

ICP-MS2000E 应用于稀土矿行业的解决方案

1 ICP-MS 2000E 简介

电感耦合等离子体质谱仪（简称 ICP-MS），是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新的微量（ 10^{-6} ）、痕量（ 10^{-9} ）和超痕量（ 10^{-12} ）元素分析技术。可测定元素周期表中大部分元素，超低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、精密度高、分析速度快、可实现同位素分析。

ICP-MS2000E 是天瑞自主研发，国内首台国产产业化电感耦合等离子体质谱仪，仪器整体性能优异，已广泛应用于矿产行业、环境、食品、半导体、核工业、石油化工、医药及生理分析领域等。

图 1 ICP-MS 2000E 图片



仪器性能特点：

1. 进样系统：敞开式进样系统结构，使用外部安装的雾化器，自我定位，无需调整
2. 炬位调整系统：计算机全面控制 x、y、z 三维炬管精确位置，所有调整参数存入分析方法内
3. 先进等离子体屏蔽技术：极大地提高仪器的灵敏度，改善低质量数元素的检出限，达到 ppt 水平
4. 活动阀门：计算机控制阀门，保护仪器真空，便于在真空系统工作时拆装和清洗采样锥和截取锥
5. 离子透镜系统：配有高效率六极杆离子导向系统，在全质量范围内获得

最佳的离子传输效率，全自动的离子聚焦调谐过程，真空室内的透镜使用非对称安装，方便拆装定位

6. 检测器：ETP 双模式检测器，分成两部分分列打拿极电子倍增器，无需数/模切换
7. 新型真空腔体结构：腔体内无任何导线连接，各个组件采用不对称安装和插入式安装
8. 断电保护系统：在意外停电发生时，安全自行关机，而不损坏仪器系统
9. 软件：提供自动控制仪器及其附件的能力，集成了应用方法包，用户可根据对应的样品直接调用方法数据包，从而简化了样品测试过程，提高了测试数据的可靠性。

仪器性能指标：

质量数量范围：2~255 amu

测量范围： $\geq 10^8$

灵敏度：低质量数 $\geq 20 \times 10^6$ ；中质量数 $\geq 100 \times 10^6$ ；高质量数 $\geq 100 \times 10^6$ 单位(cps/mg/L)

检出限：Be ≤ 1 ；In ≤ 0.5 ；U ≤ 0.5 单位(ng/L)

分辨率：0.4~1.1 amu

信噪比： $\geq 50 \times 10^7$

背景噪音： ≤ 2 cps(220amu)

质量轴稳定性： ≤ 0.05 amu/24 h

稳定性 RSD：短期 $\leq 1.5\%$ ；长期 $\leq 3\%$

氧化物离子：CeO⁺/Ce⁺ $\leq 2\%$

双价离子： $^{70}\text{Ce}^{2+}/^{140}\text{Ce}^+ \leq 2.5\%$

同位素比： $(^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}) \leq 0.2\%$

丰度灵敏度： $\leq 1 \times 10^{-6}$ 低质量端； $\leq 5 \times 10^{-7}$ 高质量端

2 行业应用概况

在稀土矿行业，测试稀土矿中各稀土元素分量的标准方法为 ICP-OES 法，但在发射光谱法中，因稀土元素之间光谱干扰严重，在某些基体复杂的矿产样品中，有些稀土元素的测试易受干扰，导致测试结果的偏差，但在 ICP-MS 法中，因根

据不同元素离子的质核比的不同进行定性定量，故干扰相对较少，测试较发射光谱法更加精准，在稀土矿行业应用较为常见。

在矿产行业中应用 ICP-MS 测定矿石中稀土元素，主要采用强酸、微波消解和强碱高温熔融等预处理方法使试样完全分解，测定的稀土含量为矿石中稀土元素所有相态之和，ICP-MS 技术是一门新兴的分析技术，利用 ICP-MS 技术测定稀土元素，其准确度及检出限都可以满足行业对于稀土矿中稀土元素的测试需求。

3 实验部分

3.1 试剂及仪器

硝酸（国药集团化学试剂有限公司，优级纯.）；

氢氟酸（国药集团化学试剂有限公司，优级纯.）；

高氯酸（国药集团化学试剂有限公司，优级纯.）；

13 种稀土元素标液（10 μ g/ml）

稀土矿标准物质（GBW07158、GBW07159、GBW07160、GBW07161）；

电感耦合等离子质谱仪（ICP-MS2000，江苏天瑞仪器股份有限公司）

BS224S 电子天平（赛多利斯科学仪器（北京）有限公司，0.1mg）；

EG35A 电子控温加热板（北京莱博泰科仪器有限公司）；

移液枪（德国普兰德，10-100 μ L、100-1000 μ L）；

试验所用水均为二次去离子水（电阻率达 18.25M Ω · cm），所用器皿均用 20%HN03 溶液浸泡过夜。

3.2 实验过程

3.2.1 样品前处理：

称取约 0.2（精确至 0.1mg）稀土矿样品，放入聚四氟乙烯烧杯中，加入 2ml 硝酸、2ml 氢氟酸、1ml 高氯酸，加表面皿于加热板上加热消解，加热约 0.5 小时后样品消解澄清。

取下表面皿加热赶酸至样品为湿盐状态，取下冷却，加超纯水溶解剩余样品，并加入 1ml 硝酸于加热板上加热消解约 10min，待样品完全消解澄清，取下冷却，定容至 100ml 玻璃容量瓶，根据样品中稀土元素含量稀释不同倍数（确保最终测试的样品溶液盐分小于 0.1%），并加入 Re 内标溶液 10 μ g/L。同时做样品空白，上机待测。

3.2.2 样品测试

调谐液：分别移取 0.25mL 的 Co、In、Ba、Ce、U 单元素标液（浓度均为 10mg/L）至 250mL 容量瓶中，以 1%HN0₃（v/v）定容，配置成 Co、In、Ba、Ce、U 元素浓度均为 10 μ g/L 的调谐液。

以配置好的调谐液优化仪器工作参数，使其灵敏度达到最佳，同时确保氧化物及双电荷产率低于 3%，具体工作参数见表 1。在仪器最佳工作参数条件下，以内标法对样品进行测试。

表 1 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/L/min	13.0	雾室冷却温度/℃	2
辅助气流量/L/min	0.8	扫描方式	片扫

载气流量/L/min	0.98	采集点数	10
RF 功率/W	1100	重复次数	3

4 实验数据

4.1 检出限

在仪器最佳工作参数条件下，对样品空白溶液平行测定 11 次，计算其标准偏差（SD），并以三倍的标准偏差（3SD）所对应的浓度为检出限，详细数据见表 2。

表 2 检出限测试数据

元素	线性方程	11 次空白的 SD	3SD	检出限 /ng. l ⁻¹
La ¹³⁹	y=0.117951x+0.003614	0.000237956	0.000714	6.052
Ce ¹⁴⁰	y=0.113833x+0.016611	0.000161161	0.000483	4.247
Pr ¹⁴¹	y=0.138402x+0.032428	0.000131376	0.000394	2.848
Nd ¹⁴⁶	y=0.02651x+0.017409	0.000118929	0.000357	13.459
Sm ¹⁵²	y=0.043533x+0.000078	0.000142369	0.000427	9.811
Eu ¹⁵³	y=0.081577x+0.00272	0.000102194	0.000307	3.758
Gd ¹⁵⁸	y=0.040008x+0.009346	0.000126046	0.000378	9.452
Tb ¹⁵⁹	y=0.163745x+0.019002	0.000102031	0.000306	1.869
Dy ¹⁶⁴	y=0.051407x+0.003198	0.000157684	0.000473	9.202
Ho ¹⁶⁵	y=0.163965x+0.015245	0.000182002	0.000546	3.330
Er ¹⁶⁶	y=0.058103x-0.007183	0.000105262	0.000316	5.435
Tm ¹⁶⁹	y=0.173004x+0.01901	8.90046E-05	0.000267	1.543
Yb ¹⁷⁴	y=0.057739x+0.001145	0.00014135	0.000424	7.344
Lu ¹⁷⁵	y=0.176006x+0.03181	6.85131E-05	0.000206	1.168

4.2 准确度实验数据

将稀土矿标准样品分别称取两份做平行样品测试，每份样品的样品溶液上机测定 3 次后取其平均值，分别计算四种稀土矿标准样品中稀土元素测试的准确度，详细数据见表 3。

表 3 稀土矿标样测试数据

GBW07158 (单位: mg/kg)					
测试元素	1#	2#	标样定值	回收率/%	
La ¹³⁹	249.73	244.11	264.28	94.49%	92.37%
Ce ¹⁴⁰	70.46	72.79	74.92	94.05%	97.16%
Pr ¹⁴¹	42.32	43.3	40.73	103.91%	106.31%
Nd ¹⁴⁶	138.81	140.79	145.80	95.21%	96.57%
Sm ¹⁵²	29.95	29.51	29.14	102.79%	101.28%
Eu ¹⁵³	6.96	7.25	6.99	99.50%	103.65%

Gd ¹⁵⁸	27.84	28.76	27.49	101.26%	104.62%
Tb ¹⁵⁹	4.33	4.38	4.59	94.30%	95.39%
Dy ¹⁶⁴	23.62	25.22	23.78	99.33%	106.05%
Ho ¹⁶⁵	4.81	4.83	4.97	96.71%	97.11%
Er ¹⁶⁶	13.69	14.28	14.00	97.80%	102.01%
Tm ¹⁶⁹	2.03	2.03	2.10	96.59%	96.59%
Yb ¹⁷⁴	11.99	12.46	12.38	96.86%	100.65%
Lu ¹⁷⁵	1.84	1.92	1.76	104.60%	109.15%

GBW07159 (单位: mg/kg)					
测试元素	1#	2#	标样定值	回收率/%	
La ¹³⁹	14.76	14.44	17.05	86.57%	84.69%
Ce ¹⁴⁰	15.78	15.58	17.67	89.30%	88.17%
Pr ¹⁴¹	4.83	4.75	5.22	92.61%	91.08%
Nd ¹⁴⁶	22.13	23.08	23.67	93.49%	97.50%
Sm ¹⁵²	13.66	13.3	13.53	100.93%	98.27%
Eu ¹⁵³	0.25	0.24	0.31	80.42%	77.20%
Gd ¹⁵⁸	30.14	29.89	28.10	107.26%	106.37%
Tb ¹⁵⁹	7.03	7.1	6.97	100.82%	101.82%
Dy ¹⁶⁴	49.29	48.3	49.04	100.51%	98.49%
Ho ¹⁶⁵	11.34	11.25	10.47	108.30%	107.44%
Er ¹⁶⁶	34.56	35.05	31.85	108.52%	110.06%
Tm ¹⁶⁹	5.31	5.2	4.99	106.39%	104.18%
Yb ¹⁷⁴	33.51	33.09	32.13	104.28%	102.98%
Lu ¹⁷⁵	5.13	5.17	4.84	105.99%	106.88%

GBW07160 (单位: mg/kg)					
测试元素	1#	2#	标样定值	回收率/%	
La ¹³⁹	83.83	83.79	93.78	89.39%	89.35%
Ce ¹⁴⁰	24.8	26.7	28.34	87.51%	94.22%
Pr ¹⁴¹	34.64	36.86	37.25	92.99%	98.95%
Nd ¹⁴⁶	185.12	185.47	188.68	98.11%	98.30%
Sm ¹⁵²	124.88	127.1	129.31	96.57%	97.96%
Eu ¹⁵³	1.48	1.52	1.55	95.21%	97.79%
Gd ¹⁵⁸	243.72	242.35	234.17	104.08%	103.49%
Tb ¹⁵⁹	49.68	50.05	49.06	101.25%	102.01%

Dy ¹⁶⁴	320.8	322.24	313.59	102.30%	102.76%
Ho ¹⁶⁵	70.82	71.94	65.45	108.21%	109.92%
Er ¹⁶⁶	207.25	209.43	192.48	107.68%	108.81%
Tm ¹⁶⁹	30.26	29.32	27.67	109.36%	105.96%
Yb ¹⁷⁴	180.87	186.01	193.15	93.64%	96.30%
Lu ¹⁷⁵	27.72	28.48	26.74	103.68%	106.52%

GBW07161 (单位: mg/kg)					
测试元素	1#	2#	标样定值	回收率/%	
La ¹³⁹	2242.35	2305.54	2361.47	94.96%	97.63%
Ce ¹⁴⁰	173.44	176.39	187.30	92.60%	94.18%
Pr ¹⁴¹	462.4	454.06	447.02	103.44%	101.57%
Nd ¹⁴⁶	1522.92	1606.99	1595.20	95.47%	100.74%
Sm ¹⁵²	277.61	274.09	284.48	97.58%	96.35%
Eu ¹⁵³	61.65	62.33	64.77	95.19%	96.24%
Gd ¹⁵⁸	231.02	229.03	225.50	102.45%	101.57%
Tb ¹⁵⁹	32.36	33.26	34.61	93.50%	96.10%
Dy ¹⁶⁴	171.14	175.61	182.93	93.56%	96.00%
Ho ¹⁶⁵	34.48	35.12	35.69	96.61%	98.40%
Er ¹⁶⁶	95.11	94.88	96.24	98.83%	98.59%
Tm ¹⁶⁹	13.38	13.14	13.22	101.19%	99.38%
Yb ¹⁷⁴	80.37	84.24	87.80	91.54%	95.95%
Lu ¹⁷⁵	12.29	12.03	11.96	102.75%	100.57%

4.3 方法复现性

分别测定已前处理好的六份稀土矿标准样品，以验证方法重现性，详细数据见表4。

表4 稀土矿标样重现性数据 (单位: mg/kg)

GBW07159										
测试元素	1#	2#	3#	4#	5#	6#	标样定值	均值	RSD/%	回收率/%
La ¹³⁹	15.02	15.69	15.16	14.93	14.98	15.05	17.05	15.14	1.86%	88.79%
Ce ¹⁴⁰	16.39	17.80	16.69	16.32	16.29	16.14	17.67	16.61	3.69%	93.97%
Pr ¹⁴¹	4.82	4.77	4.80	4.76	4.79	4.83	5.22	4.80	0.57%	91.94%
Nd ¹⁴⁶	21.25	21.20	21.28	21.24	21.25	24.96	23.67	21.86	6.94%	92.36%
Sm ¹⁵²	13.09	12.89	13.04	12.92	12.91	12.98	13.53	12.97	0.62%	95.84%

Eu ¹⁵³	0.34	0.32	0.29	0.28	0.27	0.27	0.31	0.30	9.77%	94.89%
Gd ¹⁵⁸	29.29	29.12	28.72	29.00	28.90	29.43	28.10	29.08	0.89%	103.47%
Tb ¹⁵⁹	7.16	7.10	7.08	7.09	7.04	7.13	6.97	7.10	0.58%	101.82%
Dy ¹⁶⁴	47.03	46.64	46.65	46.72	46.25	46.89	49.04	46.70	0.57%	95.22%
Ho ¹⁶⁵	11.17	10.99	11.11	11.14	11.02	11.28	10.47	11.12	0.95%	106.18%
Er ¹⁶⁸	33.30	32.25	33.03	33.30	33.45	33.17	31.85	33.08	1.31%	103.89%
Tm ¹⁶⁹	5.28	5.15	5.21	5.19	5.15	5.19	4.99	5.20	0.93%	104.08%
Yb ¹⁷⁴	32.29	31.87	31.85	32.16	31.95	32.44	32.13	32.09	0.75%	99.88%
Lu ¹⁷⁵	5.25	5.15	5.14	5.14	5.09	5.12	4.84	5.15	1.05%	106.43%

5 结论

采用电感耦合等离子体质谱法测定稀土矿石中稀土元素含量，矿石样品采用湿法消解处理，定容后直接以内标法进行测定。通过实验数据得出电感耦合等离子体质谱法测定稀土矿石中稀土元素的方法检出限在 1.87-13.45ng. l⁻¹ 之间，方法重现性为 0.57%-9.77%，标准样品测试准确度在 88.2-109.2% 之间，完全满足地矿行业对于稀土矿石样品中稀土元素检测的需求。

6 仪器配置及样品前处理设备与耗材清单

表 5 ICP-MS2000E 仪器配置清单

ICP-MS2000E 仪器配置清单			
配置清单	数量	单位	备注
2.1. ICP-MS2000E 主机	1	台	
2.1.1 离子分析 检测单元	1	套	
带六极杆的离子透镜系统			
四极杆			
双模式电子倍增器			
2.1.2 真空系统	1	套	
分子泵×2: 抽速250L/S			
机械泵1: 抽速25m ³ /h			
机械泵2: 抽速14m ³ /h			
真空规1: 1000mbar~10 ⁻⁸ mbar			
真空规2: 1000mbar~10 ⁻⁴ mbar			

2.1.3 碰撞反应池系统	1	套	
2.1.4 变频电源	1	套	
变频电源，基体适应能力更强，功率700-1400w			
2.1.5 试样导入系统	1	套	
雾化器			
雾化室			
炬管			
镍采样锥（孔径1.1mm）			
镍截取锥（孔径0.75mm）			
质量流量控制器×3			
2.1.6 控制系统:	1	套	
电子测量及控制电路系统			
2.2 自动控温冷却水循环装置	1	台	
型号 AC-2500			
2.3 标准配件	1	套	
减压阀（用在气瓶上）、气管、水管、网线、电源线 附件工具			
2.4 电脑	1	套	
联想电脑			
2.5 打印机	1	套	
2.6 软件配置	1	套	
ICP-MS2000E 专用分析软件			
2.7 自动进样器	1	套	
自动进样器 AS2000			
3 可增选配置			
3.1 气体过滤器	1	支	
3.2 机械泵油烟过滤器	1	支	
3.3 铂采样锥，孔径1.1mm	1	个	
3.4 铂截取锥，孔径0.75mm	1	个	

3.5 高灵敏度的截取锥，孔径 0.75mm	1	个	
---------------------------	---	---	--

表 6 样品处理设备及耗材

样品处理设备及耗材				
序号	名称	规格/型号	数量	备注
1	电子控温加热板	EG-35B	1台	
2	万分之一电子天平	BS224S	1台	
3	实验室级超纯水机	EPED-40T	1台	
4	电热鼓风干燥箱	DHG-9140A	1台	
5	超声波清洗仪	SK40Y	1台	
6	一次性橡胶手套	M 号	10包	
7	活性炭口罩		5盒	
8	3ml 巴氏吸管	3ml	10包	
9	100ml 玻璃烧杯	100ml	50个	
10	250ml 玻璃烧杯	250ml	20个	
11	50ml 玻璃容量瓶	50ml	50个	
12	100ml 玻璃容量瓶	100ml	50个	
13	250ml 玻璃容量瓶	250ml	20个	
14	500ml 洗瓶	500ml	2个	
15	5ml 移液枪	0.5ml-5ml	1把	
16	1ml 移液枪	100ul-1000ul	1把	
17	100ul 移液枪	10ul-100ul	1把	
18	中速定量滤纸	Φ11cm	2盒	
19	滤斗	Φ6cm	10个	
20	玻璃棒		5根	
21	称量纸		2包	
22	药匙		5把	
试剂				
序号	名称	规格/型号	数量	备注
1	盐酸	优级纯	10瓶	
2	硝酸	优级纯	10瓶	
3	高氯酸	优级纯	10瓶	

4	氢氟酸	优级纯	10瓶	
5	13种稀土元素标准液体	10ug/ml	各2瓶	