

## 作者

Xiaoling Ma  
PerkinElmer, Inc.  
Shanghai, China

## 使用 NexION 5000 ICP-MS 直接测定高纯 氧化钕中的稀土杂质

## 简介

稀土元素 (REE) 包括镧系元素 (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu) 以及 Sc 和 Y。

如今, 这些金属元素在手机、电视、LED 灯泡、风力涡轮机等多种现代技术领域扮演着重要角色。由于稀土元素的效力和价格与其纯度息息相关, 因此生产超高纯度的稀土氧化物至关重要。

氧化钕 ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) 就是这样一种稀土元素, 其主要用作玻璃和陶瓷的着色剂, 是生产金属钕和钕铁硼强磁性合金的原料。在镁合金或铝合金中添加 1.5%-2.5% 纳米氧化钕可以提高钕合金的高温性能、气阻和耐腐蚀性, 因此也被广泛用于航空航天材料。此外, 钕还广泛用作磁盘驱动器的超磁体, 其中高纯度 Nd 和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  扮演着重要的角色。以上这些应用钕元素的纯度有着极高的要求, 因此, 针对钕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, 已成为测量高纯稀土化合物中杂质的首选技术。

然而, 通过 ICP-MS 分析高纯度稀土氧化物中稀土元素痕量浓度的主要挑战是克服基质的多原子离子干扰 ( $\text{MO}^+$ 、 $\text{MOH}^+$ 、 $\text{MH}^+$ 、 $\text{MOH}_2^+$ )。

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。这种分离通常通过液-液萃取、离线色谱分离或利用高效液相色谱（HPLC）作为ICP-MS的进样技术来完成，但这些方法往往耗时耗力。

另一种解决方案是在ICP-MS中将分析物与基质分离，最佳方法是在反应池之前放置一个额外的全尺寸四极杆。四极杆尺寸很重要，因为这会影响仪器达到 $< 1$  amu质量分辨率的能力，而无需增加四极杆频率，否则会导致长期漂移。池前有一个额外四极杆，仅容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。为了解决多原子离子干扰，可以使用反应气体，例如纯氨气（ $\text{NH}_3$ ）、氧气（ $\text{O}_2$ ）或氢气（ $\text{H}_2$ ），与碰撞/反应池中的干扰或分析物离子发生反应，从而消除干扰影响。因此，拥有能够长时间运行高度反应性纯气体（例如氨气）的仪器非常有利。通过使用配备真正四极杆池的ICP-MS能够控制池内反应，进一步增强干扰消除能力，确保反应气体不会形成新干扰，从而在这些挑战性应用中满足背景当量浓度（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将直接用于测定高纯氧化钕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）氧化钕（99.999%，长春应用化学研究所，中国吉林）至50 mL PFA瓶中，加入3 mL 55%  $\text{HNO}_3$ （TAMAPURE-AA-10，55%，Tama Chemicals，日本）辅助溶解。然后使用超纯水将溶液定容至50 mL。分析前，将上述溶液稀释至最终 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 浓度为500 ppm。

使用外部校准法分析高纯氧化钕样品溶液中的14种稀土元素。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）以浓度0.02、0.1、1、10、20和50  $\mu\text{g/L}$ 制备，最终酸组分为1%  $\text{HNO}_3$ 。使用加标1 ppb REE的500 ppm  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 基质溶液进行质量控制。

由于样品中没有铯（Cs）或铼（Re）杂质，并且Cs和Re不会与 $\text{NH}_3$ 或 $\text{O}_2$ 发生反应，因此使用Cs和Re作为内标。内标使用1000 ppm Cs和Re储备标准品（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<sup>1</sup>中有详细描述，使用该仪器并采用标准、MS/MS和质量转移模式执行所有分析。

通用池中使用 $\text{NH}_3$ 和 $\text{O}_2$ 反应气体，结合动态带宽调谐，主动防止池中形成新干扰并解决干扰问题。由于大多数REE很容易与氧气反应形成 $\text{MO}^+$ ，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 <sup>+</sup>
炬管和中心管	一个Si/Q石英矩管和2.5 mm内径的中心管
分析模式	MS/MS和质量转移
反应气体	氨气（100%），氧气（100%）

\* 与MEINHARD®雾化器内标三通联合使用

<sup>+</sup> 用于高基质的玻璃旋流高灵敏度雾化室

结果和讨论

在500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液中，具有Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基质潜在质谱干扰的分析物是Tb、Dy和Ho。Tb和Ho是单一同位素，在Tb质量数159和Ho质量数165时只有一个同位素，它们

直接受到<sup>142</sup>Nd<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>、<sup>143</sup>Nd<sup>16</sup>O<sup>+</sup>和<sup>148</sup>Nd<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>的干扰。虽然Dy有许多不同同位素，但每个都受到Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基质的干扰。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Tb、Dy和Ho的干扰列于表2。

表 2. 500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的受干扰元素

元素	Tb	Dy							Ho
质量	159	156	158	160	161	162	163	164	165
基质干扰	<sup>142</sup> NdOH, <sup>143</sup> NdO	<sup>142</sup> NdN	<sup>142</sup> NdO	<sup>144</sup> NdOH, <sup>143</sup> NdOH, <sup>142</sup> NdOH <sub>2</sub>	<sup>145</sup> NdO, <sup>144</sup> NdOH, <sup>143</sup> NdOH <sub>2</sub>	<sup>146</sup> NdO, <sup>145</sup> NdOH, <sup>144</sup> NdOH <sub>2</sub>	<sup>146</sup> NdOH, <sup>145</sup> NdOH <sub>2</sub>	<sup>148</sup> NdO, <sup>146</sup> NdOH <sub>2</sub>	<sup>148</sup> NdOH

如图1所示，Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb和Lu在标准MS/MS模式和质量转移模式下使用O<sub>2</sub>测量的浓度相似。由于两种模式产生的结果相当，因此认为，500 ppm的Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基质对这些元素没有显著干扰，所以使用标准MS/MS模式进行分析。

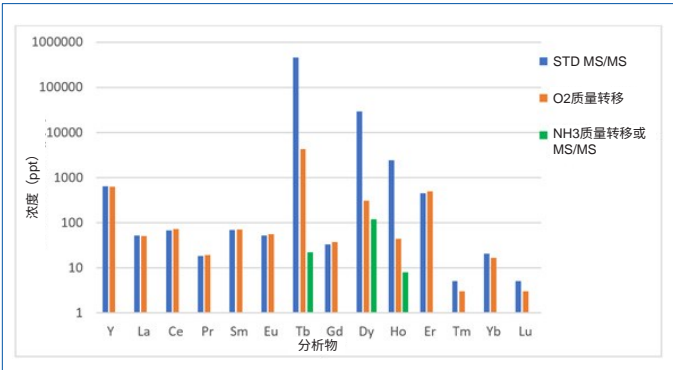


图 1. 利用不同操作模式以及不同反应气体下500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中REE杂质的表观浓度 (ppt)，发现Tb、Dy和Ho最适合NH<sub>3</sub>。

正如预期，因为存在<sup>142</sup>NdOH和<sup>143</sup>NdO，标准模式下<sup>159</sup>Tb的表观浓度高于使用O<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>的质量转移模式中观察到的浓度。通过与NH<sub>3</sub>进行聚类分析，不存在<sup>142</sup>NdOH<sup>+</sup>和<sup>143</sup>NdO<sup>+</sup>干扰的情况下，可以测量更高质量的Tb<sup>+</sup>。如图2所示，子离子扫描光谱用于显示使用NH<sub>3</sub>清除<sup>142</sup>NdOH<sup>+</sup>和<sup>143</sup>NdO<sup>+</sup>。图2b中，Tb与氨气快速反应生成TbNH<sup>+</sup>和TbNH(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>+</sup>，对应于0.3 mL/min NH<sub>3</sub>流速下的质量数174和191。质量数174的TbNH簇具有最小BEC值，因此使用159/174离子对进行分析。

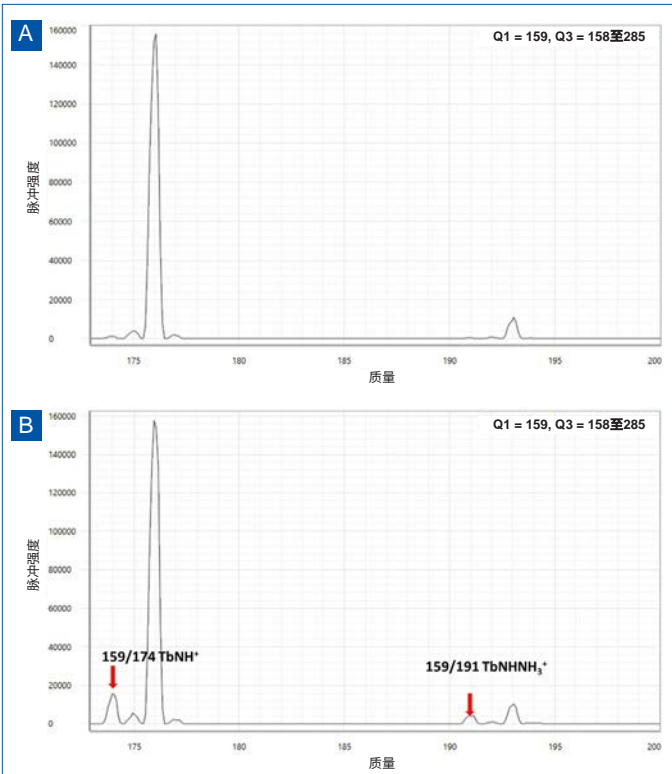


图 2. (a) 500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 (b) 质量转移模式中使用NH<sub>3</sub>的500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加标1 ppb Tb的质谱图。

有许多不同质量的Dy可用于分析，但表2中每个Dy同位素都有Nd基质干扰。选择<sup>163</sup>Dy进行分析是因为对<sup>163</sup>Dy的干扰最小，<sup>163</sup>Dy丰度为24.90%。<sup>163</sup>Dy受到<sup>146</sup>NdOH和<sup>145</sup>NdOH<sub>2</sub>的直接干扰，导致在标准模式下测量时，500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的表观浓度为29,258 ppt（图1）。使用O<sub>2</sub>的质量转移模式或使用NH<sub>3</sub>的MS/MS模式可以显著降低干扰效应，分别对应308 ppt和119 ppt，对于<sup>163</sup>Dy，使用NH<sub>3</sub>作为反应气体且质量数163时，可以达到较低值。

图3为复合离子扫描质谱图，显示使用 $\text{NH}_3$ 消除了 $^{146}\text{NdOH}^+$ 和 $^{145}\text{NdOH}_2^+$ 。 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中Dy为119 ppt，表明大部分或全部干扰已消除，并且基质中可能存在一些Dy污染。

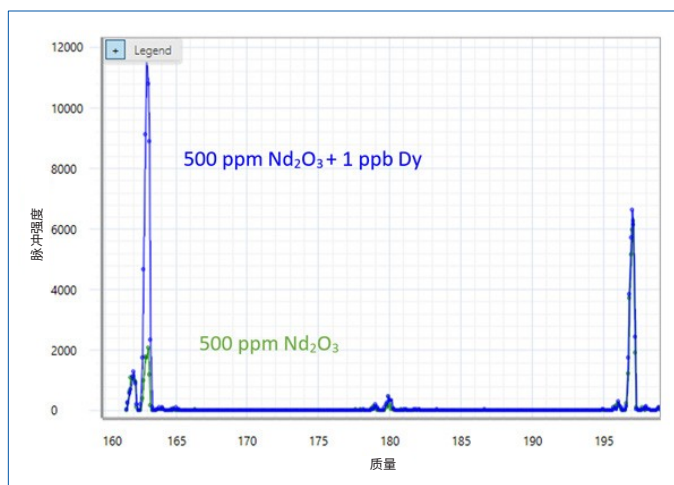


图 3.  $\text{NH}_3$  MS/MS模式下500 ppm  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和500 ppm  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  + 1 ppb Dy的质谱图。

因为存在 $^{148}\text{NdOH}$ ，标准模式下 $^{165}\text{Ho}$ 的表观浓度高于使用 $\text{O}_2$ 和 $\text{NH}_3$ 的质量转移模式中观察到的浓度。使用 $\text{O}_2$ 的质量转移模式或使用 $\text{NH}_3$ 的MS/MS模式可以显著降低干扰效应，分别对应43 ppt和8 ppt，表明使用 $\text{NH}_3$ 作为反应气体时干扰显著降低。如图4a所示。在这里， $\text{NdOH}^+$ （质量数165）与 $\text{NH}_3$ 反应形成更高质量。质量数165的峰值大大降低，具有一些剩余计数，这可归因于样品中的Ho杂质。图4b中，500 ppm  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加标1 ppb Ho，质量数165时出现一个强峰，对应离子 $^{165}\text{Ho}^+$ 。预期 $\text{Ho}^+$ 不会与 $\text{NH}_3$ 反应，通过在相同条件下运行1 ppb Ho标准品观察到质量数165产生一个峰，证实了这一点。

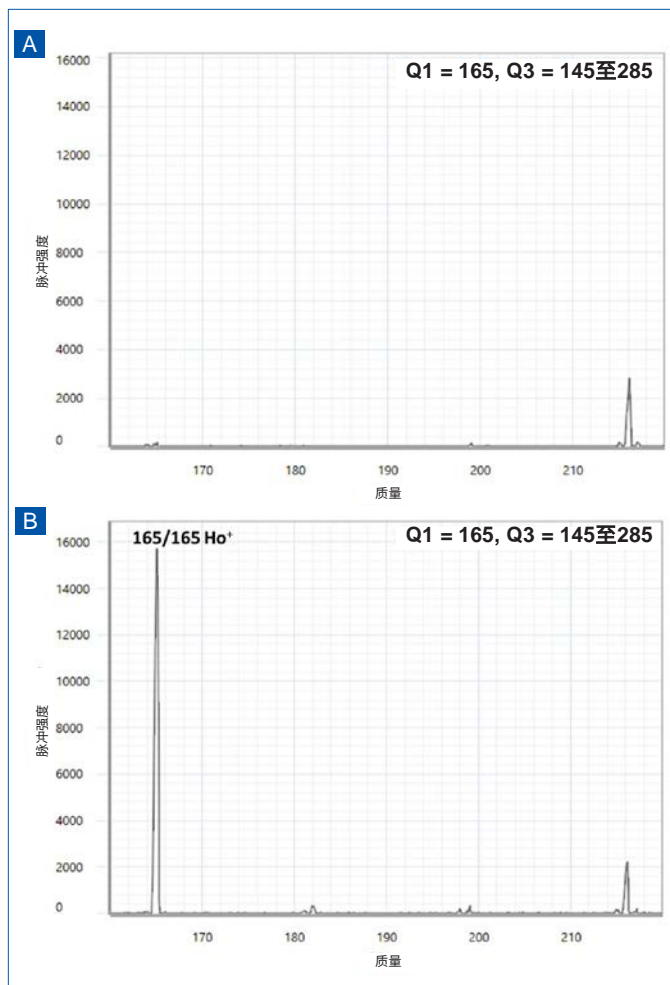


图 4. (a) 500 ppm  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 (b) MS/MS模式中使用 $\text{NH}_3$ 的500 ppm  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加标1 ppb Ho的质谱图。



高纯氧化钕样品中14种REE杂质的结果列于表3。

表 3. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的REE杂质

元素	Q1	Q3	模式	溶液中的浓度 (ng/L)	含量 (µg/g)
Y	89	89	标准	633	1.265
La	139	139	标准	51	0.102
Ce	140	140	标准	68	0.136
Pr	141	141	标准	18	0.036
Sm	152	152	标准	69	0.137
Eu	153	153	标准	52	0.103
Tb	159	174	NH <sub>3</sub> 质量转移	22	0.044
Gd	155	155	标准	33	0.065
Dy	163	163	NH <sub>3</sub> MS/MS	119	0.238
Ho	165	165	NH <sub>3</sub> MS/MS	8	0.016
Er	170	170	标准	447	0.893
Tm	169	169	标准	5	0.01
Yb	172	172	标准	21	0.041
Lu	175	175	标准	5	0.01

对于所有分析物，500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液中1 ppb的加标回收率（图5）均在±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。

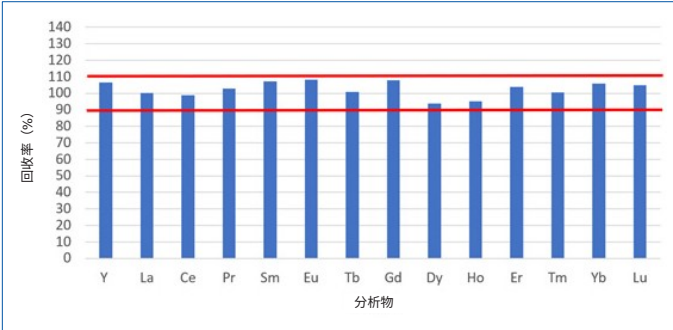


图 5. 500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中1 ppb的加标回收率

结论

NexION 5000多重四极杆ICP-MS能够使用纯氨气解决500 ppm Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液中Tb、Dy和Ho的质谱干扰问题。使用质量转移模式进行Tb分析，因为这种分析物与NH<sub>3</sub>的反应性高。由于Dy和Ho与NH<sub>3</sub>的反应性较低，并且受干扰的NdOH<sup>+</sup>可以与NH<sub>3</sub>聚集到更高质量数，因此使用MS/MS模式来分辨这些离子的干扰。

分析中观察到的出色性能得益于：

- 真正四极杆通用池具有动态带宽调谐，能够使用100%纯反应气体，例如氨气，为分析浓缩Nd基质中的Ho、Tb和Dy提供卓越的干扰清除能力；
- 多重四极杆模式，确保主动控制池中反应，提高分析性能和控制反应，提供一致的结果；
- 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Nd。

参考文献

1. “NexION 5000 Multi-Quadrupole ICP-MS”, PerkinElmer Product 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
固定2.5 mm中心管UHP石英矩管	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 <sub>3</sub> ，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](http://www.perkinelmer.com.cn)



欲获悉全球办事处的完整清单，请登录[www.perkinelmer.com/ContactUs](http://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。