

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.06.007

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定稀土矿中 16 种稀土元素含量

苏春风

(北矿检测技术有限公司,北京 102628)

摘 要 通过直接酸溶与微波消解酸溶法溶解样品对比,建立了用硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸处理样品,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀土矿中 16 种元素含量的方法。采用¹⁰³Rh 作为内标消除干扰,确定了最优测定条件,在最佳测定条件下,16 种稀土元素检出限为 0.002 9~0.009 9 ng/mL,测定范围为 0.000 5%~0.020%,加标回收率在 92.6%~118%。用国家标准物质验证了方法的可行性及准确性。方法简单易操作,结果可靠,能满足实验分析要求。

关键词 稀土矿;电感耦合等离子体质谱法;稀土元素

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)06-0028-05

Determination of 16 Rare Earth Elements in Rare Earth Ores by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

SU Chunfeng

(BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China)

Abstract The method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established for determination of 16 elements in rare earth ores. The method with nitric acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid has been developed, which is based on the comparison of microwave digestion with acid digestion. ¹⁰³Rh was used as the internal standard to eliminate the interference and the optimum determination conditions were determined. The detection limits of 16 rare earth elements were 0.002 9—0.009 9 ng/mL, the determination range was 0.0005%—0.020% and the recovery of indium is 92.6%—118%. The feasibility and accuracy of the method are verified by the national reference materials. The method is simple, easy to operate and reliable, which can meet the requirements of experimental analysis.

Keywords rare earth ore; inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth elements

收稿日期:2020-02-04 修回日期:2020-03-10

基金项目:国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介:苏春风,女,工程师,主要从事矿石及有色金属中稀有分散元素的分析研究。E-mail:scf759@126.com

本文引用格式:苏春风. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀土矿中 16 种稀土元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 28-32.

SU Chunfeng. Determination of 16 Rare Earth Elements in Rare Earth Ores by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 28-32.

谱干扰。本实验采用优化条件以及碰撞池来减少质谱型干扰(表 5)。

表 5 稀土测定时质谱干扰
Table 5 Mass spectrometric interference
in rare earth determination

元素	质量数	丰度	干扰情况
Sc	45	100	⁹⁰ Zr ²⁺
Y	89	100	⁷³ GeO
La	139	99.9	¹²³ TeO, ¹²³ SbO
Ce	140	88.5	¹²⁴ TeO, ¹²⁴ SmO
Pr	141	100	¹²⁵ TeO
Nd	146	17.2	¹²⁸ TeO
Sm	147	15.0	
Eu	151	47.8	¹³⁵ BaO, ¹³⁴ BaOH
Gd	157	15.7	¹⁴¹ PrO, ¹⁴⁰ CeOH
Tb	159	100	¹⁴³ NdO, ¹⁴² CeOH, ¹⁴² NdOH
Dy	163	24.9	¹⁴⁷ SmO, ¹⁴⁶ NdOH
Ho	165	100	¹⁴⁷ SmO, ¹⁴⁸ SmOH
Er	166	33.4	¹⁵⁰ NdO, ¹⁵⁰ SmO, ¹⁴⁹ SmOH
Tm	169	100	¹⁵³ EuO, ¹⁵² SmOH, ¹⁵² GdOH
Yb	172	21.9	¹⁵⁶ GdO, ¹⁵⁵ GdOH
Lu	175	97.4	¹⁵⁹ TbO, ¹⁵⁸ GdOH, ¹⁵⁸ DyOH

非质谱干扰主要有:总固体溶解量(TDS)过高、重质量元素干扰、易电离元素干扰。可以通过稀释样品、使用内标法校正、使用标准加入法以及消除基体的方法来消除非质谱型干扰。分别考察了¹⁰³Rh、¹¹⁵In和¹⁸⁵Re 三种内标元素,采用在线加内标的方法进行测试。在测试过程中¹⁰³Rh、¹¹⁵In 回收率均在 80%~120%可置信区间,¹⁸⁵Re 回收率低于 80%。¹⁰³Rh 回收率,基本维持在 100%左右;¹¹⁵In 的回收率在 95%~105%。因此实验选用¹⁰³Rh 作为内标,采用在线加内标的方法消除基体及信号漂移带来的误差。

2.7 精密度实验

实验选用广晟左坑稀土(样品 1[#])、花山流域原矿稀土(样品 2[#])及国家标准物质 GBW07158 进行分析。结果见表 6 和表 7。

实验结果表明,未知样品 16 种稀土元素的相对标准偏差为 0.77%~5.0%,均在允许差 5%以内。该方法分析国家标准物质 GBW07158 所得 16 种稀土元素氧化物含量与标准值基本一致。

表 6 样品中稀土含量
Table 6 Rare earth element content in samples(n=11)

元素	样品 1 [#]		样品 2 [#]	
	平均值	RSD	平均值	RSD
Sc	0.000 40	2.9	0.000 45	2.9
Y	0.002 34	2.5	0.005 46	3.7
La	0.008 48	0.77	0.010 75	1.8
Ce	0.010 14	1.5	0.017 99	1.6
Pr	0.001 70	1.4	0.002 14	2.9
Nd	0.005 76	1.7	0.007 35	2.4
Sm	0.000 94	1.3	0.001 29	2.9
Eu	0.000 24	1.6	0.000 23	2.9
Gd	0.001 22	1.2	0.001 91	1.4
Tb	0.000 14	3.0	0.000 23	3.5
Dy	0.000 52	2.1	0.000 98	1.8
Ho	0.000 09	1.5	0.000 19	1.8
Er	0.000 28	1.8	0.000 56	2.8
Tm	0.000 03	2.6	0.000 07	3.2
Yb	0.000 22	5.0	0.000 48	3.6
Lu	0.000 03	3.2	0.000 08	3.2

表 7 标准物质 GBW07158 中稀土含量

Table 7 Content of rare earth elements in
certified reference material GBW07158

成分	测定值	标值
Sc ₂ O ₃	0.001 2	0.001 1
Y ₂ O ₃	0.018	0.018
La ₂ O ₃	0.030	0.031
CeO ₂	0.009 2	0.009 2
Pr ₆ O ₁₁	0.005 2	0.004 9
Nd ₂ O ₃	0.017	0.017
Sm ₂ O ₃	0.003 4	0.003 4
Eu ₂ O ₃	0.000 87	0.000 81
Gd ₂ O ₃	0.003 6	0.003 2
Tb ₄ O ₇	0.000 56	0.000 54
Dy ₂ O ₃	0.002 9	0.002 7
Ho ₂ O ₃	0.000 57	0.000 57
Er ₂ O ₃	0.001 7	0.001 6
Tm ₂ O ₃	0.000 23	0.000 24
Yb ₂ O ₃	0.001 5	0.001 4
Lu ₂ O ₃	0.000 22	0.000 20

2.8 加标回收实验

考察了两个未知样品的加标回收实验,结果见表 8。实验结果表明两个未知稀土样品分别在两个浓度水平加标回收率为 92.6%~118%,该方法加标回收率好,能满足实验分析要求。

表 8 加标回收实验
Table 8 Standard addition and recovery experiment

元素	添加量/ng	样品 1 [#]			样品 2 [#]		
		测得量/ng	回收量/ng	回收率/%	测得量/ng	回收量/ng	回收率/%
Sc	10 000	9 716.25	9 323	93.2	10 156	9 695	97.0
	5 000	5 239.77	4 847	96.9	5 185	4 735	94.7
Y	10 000	13 837	11 539	115	15 456	9 820	98.2
	5 000	7 425	5 127	103	10 581	5 077	102
La	10 000	20 184	11 868	118	20 353	9 256	92.6
	5 000	13 229	4 914	98.3	15 982	5 143	103
Ce	10 000	21 753	11 805	117	27 498	9 930	99.3
	5 000	14 820	4 871	97.4	23 452	5 315	106
Pr	10 000	13 065	11 401	114	12 230	10 020	100
	5 000	6 732	5 069	101	7 270	5 112	102
Nd	10 000	17 303	11 656	116	16 988	9 405	94.1
	5 000	10 663	5 016	100	12 473	5 066	101
Sm	10 000	12 114	11 187	112	11 121	9 788	97.9
	5 000	5 912	4 985	99.7	6 250	4 949	99.0
Eu	10 000	11 607	11 374	114	10 198	9 964	99.6
	5 000	5 272	5 039	101	5 155	4 926	98.5
Gd	10 000	12 400	11 200	112	11 612	9 641	96.4
	5 000	6 125	4 925	98.5	6 801	4 875	97.5
Tb	10 000	11 519	11 383	114	10 174	9 940	99.4
	5 000	5 247	5 111	102	5 250	5 021	100
Dy	10 000	11 709	11 202	112	10 753	9 743	97.4
	5 000	5 480	4 972	99.4	5 880	4 893	97.9
Ho	10 000	11 428	11 337	113	10 114	9 920	99.2
	5 000	5 218	5 126	103	5 180	4 990	99.8
Er	10 000	11 377	11 104	111	10 308	97 28	97.3
	5 000	5 200	4 927	98.5	5 427	4 861	97.2
Tm	10 000	11 325	11 294	113	10 031	9 955	99.6
	5 000	5 127	5 096	102	5 059	4 985	99.7
Yb	10 000	11 258	11 058	111	10 104	9 609	96.1
	5 000	5 153	4 953	99.1	5 232	4 748	95.0
Lu	10 000	11 424	11 392	114	10 172	10 094	101
	5 000	5 082	5 050	101	5 017	4 941	98.8

3 结论

采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解稀土样品，以铈为内标，电感耦合等离子体质谱法测定稀土矿中钇、镧、铈、镨、钆、铽、镱、镱、镱、镱、镱、镱、镱、镱 16 种元素含量，方法操作简单，干扰少，具有较好的精密度和准确度，能满足实验分析要求。

参考文献

- [1] 周凯红,张立峰,刘晓杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定镧玻璃废粉中稀土元素总量及配分量[J]. 中国无机分析化学,2016,6(3):62-65.
ZHOU Kaihong, ZHANG Lifeng, LIU Xiaojie. Determination of total content and component contents of rare earth complex in waste powder of lanthanum glass by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016,6(3):62-65.
- [2] 尹庆红,祝秀江,栾进华,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定页岩中稀土元素含量[J]. 中国无机

分析化学,2019,9(3):23-27.

- YIN Qinghong, ZHU Xiujiang, LUAN Jinhua, et al. Determination of rare earth elements in shale by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):23-27.
- [3] 周仕林,刘芳,高明慧,等. 稀土元素测定方法的研究进展[J]. 理化检验:化学分册,2014,50(3):392-396.
ZHOU Shilin, LIU Fang, GAO Minghui, et al. Recent advances of researches on determination of rare earth elements[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014,50(3):392-396.
- [4] 高晶晶,刘季花,张辉,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J]. 岩矿测试,2012,31(3):425-429
GAO Jingjing, LIU Jihua, ZHANG Hui, et al. Determination of rare earth elements in the marine sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(3):425-429.