

# 电感耦合等离子体质谱在稀土元素分析中的应用\*

曾慧峰 赵达 孟璐

中国科学院赣江创新研究院 江西赣州 341119

**摘要:** 综合分析近年来电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术在稀土金属矿产、稀土新材料等领域的应用情况。ICP-MS作为目前最先进的痕量/超痕量元素分析技术之一,可用于稀土金属及其氧化物的元素检测、同位素和同位素比值检测、痕量/超痕量杂质分析等方面的研究工作。分析了ICP-MS用于稀土元素检测的关键技术,选用合适的消解方法和干扰消除方法,可有效降低质谱干扰、补偿基体抑制效应和信号漂移,提高元素分析能力,实现稀土元素含量的精确检测;分析了ICP-MS与其他仪器的联用技术在稀土元素分析、同位素分析和元素形态分析中的应用。

**关键词:** ICP-MS; 稀土检测; 痕量/超痕量

## Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in the analysis of rare earth elements\*

Huifeng Zeng, Da Zhao, Lu Meng

Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341119 Jiangxi, People's Republic of China.

**Abstract:** The application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in rare earth (RE) minerals and RE new materials in recent years is comprehensively analyzed. As one of the most advanced technologies in trace/ultra-trace element detection, ICP-MS can be used in the detection of RE metals and their oxides, isotopes and isotope ratios, and the detection of impurities at trace/ultra-trace levels. By analyzing ICP-MS's key techniques in rare earth elements (REEs) detection, the appropriate digestion and interference elimination were found effective in reducing the mass spectrometry interference, compensating the matrix inhibition effect and signal drift, which improved the ability of detection and achieve more accurate detection of the REEs content. The application of ICP-MS combined with other instruments in REEs analysis, isotope analysis, and element morphology analysis was presented.

**Keywords:** ICP-MS; Rare earth detection; Trace/ultra trace

### 引言

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)起源于1985年左右,具有高度灵敏性、快速分析、联用选择丰富和操作维护简便等优点,是目前最先进的痕量/超痕量元素分析技术之一。

近年来,国内外已出现许多利用ICP-MS分析稀土元素的研究成果,并且转化成国家标准和行业标准。从国内近年发表的期刊文章及现行国家标准,ICP-MS在稀土金属矿产分析、高纯稀土材料检测、痕量/超痕量杂质分析等方面被广泛应用。

### 一、稀土元素分析方法

#### 1.1 现有稀土元素分析方法

稀土元素分析分为两大类:1)稀土总量的测定。通常采用容量法、阳离子交换树脂分离光度法、草酸盐分离重量法等;2)稀土分量的测定。通常采用X-ray fluorescence spectrometry (XRF) analysis、Flame

atomic absorption spectrometry (AAS) analysis、Analytical photometric technical analysis、Inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) analysis 和 ICP-MS 法等进行检测<sup>[1]</sup>。其中 X-ray fluorescence spectrometry (XRF) analysis 为物理测定方法,固体进样,操作方便,但是基体效应很难消除、谱线干扰较多<sup>[2]</sup>、检出限高、灵敏度和准确度低、无法测定低含量稀土元素<sup>[3]</sup>,基本需要完全匹配的标准样品才可以较为准确测定;Flame atomic absorption spectrometry (AAS) analysis 仅仅能测定单一元素,灵敏度低;Analytical photometric technical analysis 检测前处理复杂、步骤繁琐、对测定单个稀土元素的分量较为困难,一般仅能测定浸出稀土元素总量<sup>[4]</sup>;Inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) analysis 具有多元素同步测定、动态线性范围广等优点,但是由于稀土元素的本性相类似,尤其重稀土间谱线相互干扰严重,大大影响测定结果的准确性,无法满足低含量稀土元素测定<sup>[5]</sup>。

ICP-MS 法具有灵敏度高、检出限低、基体效应小、可用物理或者化学方式消除干扰、测量范围宽、可同时并发测定多种元素等相关优点,尤其是测定较低含量的稀土元素具有相对较高的优越性,几乎可以测所有稀土元素,包括钪 Sc、钇 Y 及镧系元素镧 La、铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镱 Dy、铥 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镱 Lu。

## 1.2 ICP-MS 用于稀土元素分析的方法

ICP-MS 检测稀土金属矿主要应用在高岭土、锑矿石、铀矿石、炭质页岩、辉钼矿、铜铅锌矿、钼矿石等领域。在样品前处理过程中,选择合适的消解方法是实现 ICP-MS 精确检测的前提。矿石矿物的消解方法较多,包括密封酸溶、敞开酸溶、微波消解、碱熔<sup>[6]</sup>等。部分矿石矿物的消解方法见表 1。

表 1 ICP-MS 测定矿石矿物中稀土元素的消解体系

应用对象	前处理方法	检测对象	文献
高岭土	硝酸-氢氟酸-硫酸体系敞开酸溶,王水提取	15 种稀土元素	[7]
稀土矿石	敞开酸溶,引入硫酸,提高赶酸温度,有效分解难熔的氟化稀土氧化物	15 种稀土元素	[8]
岩石和土壤	氢氟酸-硝酸-高氯酸-硫酸敞开酸溶与高压密闭酸溶效果相近	稀土元素	[9]
锑矿石	盐酸-氢溴酸除锑,硝酸-氢氟酸-硫酸敞开酸溶	稀土元素	[2]
铀矿石	硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸四酸体系敞开酸溶	15 种稀土元素	[10]
炭质页岩	盐酸-氢氟酸-硝酸-高氯酸敞开酸溶,加入酒石酸,有效防止钨钼水解	钨钼钽	[11]
辉钼矿	稀王水-硝酸-氢氟酸高压密闭酸溶	15 种稀土元素	[12]
铜铅锌矿	硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸高压密闭酸溶,再加硫酸冒烟,盐酸提取	稀土元素	[13]
钼矿石	氢氟酸-硝酸高压罐密闭消解法和氢氟酸-硝酸-高氯酸-盐酸低压密闭消解法测得的结果与参考值相符,后者前处理简单,更适宜批量操作	伴生稀有元素 Li、Ga 共 15 种稀土元素	[14]
金绿宝石	碳酸钠-硼酸混合熔剂(配比 2:1),马弗炉中保温,冷却后再加入盐酸	16 种稀土元素	[15]
绿辉石	硝酸-氢氟酸微波消解,再加入硝酸蒸干	稀土元素	[16]
白云鄂博矿石	氢氧化钠-过氧化钠碱熔,碱分离后,盐酸-过氧化氢破坏滤纸和溶解沉淀	15 种稀土元素	[17]
锆钛矿石	碳酸钠-硼酸熔融(配比 2:1)	16 种稀土元素	[18]
金属矿	偏硼酸锂熔融,酒石酸体系浸取	15 种稀土和 10 种稀散元素(Nb、Ta、Zr、Hf、Ga、Rb、Cd、Cs、In、Tl)	[19]
地质样品	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸五酸一次敞开溶解,解决了四酸溶样易挥发、结果不稳定、轻稀土元素溶解不彻底的问题	稀土等 28 种金属元素	[20]
含刚玉铝土矿	氟化氢铵快速分解,熔样过程中加入少量硫酸	37 种铷镓锆稀土等痕量元素	[21]
地质样品	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸五酸体系敞开酸溶法,加入硫酸更有利于地质样品的溶解,减少挥发,测定结果更准确	15 种稀土元素	[22]

ICP-MS 通过采用干扰系数校正、标准物质含量换算、内标校正、选择合适的碰撞池模式等关键技术,提高灵敏度,降低检测限,大幅降低氧化物、多原子离子、等量异位素等质谱干扰、有效补偿基体抑制效应和信号漂移等问题,提高其元素分析能力,实现稀土元素含量

的精确测定,成为目前稀土元素分析中的重要检测手段。

采用干扰系数校正法可有效消除质谱干扰。刘闫等<sup>[15]</sup>在检测金绿宝石中 16 种痕量稀土元素时,样品中 Al 的氧化物  $^{27}\text{Al}^{18}\text{O}$  虽生成率低,但仍对  $^{45}\text{Sc}$  有较轻干扰,故用干扰系数校正法进行纠偏。通过分析 Sc 元素系列

标准浓度建立纠偏曲线,再测定与样品中同等质量浓度的Al干扰元素,得出 $^{27}\text{Al}^{18}\text{O}$ 相当于 $^{45}\text{Sc}$ 的效用相同浓度,从而消除干扰。该方法同样适用于较高含量轻稀土元素的干扰,经干扰系数校正后,得到稀土元素的精确含量。

采用标准物质含量换算法可降低基体干扰,可执行多种稀土元素的并发测定。董龙腾等<sup>[23]</sup>为了高效测定稀土元素含量,最大限度降低基体干扰对测定造成的影响,创立了使用ICP-MS,以GBW07309(物化探所)为基准物质,应用基准物质含量换算法并发测定地质样品中15种稀土元素含量的方法。

通过降低基体质量浓度,可减少锥孔堵塞;合适选择内标物,可对质谱干扰进行纠偏,补偿信号漂移和基体效应。周凯红等<sup>[17]</sup>在测定白云鄂博矿石中15种稀土元素时,一则通过控制基体质量浓度不高于0.5 g/L,减少高浓度基体带来的锥孔堵塞问题;二则采用内标铯(Cs)进行纠偏以消除基体效应对待测元素的抑制作用,最终创立ICP-MS测定白云鄂博矿石中15种稀土元素含量及其总量的方法。验证表明,各稀土元素在质量浓度为5.00~100.0  $\mu\text{g/L}$ (以氧化物计,下同)内和稀土元素与内标元素的强度比呈较好的线性关系,相关系数均不低于0.9996。方法检出界为0.010~0.034  $\mu\text{g/L}$ ,定量界为0.030~0.10  $\mu\text{g/L}$ 。按照此方法对包头白云鄂博矿石样品中稀土元素总量及分量进行检测,测定结果与ICP-OES或XRF几乎一致;相对标准偏差(RSD)在百分之一至百分之四点九之间,加标回收率在百分之九十五至百分之一百零五之间。将实验方法用于稀土矿石成份分析标准物质中稀土元素总量及分量的测定,结果与认定值几乎一致。曾江萍,王家松<sup>[2]</sup>等在锑矿石稀土元素的测定中采用内标铑(Rh)进行质谱干扰纠偏,弥补纠偏灵敏度漂移和基体抑制效应,检出限0.006~0.037  $\mu\text{g/g}$ ,RSD在百分之零点五七至百分之七点八九之间。在锑矿石稀土元素的测量中<sup>[10]</sup>采用在线加入Rh内标的方式,补偿基体效应和信号漂移,建立一种高效测量铀矿石中稀土元素的检测方法。梁亚丽,杨珍等<sup>[14]</sup>在钨矿石中伴生锂、镓和稀土元素测量中以20  $\mu\text{g/L}$ 的Rh标液作为内标,有效抑制溶液中的基体效应和信号动态漂移,方法检出界0.001~0.113  $\mu\text{g/g}$ ,RSD在百分之零点三至百分之三点九二之间。张征莲,施意华等<sup>[11]</sup>在炭质页岩中钨钼钽的检测中,采用Rh和铼(Re)单元素标准储备溶液制成混合标液,逐级稀释得到Rh和Re内标溶液(5.00  $\mu\text{g/L}$ ),介质为王水(2%),有效抑制溶液中的基体效应和信号动态漂移。刘闫,姚明星等<sup>[15]</sup>在测定金绿宝石中16种痕量稀土元素中,以50  $\mu\text{g/L}$ Re为内标,动能歧视碰撞池模式和干扰系数校正法克服质谱干扰,通过样品稀释法控制基体质量浓度为0.20 g/L降低基体效应,实现了金绿宝石中稀土元素的准确测定。该方法的建立为准确测定难熔矿石中稀土元素提供理论依据与技术支撑。

## 二、ICP-MS 联用技术在稀土形态分析中的应用

鉴于稀土元素大量进入生物体及环境,产生污染隐患,因此,与其生理毒性、生物效应密切相关的稀土元素形态分析开始受到人们的密切关注<sup>[16]</sup>。ICP-MS具有强大的分析检测能力,通过与色谱法、离子交换法等手段联用,可以对化合物/元素形态进行识别和分离,成为稀土元素形态分析的重要检验检测工具。

葛丽萍<sup>[17]</sup>讲述了ICP-MS的多极联用技术,包括气相色谱-电感耦合等离子体质谱仪联用(GC-ICP-MS)、激光烧蚀电感耦合等离子体质谱仪联用(LA-ICP-MS)、毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱仪联用(CE-ICP-MS)、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(HPLC-ICP-MS)、离子色谱-电感耦合等离子体质谱仪联用(IC-ICP-MS)、流动注射-电感耦合等离子体质谱仪联用(FI-ICP-MS)、同位素稀释-电感耦合等离子体质谱仪联用(ID-ICP-MS)、电热蒸发-电感耦合等离子体质谱仪联用(ETV-ICP-MS)。ICP-MS仪还有许多其他联用技术,如氢化物发生<sup>[19]</sup>、悬浮雾化<sup>[18]</sup>等与ICP-MS联用技术。

上述联用技术中,GC-ICP-MS的高灵敏性,样品传输率接近100%,适用于中等挥发性或易挥发样品的分离;CE-ICP-MS的分离效率高,样品和试剂消耗量少,但受进样量限制使得最低检出浓度比较大;IC-ICP-MS主要分析阳离子和阴离子及小分子极性化合物,是液相色谱的有益补充,具有分离效果好和高时效等优点;HPLC-ICP-MS以其广泛的适用范围、简便的接口技术,成为元素形态分析研究中适用最广泛的联用技术<sup>[20]</sup>。何蔓<sup>[16]</sup>将ICP-MS与HPLC联用,对稀土Ce及其配合物在不同固定相HPLC柱上的保留行为进行研究分析,对稀土成份及负电、中性配合物态、游离态、正电配合物态等形态分析为稀土元素形态分析提供有重要参考价值、必要的实验室数据。LA-ICP-MS技术为解决各类地质年代学问题提供了基本保证。通过对弓长岭二矿区富铁矿地区的锆石进行LA-ICP-MS原位微量元素检测分析,根据其中重、中、轻稀土的特点表明此锆石源于富铁矿和蚀变岩同时形成的热液成因锆石<sup>[21]</sup>。

## 三、结语

ICP-MS分析技术对各类样品在分析方法验证方面所花费的时间显著缩短、检测成本下降,在金属矿产、高纯金属及其合金材料等分析检测领域具有巨大的应用价值和潜力。同时,该技术可以与多种先进的分析技术联用,应用于稀土新材料的同位素分析、元素形态分析、元素分析任务,为稀土高端材料研发等工作提供更多的解决方案和技术支撑。

## 参考文献:

[1] 尹明,李家熙.岩石矿物分析[M].北京:地质出版社,2011.



- [2] 曾江萍,王家松,王娜,等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱测定锑矿石中的稀土元素, 华北地质, 2021,44(4):80-83.
- [3] 贺攀红,杨珍,荣耀,等. 阳离子交换树脂分离富集-ICP-AES法测定地质样品中15种稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2014,4(1):33-36.
- [4] 赵澎. 相态分析与地质找矿[M]. 北京:地质出版社, 2008:77-78.
- [5] 李广川. ICP-AES法对离子吸附型稀土矿中稀土元素的测定分析[J]. 广东科技, 2012,21(15):155-155,170.
- [6] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J]. 冶金分析, 2016,36(7):39-45.
- [7] 李丽君,王娜. 电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中的15种稀土元素[J]. 理化检验(化学分册), 2017,53(6):689-692.
- [8] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2014,33(1):12-19.
- [9] 兰明国,陆迁树,张先昌. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤中稀土元素的影响[J]. 冶金分析, 2018,38(6):31-38.
- [10] 曾江萍,王家松,朱悦,等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中15种稀土元素[J]. 岩矿测试, 2022:1-9.
- [11] 张征莲,施意华,唐碧玉,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定炭质页岩中的钨钼钨[J]. 中国无机分析化学, 2021,11(4):39-44.
- [12] 王琳琳,王力,霍亮,等. 电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿中的稀土元素[J]. 世界地质, 2020,39(3):731-736.
- [13] 戴雪峰,蒋宗明,杨利华. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定铜铅锌矿中稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2016,6(1):26-29.
- [14] 梁亚丽,杨珍,阿丽莉,等. ICP-MS法测定钼矿石中伴生锂、镓和稀土元素, 吉林大学学报(理学版), 2021,59(2):427-434.
- [15] 刘闫,姚明星,樊蕾,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定金绿宝石中16种痕量稀土元素[J/OL]. 中国无机分析化学.
- [16] 何蔓. 等离子体质谱(ICP-MS)/痕量稀土成份及形态分析研究[D]. 武汉:武汉大学, 2004:1-136.
- [17] 葛丽萍. 电感耦合等离子体质谱发展现状[J]. 盐科学与化工, 2019,48(3):9-11.
- [18] 刘欣丽,段太成,韩熠,等. 悬浮进样-电感耦合等离子体质谱水溶液校正法测定高纯石墨中的超痕量硼[J]. 分析化学, 2010,38(5):693-696.
- [19] 刘湘生,刘刚,高志祥,等. 氢化物发生-电感耦合等离子体质谱联用技术研究[J]. 分析化学, 2003,31(8):1016-1020.
- [20] 刘崴,胡俊栋,杨红霞,等. 电感耦合等离子体质谱联用技术在元素形态分析中的应用进展[J]. 岩矿测试, 2021,(3):327-339.
- [21] 李厚民,刘明军,李立兴,等. 弓长岭铁矿二矿区蚀变岩中锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及地质意义[J]. 岩石学报, 2014,30(5):1205-1217.

资助项目:中国科学院赣江创新研究院自主部署项目-新材料与关键装备系统集成研究(项目批准号:E055ZA01)

作者简介:曾慧峰(1985-),女,汉,山东菏泽,工程师,主要从事材料全链条综合性分析检测,结合各仪器特点集成联用,建立系统的测试方案;E-mail:hfzeng@gia.cas.cn