

高纯金属铈及其氧化物中 14 个稀土杂质的 ICP-MS 测定

伍 星 郑永章 刘湘生 李继东

(北京有色金属研究总院 北京 100088)

摘 要 本文针对单同位素元素铈与氧化铈基体的氧化物离子的质量数重叠,在 ICP-MS 谱法中无法测定的问题,研究了 P₃₀₇ 萃淋树脂小型柱分离。在试验选择的分离条件下,分离周期(进样-淋洗-洗脱-再生)为 2.5h。结合直接测定大部分稀土杂质,最终建立了高纯铈中 14 个稀土杂质元素的 ICP-MS 分析方法。方法测定下限(ΣRE) < 5 $\mu g/g$,加标回收率在 92~111% 范围内,RSD% < 10%。方法灵敏、快速、简便,满足 4~5N 高纯金属铈及其氧化物产品分析的要求。

关键词 ICP-MS 高纯铈 稀土杂质 柱分离

ICP-MS 是分析高纯物质中痕量杂质的最有效的方法,具有背景质谱简单,检出限低等特点,其分析性能大大优于 ICP-AES。对于稀土元素的测定,ICP-MS 又有几个更为明显的优点:源于载气、溶剂及空气夹带等的背景谱简单;各稀土元素的灵敏度相近;质谱集中,利于优化测定参数。但对于高纯单一稀土金属及其氧化物中稀土杂质元素的测定,由于基体元素与测定元素之间的“同质异序素”的质谱重叠,等离子体和采样界面上形成的 MO⁺, MOH⁺, MH⁺ 和 MOH₂⁺ 等多原子离子,使得质谱重叠问题仍具有一定的复杂性,致使在已报道的高纯单一稀土物料中稀土杂质元素的 ICP-MS 测定方法中,大多不能测定全部 14 个稀土杂质元素¹⁻⁷。

铈的质谱比较简单,只有 2 个同位素¹⁵¹Eu 和¹⁵³Eu。测定高纯金属铈及其氧化物中稀土杂质元素,基体元素对测定元素的谱干扰比较简单,但对于单同位素元素¹⁶⁹Tm 的测定,由于¹⁵³Eu 的复合氧化物离子与之完全重叠,无法直接测定。必须进行基体分离。已有经分离基体测定 Tm,从而实现了高纯氧化铈中 14 个稀土杂质元素的测定的报道,但样品的前处理流程长⁸。本文着重于分离条件的优化,大大提高了分离效率。通过采用选择适当的同位素和分离基体相结合,最终建立的高纯金属铈及其氧化物中稀土杂质元素的测定方法,实现了 14 个稀土杂质的 ICP-MS 测定。所建立的分析方法简便、快速,满足了实际工作需要。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer Sciex Elan 5000 型 ICP-MS 仪器;色层柱(150mm × 16mm i. d,带恒温水套);Minipuls 2 型八通道蠕动泵(Gilson 公司,法国);恒温水浴(自制);P₃₀₇ 萃淋树脂(160—200 目,华南师范大学);15 个稀土元素标准溶液;用 6N 高纯稀土氧化物配制成混合稀土标准储备液(1g/L, 2% HNO₃ (V/V) 溶液),使用时逐级稀释至试验所需浓度;内标溶液:用 10mg/L 铈内标储备溶液,稀释至 0.5mg/L;HCl 淋洗液:0.50~1.2mol/L HCl(用标准 NaOH 标定)。HCl 洗脱液:(1≠2) HCl;所用试剂均为优级纯,试验中均使用二次去离子水。

2 试验方法

样品制备 准确称取 0.1000g 样品于 50ml 烧杯中,用 2ml (1+1) HNO₃ 溶解,移入 50ml 容量瓶中,定容。分取此溶液 5.0ml 至 10ml 比色管中,加入 1ml 铈内标溶液,定容后直接以 ICP-MS 测定 La~Er, Yb~Lu 及 Y。另分取 5ml 进行柱分离后,浓缩,定容于 10ml 比色管中,测定分离主体后的部分稀土杂质元素 Tm~Lu。

柱分离 色层柱采用干法装柱,树脂面上用泡沫塑料覆盖,充水除气后,用 6mol/L HCl 洗至无铁,用水洗至 pH2~3 备用。试验时,分取 5.0ml 稀土试验溶液,控制色层柱温度为 50 ± 2℃,以 0.3ml/min·cm² 的流速上柱;用试验酸度淋洗液,调节 0.8~0.9ml/min·cm³ 流速淋洗,待主体稀土元素流出后,换 (1+2) HCl 50ml 洗

脱待测稀土杂质元素。

ICP-MS测定 选择确定的仪器工作参数和操作条件列于表 1。

表 1 仪器工作状态和操作参数

电感耦合等离子体源	
正向功率:	1.0kW
石英炬管:	半可拆式炬管 (Al ₂ O ₃ 芯管)
雾室:	碳纤维雾室
雾化器:	交叉气动雾化器 (带红宝石喷嘴)
冷却气流量:	12L/min (15L/min 点炬)
辅助气流量:	0.8L/min
雾化气流量:	0.96L/min
样品提升量:	1.0ml/min
质谱仪	
真空仓动态压力:	1~3 × 10 ⁻⁵ Pa
EIP 电位:	-2850VDC
离子透镜设置:	B 46 E ₁ 17 P 48 S ₂ 47
接口	
采样位置:	15mm(取样锥孔至负载线圈的距离)
采样锥 (Ni) 孔径:	1.14mm
分离锥 (Ni) 孔径:	0.89mm
动态压力:	约 140Pa
测量参数	
分辨率 (10%峰高):	0.8 ± 0.1amu
扫描方式:	元素
测量方式:	跳峰
测量时间:	0.3s
测量点/峰:	3
重复次数:	3

3 结果与讨论

3.1 谱干扰及测定同位素的选择

在试验选择的最佳仪器工作状态下, 对铕的稀溶液 (200ng/ml ~ 1μg/ml) 在 136 ~ 176 稀土元素质量范围内进行扫描, 考察了溶液中铕的各种多原子离子的产率 (见表 2) 及其同位素峰前沿的干扰情况。试验结果表明, 1) Eu 的多原子离子的产率, 以 MO⁺ > MOH⁺ > MH⁺ > MOH₂⁺ 的顺序减小。2) 与其它稀土元素相比较, Eu 的多原子离子产率较低, 其氧化物离子 MO⁺ 的产率仅 0.05%。

表 2 基体铕的多原子离子的产率

基体元素	产 率 (%)			
	MH ⁺ /M	MO ⁺ /M	MOH ⁺ /M	MOH ₂ ⁺ /M
Eu	~0.004	~0.05	~0.02	<0.001

为了考察基体元素铕对待测稀土杂质元素的实际干扰程度, 在 0.5mg/ml 基体浓度下进行了干扰试验, 结果列于表 3。从表 3 中可以看出: 在 Eu 基体中, 由于其同位素比较简单, 大多数待测稀土杂质元素可以通过选择适当的同位素进行测定, 但对于单同位素元素¹⁶⁹Tm, 恰好与主体元素的氧化物质量重叠 (图 1), 受到严重干扰, 采用基体的空白校正已无法得到方法所要求的测定下限和精密度, 必须进行分离。

表 3 基体铕对部分待测稀土元素
表现浓度的影响 (ng/ml)

同位素	¹⁵⁰ Sm	¹⁵² Sm	¹⁵⁴ Sm	¹⁵⁵ Gd.....	¹⁶⁶ Er
(丰度%)	7.4	26.8	22.8	14.9	33.4
表现浓度	470	144	8.3	0.4	
干扰类型	¹⁵¹ Eu 前	¹⁵¹ EuH + ¹⁵³ Eu 前	¹⁵³ EuH		
同位素	¹⁶⁷ Er	¹⁶⁸ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁰ Er	¹⁷¹ Yb
(丰度%)	22.9	27.0	100	15.0	14.3
表现浓度	> 500	135	104	270	1.7
干扰类型	¹⁵¹ EuO + ¹⁵¹ EuOH + ¹⁵³ EuOH + ¹⁵¹ EuOH ₂ ⁺				

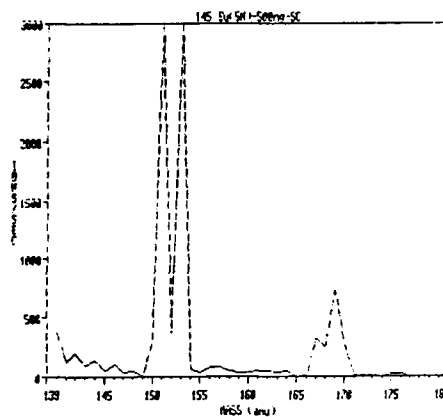


图 1 Eu₂O₃ 溶液的质谱扫描图

通过试验选择的测定同位素列于表 4。其中铕是在分离主体后测定。

3.2 基体效应与内标的选择

在 ICP-MS 测定高纯稀土中稀土杂质时的基体效应与内标校正的作用, 在文献^[9]中已作过详尽的

研究,考察了各种稀土基体元素对待测稀土杂质元素信号的影响。研究了不同内标元素对基体效应的补偿作用,取得了良好的效果。本文在此不做进一步的讨论。为了简化标准溶液和样品溶液的制备,本文统一选用 50ng/ml T1 作为内标。

3.3 分离条件的选择

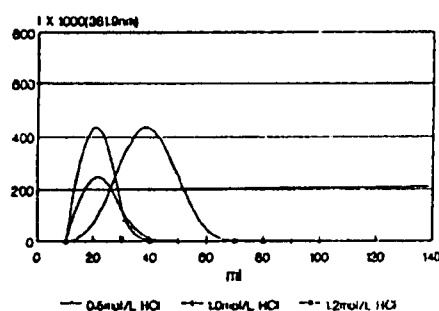
在稀土元素分离方面,本文作者曾经做过大量的工作^[10-11]。由于 ICP-MS 的检测限低,因此无需追求更大的富集倍数。权衡测定灵敏度和样品前处理的工作量的关系,试验中通过减少进样量,缩小色层柱体积,并适当提高淋洗酸度,这样就大大缩短了分离时间。由于在 Eu 基体中,仅 Tm 无法直接测定,主体元素与待分离-测定的元素之间的分离因数大,试验选用 150mm × 16mm i. d 色层柱, P₅₀₇ (160 ~ 200 目) 树脂层高度 100mm, 进样 10mg Eu₂O₃ 基体,加入 50ng 各稀土杂质元素,使用不同酸度淋洗,分别用 ICP-AES 法和 ICP-MS 法测定主体元素和稀土杂质元素,绘制淋洗曲线见图 2。试验结果表明淋洗酸度提高至 1.2mol/ml HCl, 主体元素洗脱速度快,淋洗 120ml 后,基体残留量 < 2μg; 用 1 + 2HCl 50ml 洗脱,待测稀土杂质元素回收完全(表 4)。分离周期(进样-淋洗-洗脱-再生)为

2.5h, 大大缩短了分离时间。

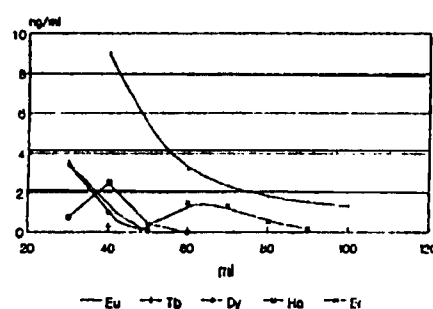
表 4 钕基体中稀土杂质元素的测定同位素、检出限、测定下限、加标回收及 RSD% 测定

测定同位素	检出限 (ng/ml)	测定下限 (μg/g)	回标回收 (ng/ml)	回收率 (%)	RSD (%)
⁸⁹ Y	0.072	0.3	2.22	111.0	3.5
¹³⁹ La	0.033	0.2	2.11	105.5	1.9
¹⁴⁰ Ce	0.087	0.3	2.09	104.5	1.3
¹⁴¹ Pr	0.018	0.06	2.14	107.0	2.0
¹⁴⁶ Nd	0.11	0.4	1.97	98.5	2.7
¹⁴⁷ Sm	0.15	0.5	2.00	100.0	2.7
¹⁵³ Eu
¹⁵⁸ Gd	0.030	0.01	1.93	96.5	3.2
¹⁵⁹ Tb	0.0087	0.03	1.85	92.5	2.6
¹⁶³ Dy	0.054	0.2	1.91	95.5	4.9
¹⁶⁵ Ho	0.030	0.1	1.86	93.0	2.5
¹⁶⁶ Er	0.033	0.2	1.93	96.5	3.8
¹⁷⁴ Yb	0.0096	0.04	1.91	95.5	2.3
¹⁷⁵ Lu	0.012	0.04	1.87	93.5	2.2
¹⁶⁹ Tm*	0.013	0.05	2.09	104.5	1.4
¹⁷⁴ Yb*	0.0048	0.02	2.11	105.5	1.1
¹⁷⁵ Lu*	0.0054	0.02	2.08	104.0	1.8

* 分离后测定结果



a. 酸度的影响



b. 稀土杂质的分布

图 2 Eu₂O₃ 淋洗曲线

检出限、测定下限的测定,加标回收与误差统计

在试验选择的分离条件和测定条件下,进行了方法的检出限(μg/L, 3σ, n = 10)、测定下限(μg/g, 10σ, n = 10)测定和加标回收试验(表 4)。在 1.0mg/ml 的基体浓度下,14 个稀土元素的总测定下限 < 5μg/g, 在 0.5mg/ml 的基体浓度下,加入混合稀土标准溶液 2ng/ml, 计算出加标回收率一般在 92 ~ 111% 之间,相对标准偏差(RSD%, n = 10) < 5%。所建立的方法适用于 5N 以上高纯金属 Eu

及其氧化物中 14 个稀土杂质元素的测定。

3.4 样品分析

在实际工作中,由于在基体浓度 0.2 ~ 0.5mg/ml 条件下,14 个稀土元素的总测定下限仍 < 10μg/g, 为了降低高浓度基体在仪器系统中产生的记忆效应,对于 4N 稀土物料中 14 个稀土杂质元素的测定,一般采用 0.2 ~ 0.5mg/ml 的基体浓度。用所建立的方法对实际样品进行分析,双样结果列于表 5。

表5 高纯铕中14个稀土元素杂质
元素的样品测定结果 (μg/g)

测量同位素	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵⁸ Gd
样号 PEI-1	<0.3	0.64	0.94	0.12	0.39	0.51	0.31
PEI-2	<0.3	0.57	0.91	0.10	0.39	0.50	0.31
测量同位素	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁵ Lu
样号 PEI-1	<0.03	<0.2	<0.1	<0.2	<0.05	<0.04	<0.04
PEI-2	<0.03	<0.2	<0.1	<0.2	<0.05	<0.04	<0.04

4 结论

通过试验建立的高纯金属铕及其氧化物中稀土杂质元素的测定方法,采用选择适当的同位素和分离基体等手段相结合,实现了14个稀土杂质的ICP-MS测定。所建立的方法简便、实用,样品前处理速度快,测定下限低,精密度好。用于4~5N高纯金属铕及其氧化物中14个稀土杂质元素的测定,为工艺研究,生产过程和产品质量

控制提供了可靠的数据,得到了满意的结果。

参考文献

1. 柳凤粉, 刘湘生. 光谱实验室, 1995, 12 (6): 45
2. 刘湘生, 柳凤粉, 安平. 光谱实验室, 1996, 13 (1): 10
3. 赵勇, 倪德楨. 分析试验室, 1997, 16 (2): 58
4. 刘湘生, 柳凤粉. 光谱实验室, 1995, 12 (5): 86
5. 刘湘生, 蔡绍勒, 柳凤粉, 张楠, 鲁毅强. 分析化学, 1997, 25 (4): 431
6. 刘湘生, 蔡绍勒, 柳凤粉, 张楠. 光谱实验室, 1995, 12 (5): 82
7. 刘湘生, 蔡绍勒, 柳凤粉, 鲁毅强, 张楠. 分析测试学报, 1997, 16 (5): 37
8. 尹明, 李冰, 曹心德, 张岩. 分析试验室, 1999, 18 (3): 1
9. 刘湘生, 蔡绍勒, 柳凤粉, 张楠, 鲁毅强. 分析化学, 1997, 25 (6): 652
10. 伍星, 王长庆, 陈炜. 分析试验室, 1997, 16 (3): 33
11. 王之光, 王长庆, 伍星. 分析试验室, 1998, 17 (1): 79

Determination of 14 rare earth impurities in high purity Europium metal and its oxide by ICP-MS

Wu Xing Zheng Yongzhang Liu Xiangsheng Li Jidong

(Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals Beijing 100088)

Abstract In order to solve the problem that thulium could not be determined in ICP-MS due to the mass overlap of europium polyatomic interference, separation of Tm from Eu matrix with P₅₀₇ column of small size was studied. Under the selected separation conditions, the separation period including sampling-elution-regeneration was 2.5h. Combined with direct determination of most rare earth impurities, an ICP-MS method was established for the determination of 14 rare earth impurities in high purity europium. The determination limit (Σ RE) of the method was less than 5μg/g, the recoveries of standard addition were 92~111% and the RSD% is less than 5%. The method is sensitive, rapid and easy to operation, and meets the requirement for the product analysis of 4~5N high purity europium metal and its oxide.

Key words ICP-MS high purity europium rare earth impurities column separation

(上接第11页)

ICP—MS and its application

CHEN Dengyuan

Tye Christopher Agilent Technologies Co., Ltd. (China)

Abstract ICP—MS can not only fulfill the element analysis job that is done traditionally by ICP—AES or GFAAS, it offers the abilities to do qualification analysis, semi-quantitative analysis and quantitative analysis, it can also do isotopic ratio analysis and can be easily hyphenated to many sample introduction techniques such as laser ablation and to chromatography techniques such as HPLC, HPCE and GC for speciation analysis and field distribution analysis. ICP—MS has been used for environmental, semiconductor, medical, biological, metallurgical, geological, petrochemical and nuclear samples analysis, they are illustrated in the paper.

Key words ICP—MS Applications, Drinking water, Hyphenated Techniques, Environmental Applications, Geological Applications.