

使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 对高纯度 Nd_2O_3 中的痕量稀土元素进行常规测定

应用简报

地球化学、采矿与材料科学

作者

Juane Song¹、Xiang-Cheng Zeng¹、Dong Yan¹、Wei-ming Wu²

1 安捷伦科技（中国）有限公司

2 江西理工大学，中国江西



前言

含稀土元素 (REE) 的高科技产品不断快速发展。因此，稀土元素的使用已从玻璃抛光等成熟的应用扩展到高性能磁体、高科技催化剂、电子、玻璃、陶瓷和合金等领域。第二丰富的 REE 为钕 (Nd)，它与铁和硼的合金 (NIB) 是超强永磁体中的重要材料，这些超强永磁体常用于车辆部件、计算机数据存储设备、MRI 扫描仪和扬声器中。Nd 还用于制造玻璃吹制工和焊工使用的玻璃和安全玻璃（钕镨混合物）。随着 REE 越来越多地应用于高科技产品，对所有杂质的控制显得至关重要。例如，高纯单元素 REE 材料中存在的其他 REE 杂质可能对最终产品的功能产生影响。因此，必须严格控制 REE 氧化物原材料中的杂质。



Agilent Technologies

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是测量痕量 REE 最常用的原子光谱技术。其部分原因在于 REE 的质谱图相对简单, 尤其是相对于由 ICP-OES 等技术产生的复杂的 REE 发射光谱图。然而, ICP-MS 测定低质量数 REE 基质中的中等质量数和高质量数 REE 杂质时面临着较大的挑战, 因为 REE 的金属-氧化物 (M-O) 键能很高, 且低质量数 REE 的氧化物离子会与中等质量数和高质量数 REE 的首选同位素发生重叠。例如, 在分析高纯度 Nd_2O_3 中的痕量 REE 时, $^{145}\text{Nd}^{16}\text{OH}_2^+$ 和 $^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ 与镱的首选同位素 ($^{163}\text{Dy}^+$) 重叠, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ 与铽的唯一同位素 ($^{159}\text{Tb}^+$) 重叠, $^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ 与铈的唯一同位素 ($^{165}\text{Ho}^+$) 重叠。虽然痕量 REE 分析物与 REE 基质的分离可通过螯合树脂得以实现, 但是这种技术耗时, 且需要根据所研究的特定分析物和基质元素定制分离方法。显然, 开发一种无需前处理、直接分析各种高纯度 REE 基质中痕量 REE 杂质的方法非常重要。

本研究采用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 直接分析高纯度 Nd_2O_3 样品中的痕量 REE。在 MS/MS 反应模式下, 所有 Nd 基干扰物质均得到有效去除, 使 8800 ICP-MS/MS 能够测定高纯度 REE 基质材料中的所有 13 种 REE 杂质。

实验部分

采用配备镍接口锥的标准配置 Agilent 8800 ICP-MS/MS (G3663A #100)。样品引入系统由 MicroMist 玻璃同心雾化器、帕尔帖冷却的石英双通道 Scott 型雾化室和带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管组成。8800 ICP-MS/MS 采用高基质进样 (HMI) 气溶胶稀释技术, 该技术使用附加的氦气流准确且可重现地稀释样品气溶胶, 减少了引入等离子体中的总样品量。在 MassHunter 软件中选择预设的等离子体条件 (HMI 低) 以产生稳定等离子体, 从而实现含有 500 ppm Nd_2O_3 基质的样品的常规 (长期) 分析。为了比较去除 Nd 基多原子离子的效率, 对五种不同的碰撞/反应池 (CRC) 模

式 (无气体、He、 O_2 质量转移、 NH_3 原位质量和 NH_3 质量转移) 进行测试。表 1 汇总了本研究所用的调谐条件。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 调谐参数 (NH_3 为在 He 中混入 10% NH_3)

参数	无气体	He	O_2 质量转移	NH_3 原位质量	NH_3 质量转移
扫描模式	SQ		MS/MS		
RF 功率	W	1550			
采样深度	mm	8			
载气	L/min	0.6			
稀释气体	L/min	0.5			
八极杆偏置电压	V	-8	-18	-4	-18
八极杆射频电压	V	190		150	190
反应池入口电压	V	-30	-40	-50	-120
反应池出口电压	V	-50	-60	-70	-120
偏转电压	V	10	0	4	-5
板偏置电压	V	-50	-40	-70	-120
动能歧视电压	V	5	3	-7	-15
He	mL/min	-	5	-	1
O_2	mL/min	-	-	0.3	-
NH_3	mL/min	-	-	-	8 3

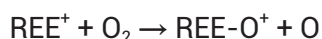
利用安捷伦 REE 混标 (部件号 8500-6944) 配制五种校准标样 (0、0.1、0.5、2.0 和 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb))。以铑 (Rh) 和铈 (Re) 作为内标 (ISTD)。将高纯度 (99.999%) Nd_2O_3 (中国包头稀土研究院) 缓慢溶解于半导体级 HNO_3 中, 将 Nd_2O_3 浓度稀释至 500 ppm, 然后采用 ICP-MS/MS 对 13 种 REE 杂质进行分析。

结果与讨论

在无气体、He 和 O_2 池模式下, 均测得 Nd_2O_3 样品中所有 13 种痕量 REE。结果汇总于表 2 中。Pr 和 Sm 明显作为杂质存在, 但是与预期结果相同, 其他低质量数和中等质量数 REE (La、Ce、Pr、Sm、Eu 和 Gd) 的背景等效浓度 (BEC) 在所有模式下的结果相近, 因为这些元素不受 Nd 的干扰。相比之下, 高质量数 REE 在 He 模式下的 BEC 低于无气体模式, 表明高质量数 REE 受到来源于 Nd 的多原子离子的干扰。

O₂ 质量转移模式

所有 13 种痕量 REE 均有效地与 O₂ 反应生成 REE 氧化物离子，如下所示：



该反应途径与 8800 ICP-MS/MS 的 MS/MS 功能相结合后，可以使用“质量转移”模式避免对 REE 的质谱干扰。在 O₂ 质量转移模式下，所有 13 种 REE 均可在高于原始元素质量数 16 amu 的情况下以 REE-O⁺ 反应产物离子的形式得到检测 (M+16)。该模式可用于传统四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的 CRC 中，但是在实践中，反应化学过程的一致性不足以使其用于实际样品的常规分析。在 ICP-QMS 中，等离子体中产生的所有离子均能够进入反应池，因此其他分析物离子或反应池中形成的反应产物离子可能与目标分析物离子发生重叠。例如，在使用 O₂ 质量转移模式以 ¹⁶³Dy¹⁶O⁺ 的形式测量 Dy 的情况下，¹⁴⁶Nd⁺ 还将与反应池气体 O₂ 反应形成 ¹⁴⁶Nd¹⁶O₂H⁺，该离子将在 m/z 179 处与 ¹⁶³Dy¹⁶O⁺ 产物离子重叠。此外，钆具有 m/z 为 179 的天然同位素，该同位素也将与目标产物离子重叠。为避免形成重叠的 NdOH⁺ 产物离子，必须在母离子 ¹⁴⁶Nd⁺（以及将出现在分析物产物离子质量数处的任何天然离子，如 H⁺）进入反应池之前将其去除；这一目标只能在 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式下实现。在 MS/MS 模式下，第一个四极杆 (Q1) 用作单 amu 质量过滤器，使仅具有目标 m/z 的离子进入反应池并与反应池气体反应。所有其他质量数都被 Q1 剔除，因此它们无法通过反应池或发生反应，因而不会对产物离子造成干扰。

除显著改善 Tb、Dy 和 Ho 等受到 NdO⁺ 强烈干扰的元素的分析之外，O₂ 质量转移模式还可改善 Er、Tm、Yb 和 Lu 等其他高质量数 REE 的 BEC，表明这些元素在无气体模式下也受到 Nd 基多原子离子的干扰。可能发生的重叠包括 ¹⁵⁰NdOH₃⁺ 与 ¹⁶⁹Tm⁺ 的重叠；¹⁴²NdN₂⁺、¹⁴²NdCO⁺ 和 ¹⁴⁴NdCN⁺ 与 ¹⁷⁰Er⁺ 的重叠；¹⁴²NdO₂⁺ 与 ¹⁷⁴Yb⁺ 的重叠；¹⁴³NdO₂⁺、

¹⁴⁴NdONH⁺ 和 ¹⁵⁰NdC₂H⁺ 与 ¹⁷⁵Lu⁺ 的重叠。尽管 Nd 基多原子离子对 Er、Tm、Yb 和 Lu 的干扰并不十分显著（在 Nd₂O₃ 基质中小于 0.2 μg/kg），但结果仍表明 O₂ 质量转移模式是一种去除所有多原子离子干扰的有效方法，相比于无气体模式和 He 模式，通常可使 BEC 降低约 5–10 倍。

表 2. 500 ppm Nd₂O₃ 中 13 种 REE 的 BEC。所有单位均为 ppb

元素	同位素	无气体	He	O ₂ 质量转移	NH ₃ 原位质量	NH ₃ 质量转移
La	139	0.143	0.127	0.143	-	-
Ce	140	0.018	0.012	0.011	-	-
Pr	141	1.376	1.202	1.056	-	-
Sm	152	1.061	0.950	0.999	-	-
Eu	153	0.032	0.026	0.028	-	-
Gd	155	0.035	0.046	0.033	-	-
Tb	159	442.6	74.6	1.258	-	0.022
Dy	163	250.3	196	1.161	0.040	-
Ho	165	20.43	16.2	0.101	0.004	-
Er	170	0.065	0.020	0.013	-	-
Tm	169	0.084	0.031	0.003	-	-
Yb	174	0.251	0.120	0.058	-	-
Lu	175	0.014	0.006	0.004	-	-

用于 Dy 和 Ho 的 NH₃ 原位质量模式

之前的研究表明^[1]，NH₃ 池气体会与许多干扰 REE 的多原子离子反应。然而，NH₃ 也可与一些 REE 离子快速反应，导致 La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu 的灵敏度降至 < 1 cps/ppt。因此，对于其他与 NH₃ 反应较慢的 REE（即，Pr、Eu、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb），利用 NH₃ 池气体进行原位质量测定可作为避免 Nd 基重叠的一种有效方法。表 2 所示的结果表明使用 NH₃ 原位质量模式测定 Nd₂O₃ 基质中的 Dy 和 Ho 获得了优异的结果，其 BEC 与 O₂ 质量转移模式相比降低了 20 倍。

用于 Tb 的 NH₃ 质量转移模式

对于与 NH₃ 有效地发生反应的 REE（La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu），可采用 NH₃ 池气体与质量转移模式相结合，其中目标 REE 元素以其反应产物离子形式进行测量。本研究考察了 NH₃ 质

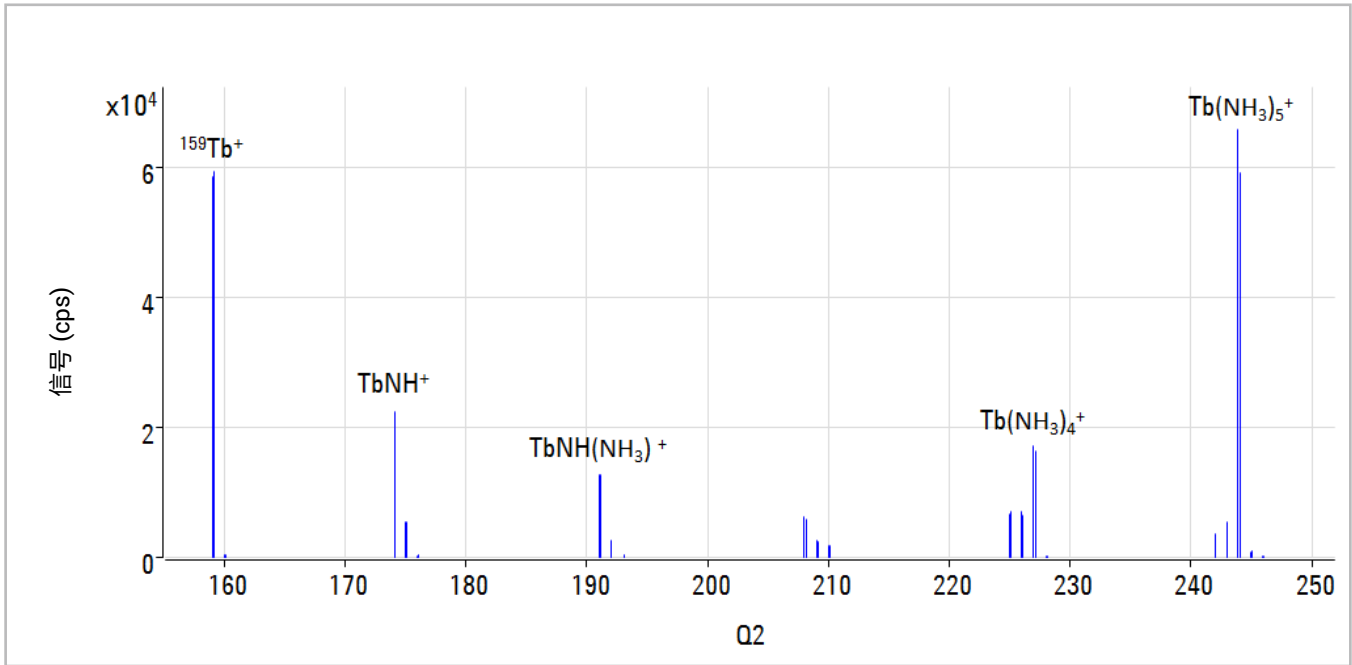


图 1. NH₃ 模式下得到的 ¹⁵⁹Tb 产物离子扫描结果

量转移模式在 Tb 测定中的应用。为找出最合适的 Tb 氨簇产物离子，将 10 ppb Tb 溶液引入系统，并执行产物离子扫描。将 Q1 设定为 *m/z* 159，该条件下仅允许质量数与目标母离子 (¹⁵⁹Tb) 相同的离子进入反应池。在选定的质量范围内对 Q2 进行扫描，测量反应池中由 NH₃ 与 ¹⁵⁹Tb 反应生成的所有产物离子（图 1）。扫描发现四种丰度最高的簇离子为：TbNH⁺（在 Q1 + 15 amu 处）、TbNH(NH₃)⁺（在 Q1 + 32 amu 处）、Tb(NH₃)₄⁺（在 Q1 + 68 amu 处）和 Tb(NH₃)₅⁺（在 Q1 + 85 amu 处）。针对所有这四种候选簇离子，对 Nd 基质中 Tb 的 BEC 进行了研究，结果发现在 500 ppm Nd₂O₃ 溶液中，TbNH⁺ (*m/z* 174) 具有最低的 Tb BEC (22 ppt)。该 BEC 比通过 O₂ 质量转移模式测得的结果低 50 倍，表明有效避免了 NdO⁺ 叠加。

加标回收率和长期稳定性

为验证此方法，通过分析加标溶液进行加标回收率测试，所用加标溶液为含 0.5 ppb 混合 REE 标准品的 500 ppm Nd₂O₃ 样品。利用 NH₃ 原位质量模式测定 Dy 和 Ho，用 NH₃ 质量转移模式测定 Tb，用

O₂ 质量转移模式测定其余 REE。图 2 所示的结果表明，所有元素均获得了良好的回收率，证明了此方法的灵敏度和有效性。

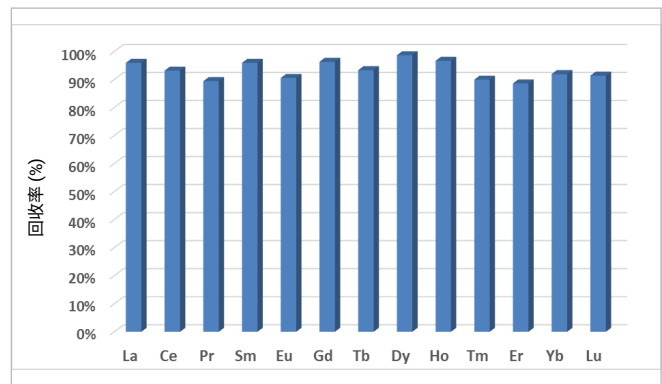


图 2. 以 0.5 ppb 加标至 500 ppm Nd₂O₃ 样品中的 REE 回收率

使用相同的加标样品测量 2 小时内的长期稳定性。各种 REE 信号的稳定性如图 3 所示，测试期间各种信号的平均信号和 RSD 汇总于表 3 中。数据表现出优异的稳定性 (RSD < 5%)，证明使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的方法适用于对高纯度 REE 材料进行常规分析。

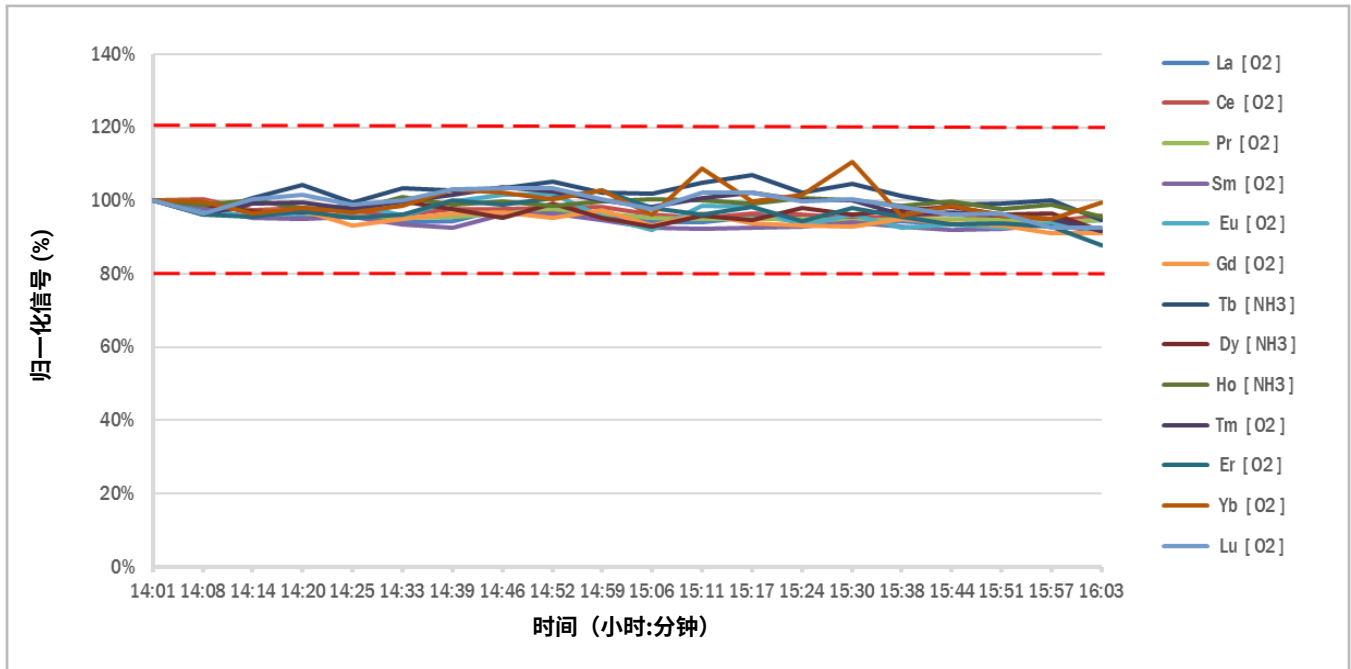


图 3. 以 0.5 ppb 加标至 500 ppm Nd₂O₃ 溶液中的 13 种痕量 REE 的长期 (2 小时) 稳定性

表 3. 以 0.5 ppb 加标至 500 ppm Nd₂O₃ 溶液中的 13 种痕量 REE 的长期 (2 小时) RSD%

元素	质量对	反应气体	CPS		浓度 (ppb)	
			均值	RSD%	均值	RSD%
La	139 -> 155	O ₂	33443	2.0	0.625	1.1
Ce	140 -> 156	O ₂	24217	1.7	0.480	1.4
Pr	141 -> 157	O ₂	93453	1.7	1.512	1.2
Sm	152 -> 168	O ₂	24081	2.4	1.483	1.2
Eu	153 -> 169	O ₂	2171	3.3	0.485	3.2
Gd	155 -> 171	O ₂	4268	2.6	0.517	1.9
Tb	159 -> 174	NH ₃	1549	3.0	0.495	2.4
Dy	163 -> 163	NH ₃	939	2.3	0.530	3.1
Ho	165 -> 165	NH ₃	3508	1.3	0.484	2.3
Er	170 -> 186	O ₂	3735	3.4	0.463	3.7
Tm	169 -> 185	O ₂	18649	2.9	0.452	3.8
Yb	174 -> 190	O ₂	548	4.1	0.529	5.2
Lu	175 -> 191	O ₂	20623	3.2	0.470	4.0

结论

利用具有 MS/MS 功能的 Agilent 8800 ICP-MS/MS 成功测定了高纯度 Nd₂O₃ 样品溶液中的 13 种 REE 杂质。氧气质量转移模式能够有效去除 Nd₂O₃ 基质中的所有多原子干扰。然而, NH₃ 原位质量模式可进一步改善 Dy 和 Ho 的 BEC, 且 NH₃ 质量转移模式可改善 Tb 的 BEC。在 NH₃ 反应模式下, NdO⁺、NdOH⁺、NdOH₂⁺ 与 Dy、Tb 和 Ho 的叠加相比于 O₂ 质量转移模式下减小了大约两个数量级, 实现了对 500 ppm Nd₂O₃ 基质中痕量 (ppt) Dy、Tb 和 Ho 的测量。

将安捷伦 HMI 与 MS/MS 反应池模式相结合, 8800 ICP-MS/MS 可实现对 500 ppm Nd₂O₃ 样品中所有痕量 REE 测定的良好长期 (2 小时) 稳定性, 证明了该分析方法用于直接分析高纯度 Nd₂O₃ 的有效性。

参考文献

1. Naoki Sugiyama 和 Glenn Woods, 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪以 MS/MS 模式直接测定高纯稀土元素 (REE) 氧化物中的痕量稀土元素, 安捷伦出版物 5991-0892CHCN (2012)

查找当地的安捷伦客户中心:
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2015

2015 年 1 月 20 日, 中国出版
出版号: 5991-5400ZHCN