



作者

Xiaoling Ma
PerkinElmer, Inc.
Shanghai, China

使用 NexION 5000 ICP-MS直接测定高纯 氧化钆中的稀土杂质

简介

REE稀土元素在传统工业领域和低碳技术中广泛用作催化剂和磁性材料，稀土元素（REE）的其他重要用途是生产特殊金属合金、玻璃和高性能电子器件。稀土元素的价格取决于其纯度，因此生产高纯度稀土金属或氧化物至关重要。

钆（Gd）通常用于生产磁性化合物。Gd同样可以用于生产镁钆合金，因其出色的耐腐蚀性，广泛运用于高强度轻量组件的应用。¹此外，由于钆同位素的中子吸收截面大，因此也常用于核燃料循环设施中，用来控制核反应堆的正常运行状态，即核临界状态。²

以上这些应用对钆金属的纯度有着极高的要求，因此，针对钆元素痕量杂质的检测能力尤为重要。长期以来，电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）因其低浓度检测能力广受认可，成为测量高纯Gd和其他REE化合物中杂质的首选技术。

通过ICP-MS分析高纯度稀土金属或氧化物中稀土元素痕量浓度的主要挑战是基质的多原子离子干扰 (MO^+ 、 MOH^+ 、 MH^+ 、 MOH_2^+)。消除分子离子干扰的最常用方法是将基质元素与分析物分离。这种分离通常使用离线或联用技术来完成,但是这些方法往往耗时耗力。

另一种方法是使用ICP-MS,通过在碰撞/反应池之前放置一个额外的全尺寸四极杆来实现分析物与基质的完美分离。仅允许目标分析物质量进入池中,同时过滤所有其他质量,这是三重和多重四极杆仪器独有的设计。此外,可以使用氨气 (NH_3)、氧气 (O_2) 或氢气 (H_2) 等纯反应气体与碰撞/反应池中的干扰或分析物离子发生反应来解决多原子离子干扰的问题。因此,利用能够长时间使用纯反应气体的仪器非常有利。通过使用配备真正四极杆池的ICP-MS能够控制反应,进一步增强干扰消除能力,确保不会形成新干扰,从而进一步降低这些挑战性应用中背景等效浓度 (BEC) 和检出限 (DL) 要求。

在本应用文献中,珀金埃尔默的NexION® 5000多重四极杆ICP-MS珀金埃尔默的NexION® 5000多重四极杆ICP-MS将直接用于测定高纯氧化钪基质中的稀土元素杂质,使用多重四极杆模式分析了14种稀土元素杂质,并通过纯反应气体增强干扰消除,并辅助检测超痕量杂质的浓度。

实验

样品和标准溶液制备

称取约0.200 g (精确到0.0001 g) 氧化钪 (99.999%, 长春应用化学研究所, 中国吉林) 至50 mL PFA瓶中, 加入 5 mL 超纯水和 2 mL 55% HNO_3 (TAMAPUREAA-10, 55%, Tama Chemicals, 日本) 促进溶解。然后用超纯水将溶液定容至50 mL并稀释至最终 Gd_2O_3 浓度为500 ppm。

外部校准用于测定高纯氧化钪样品溶液中的14种REE。校准标准品使用10 ppm多元素稀土元素标准品 (珀金埃尔默公司, 美国康涅狄格州谢尔顿) 在1% HNO_3 溶液中以浓度0.02、0.1、1、10、20和50 $\mu\text{g/L}$ 制备。

使用加标1 ppb稀土元素的500 ppm Gd_2O_3 基质溶液进行质量控制。

由于样品中没有铯 (Cs) 或铊 (Tl) 杂质, 并且Cs和Tl不会与 NH_3 或 O_2 发生反应, 因此使用Cs和Tl作为内标。内标使用1000 ppm Cs和Tl (珀金埃尔默公司) 制备, 并在线添加到所有标准品和样品中, 无需手动添加。

仪器

珀金埃尔默的NexION 5000多重四极杆ICP-MS在NexION 5000产品说明³中有详细描述, 使用该仪器执行所有分析。

通用池中使用反应气体 (NH_3 和 O_2) 消除干扰, 并对通用池应用动态带宽调谐, 主动防止池中形成新干扰, 这是真正四极杆碰撞/反应池独有的功能。由于大多数REE很容易与氧气反应形成 MO^+ , 因此在许多情况下使用氧气作为反应气体, 而部分分析物则使用纯氨进行测量以提高性能。使用了MS/MS和质量转移模式。在MS/MS模式下, Q1和Q3设置为相同质量, 干扰与反应气体发生反应。在质量转移模式下, Q1和Q3设置为不同质量, 其中分析物作为与反应气体反应的子离子进行测量。在池中没有任何气体的标准模式下测量了一些没有质谱干扰的元素。所有仪器参数列于表1。

表 1: NexION 5000 ICP-MS的仪器参数

参数	数值
等离子体气 (L/MIN)	16
辅助气 (L/min)	1.2
雾化器	MEINHARD Plus C型, 玻璃
雾化室	玻璃旋流高灵敏度雾化室 [*]
炬管和中心管	一个Si/Q石英炬管和2.5 mm内径的中心管
分析模式	标准、MS/MS和质量转移
反应气体	氨气和氧气 (100%)
AMS (L/min)	0.6
雾化气 (L/min)	0.9

* 与MEINHARD®雾化器内标三通联合使用

^{*} 用于高基质的玻璃旋流高灵敏度雾化室

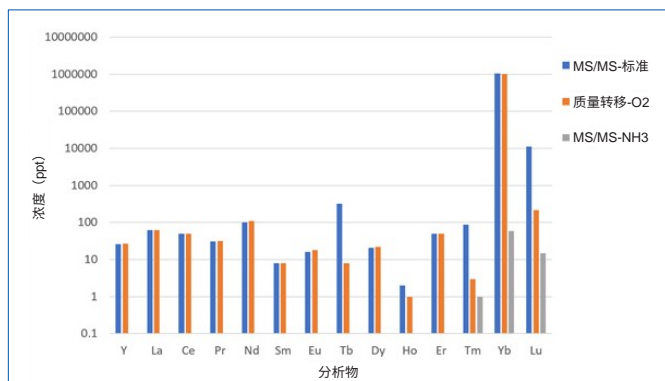
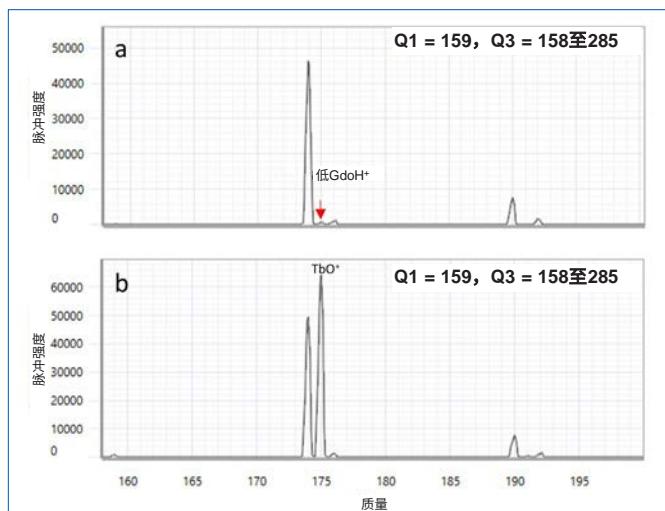
表 2: 500 ppm Gd_2O_3 中的受干扰元素

元素	Tb	Yb							Tm	Lu	
质量	159	168	170	171	172	173	174	176	169	175	176
基质干扰	^{158}GdH	$^{152}Gd^{16}O$	$^{154}Gd^{16}O$	$^{155}Gd^{16}O$	$^{156}Gd^{16}O$, $^{155}GdOH$, $^{154}GdOH_2$	$^{157}Gd^{16}O$, $^{156}GdOH$, $^{155}GdOH_2$	^{158}GdO , $^{157}GdOH$, $^{156}GdOH_2$	$^{160}Gd^{16}O$, $^{158}GdOH_2$	$^{152}GdOH$	$^{158}GdOH$, $^{157}GdOH_2$	$^{160}Gd^{16}O$, $^{158}GdOH_2$

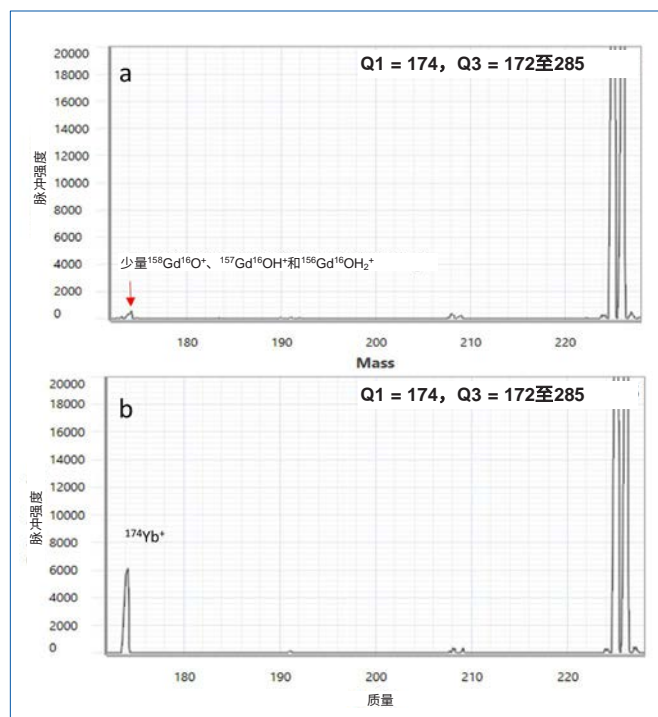
结果和讨论

在500 ppm Gd_2O_3 溶液中，主要受干扰元素是Tb、Yb、Tm和Lu。Tb和Tm是单一同位素，分别为Tb 159和Tb 169。Tb受到 $^{158}GdH^+$ 的直接干扰，Tm受到 $^{152}GdOH^+$ 的直接干扰。虽然Yb和Lu质量不同，但每个都受到 Gd_2O_3 基质的干扰。所有受干扰元素及其 Gd_2O_3 干扰列于表2。

如图1所示，Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho和Er在标准模式和质量转移模式下使用 O_2 测量的浓度相似。由于两种模式产生的结果相当，因此得出结论，500 ppm的 Gd_2O_3 基质对这些元素没有显著干扰，所以使用标准模式进行分析。

图 1: 利用不同操作模式和不同反应气体测定的500 ppm Gd_2O_3 中的REE杂质 (ppt) 浓度。图 2: (a) 500 ppm Gd_2O_3 和 (b) 加标1 ppb Tb的500 ppm Gd_2O_3 的质谱图， O_2 作为反应气体。

正如预期，由于标准模式下存在 $^{158}GdH^+$ 对 ^{159}Tb 的干扰，标准模式下 ^{159}Tb 的表观浓度高于使用 O_2 的质量转移模式中观察到的浓度。图2显示了质量范围158-285的子离子扫描，表明通过分析物的质量转移有效消除了氢化物干扰。图2a显示了 GdH^+ （质量数159）如何与 O_2 反应形成 $^{158}Gd^{16}O^+$ 和 $^{158}GdOO^+$ 。质量数159的峰几乎消失，这意味着 $^{158}GdH^+$ 完全与 O_2 反应，并且在质量数175时没有明显的峰。图2b中，500 ppm Gd_2O_3 溶液中标加1 ppb Tb时，质量数175出现一个强峰，对应离子 $^{159}Tb^{16}O^+$ 。在相同条件下观察到1 ppb Tb标准运行会在质量数175时产生一个峰，从而证实了这一点。 Gd_2O_3 中的低Tb值表明大部分或全部干扰已消除，并且基质中可能存在一些Tb污染。这种干扰消除效果与之前发布的应用文章一致。⁴

图 3: (a) 500 ppm Gd_2O_3 及 NH_3 和 (b) 质量转移模式中使用 NH_3 的500 ppm Gd_2O_3 加标1 ppb Yb的质谱图。

有许多不同质量数的Yb可用于分析，但表1中的每个Yb质量数对应于Gd基质干扰。选择¹⁷⁴Yb进行分析是因为对¹⁷⁴Yb的干扰最小，¹⁷⁴Yb丰度为32.025%。¹⁷⁴Yb受到¹⁵⁸Gd¹⁶O⁺、¹⁵⁷Gd¹⁶OH⁺和¹⁵⁶Gd¹⁶OH₂⁺的直接干扰，导致在标准模式下测量时，500 ppm Gd₂O₃中的表观浓度约为1 ppm Yb（图1）。使用O₂作为反应气体时，¹⁵⁸GdO⁺也会与O₂反应形成GdO₂⁺，导致500 ppm Gd₂O₃中产生1 ppm Yb的浓度。Yb不能与NH₃有效反应，意味着可以通过MS/MS模式使用NH₃测量Yb。图3a中，¹⁵⁸Gd¹⁶O⁺、¹⁵⁷Gd¹⁶OH⁺和¹⁵⁶Gd¹⁶OH₂⁺（质量数174）与NH₃反应，产生更高质量的簇离子。174的峰值急剧下降。图3b中，500 ppm Gd₂O₃加标1 ppb Tb时，质量数174出现一个强峰，对应离子¹⁷⁴Tb⁺。因此，通过MS/MS模式使用NH₃可以大量降低干扰影响，剩余信号对应于60 ppt Yb。Gd₂O₃中的低Yb值表明大部分或全部干扰已消除，并且基质中可能存在一些Yb杂质。

Tm是单一同位素，在质量数169时只有一个同位素，存在¹⁵²GdOH⁺直接干扰。在标准模式下测量时，500 ppm Gd₂O₃中表观浓度为87 ppt Tm（图1）。使用MS/MS模式以O₂或NH₃作为反应气体可以显著降低干扰影响，分别对应2 ppt和1 ppt，使用NH₃作为反应气体且质量数169时，可以达到较低值。

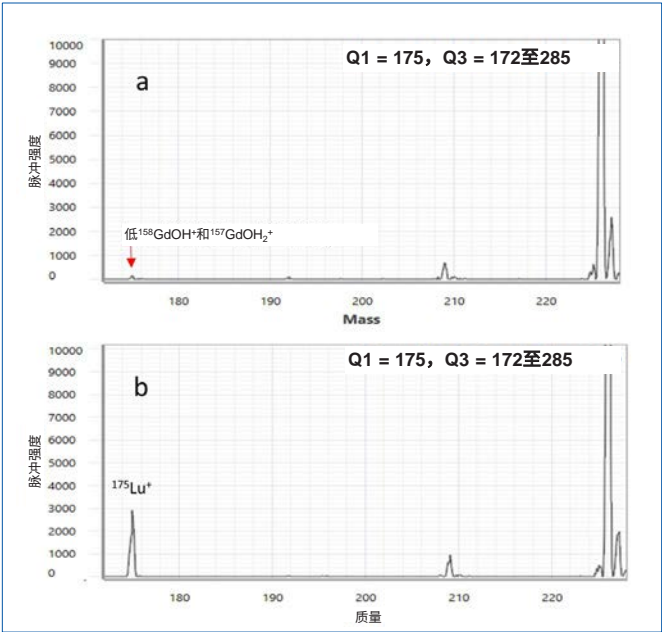


图 4: (a) 500 ppm Gd₂O₃和 (b) 加标1 ppb Lu的500 ppm Gd₂O₃的质谱图，NH₃作为反应气体。

由于¹⁷⁵Lu丰度为97.40%，因此使用¹⁷⁵Lu进行分析。¹⁷⁵Lu会受到¹⁵⁸GdOH⁺和¹⁵⁷GdOH₂⁺的直接干扰。正如预期，标准模式下¹⁷⁵Lu的表观浓度高于使用O₂的质量转移模式以及使用NH₃的MS/MS模式中观察到的浓度。Lu不能与NH₃有效反应，意味着可以通过MS/MS模式使用NH₃测量Lu。图4a中，¹⁵⁸GdOH⁺和¹⁵⁷GdOH₂⁺（质量数175）与NH₃反应，形成更高质量的子离子。175的峰值几乎消失。图4b中，500 ppm Gd₂O₃加标1 ppb Lu时，质量数175时出现一个强峰，对应离子¹⁷⁵Lu⁺。通过MS/MS模式使用NH₃可以大量降低干扰影响，剩余信号对应于15 ppt Lu。Gd₂O₃中的低Lu值表明大部分或全部干扰均已消除，并且基质中可能存在一些Lu杂质。

表 3: Gd₂O₃中的REE杂质结果

元素	Q1	Q3	模式	溶液中的浓度 (ng/L)	含量 (µg/g)
Y	89	89	标准	26	0.052
La	139	139	标准	62	0.124
Ce	140	140	标准	50	0.1
Pr	141	141	标准	31	0.062
Nd	143	143	标准	101	0.202
Sm	147	147	标准	8	0.016
Eu	151	151	标准	16	0.032
Tb	159	175	O ₂ 质量转移	8	0.016
Dy	163	163	标准	21	0.042
Ho	165	165	标准	2	0.004
Er	166	166	标准	50	0.1
Tm	169	169	NH ₃ MS/MS	1	0.002
Yb	174	174	NH ₃ MS/MS	60	0.12
Lu	175	175	NH ₃ MS/MS	15	0.03

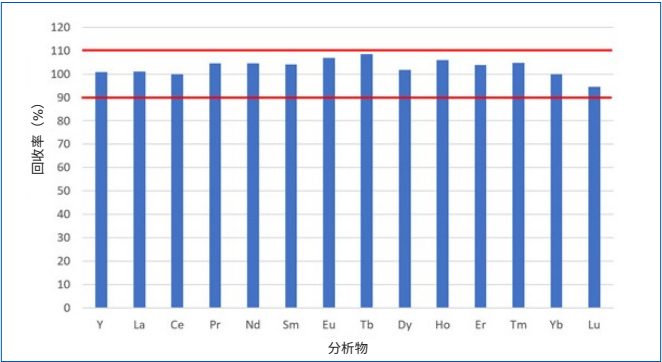


图 5: 500 ppm Gd₂O₃中1 ppb的加标回收率

对于所有分析物，500 ppm Gd₂O₃溶液中1 ppb的加标回收率（图3）均在加标浓度的10%以内，进一步验证了该方法并证明了其在样品基质中的准确性。

结论

这项工作中提供的结果证明了NexION 5000多重四极杆ICP-MS能够准确、直接地测量高浓度、高纯度氧化钪基质中的14种REE杂质。联合使用真正四极杆通用池、多重四极杆技术和纯氨气和氧气反应气体，消除了对Tb、Tm、Yb和Lu的Gd多原子离子干扰，确保结果准确。

NexION 5000 ICP-MS稳定的仪器设计可以分析浓缩和具有挑战性的基体，例如高纯钪。

参考文献

1. Zhang Y. et al, "Quasi-in-situ STEM-EDS insight into the role of Ag in the corrosion behavior of Mg-Gd-Zr alloys" Corros. Sci. 136 (2018) 106–118.
2. Chandrasekaran S. et al, "Development of Gadolinium (neutron poison) monitoring system for fuel reprocessing facilities: Computational model and validation with experiments" Prog. Nucl. Energy 107 (2018) 57–60.
3. "NexION 5000 Multi-Quadrupole ICP-MS", PerkinElmer Product Note, 2022.
4. Ma X., "Direct Determination of Rare Earth Impurities in High-Purity Cerium Oxide with the NexION 5000 ICP-MS in Accordance with Chinese Method GB/T 18115.2-2020", PerkinElmer Application Note, 2022.

所用耗材

组件	部件编号
玻璃雾化器	N8152373
玻璃旋流雾化室	N8152389
UHP石英炬管，带固定式2.5 mm中心管	N8152473
铂采样锥	W1033614
铂截取锥	N8161041
超截取锥	N8160120
ISTD管：橙色/绿色（内径0.38 mm）	N8145197
MEINHARD®雾化器内标三通	N8152386
载体管：橙色/绿色（内径0.38 mm）	N8145197
废液管：灰色/灰色Santoprene（内径1.30 mm）	N8152415
铯（Cs）纯标准品，1000 mg/L	N9303767
铼（Re）纯标准品，1000 mg/L	N9303793
17元素溶液，5% HNO ₃ ，10 µg/mL，125 mL	N9300232

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



欲获悉全球办事处的完整清单，请登录www.perkinelmer.com/ContactUs

版权所有©2020 珀金埃尔默公司。保留所有权力。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。