标法并结合内标元素校正，避免了复杂的基体匹配及潜在污染的问题，可以满足5N及以上的高纯稀土氧化物中稀土杂质的测定要求。Reaction Finder 软件工具能够自动为分析任务确定最优测量模式，帮助用户方便地建立方法，节省了日常方法建立所消耗的时间。实验数据表明，赛默飞世尔的iCAP TQ ICPMS能够完全满足此类样品的分析测试要求。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC