**稀土金属及其氧化物化学分析方法**

**第4部分：钕中稀土杂质含量的测定**

**编制说明**

（方法3 电感耦合等离子串联体质谱法—ICP-MS-MS）

**预审稿**

**2020年9月1日**

**江西理工大学**

**稀土金属及其氧化物化学分析方法**

**第4部分：钕中稀土杂质含量的测定**

**方法3 电感耦合等离子体串联质谱法—ICP-MS-MS**

**编制说明**

# 1工作简介

1.1任务来源

2019年1月23日至24日在浙江省宁波市召开了“《钪稳定铈锆复合粉》等11项稀土国家、行业标准任务落实会”。会议落实了2018年下达的《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第4部分：钕中稀土杂质含量的测定》（GB/T 18115.4）稀土国家标准修订计划的任务，由广东珠江稀土有限公司起草方法1电感耦合等离子体原子发射光谱法、包头稀土研究院起草方法2电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）和江西理工大学负责研究起草方法3电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS）。国家钨与稀土产品质量监督检验中心、厦门稀土材料研究所、中国工程物理研究院化工材料研究所和内蒙古自治区稀土产品质量监督研究院为本部分的验证单位。任务计划号为20184315-T-469，完成年限为2020年。

1.2编制单位简介

江西理工大学分析测试中心是具有独立开展检测业务活动的分析测试机构，自2003年成立以来， 已拥有总价值约6,000万元的先进大中型分析测试仪器，总面积约2000平方米，在成分与结构分析方面的仪器设备已基本配套， 并于2006年通过资质认定(计量认定)，中心具有雄厚的师资力量与技术力量，是为学校教学、科研提供分析测试服务的公共大平台，也是分析测试技术、方法的研发中心和培养高层次人才的重要实验基地。同时它面向社会开放，积极为地方的科研、经济建设服务。

目前，中心拥有等离子体发射光谱仪、等离子体质谱仪、X荧光光谱仪、场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、多晶X射线衍射仪、单晶衍射仪、热分析系统、激光共焦拉曼光谱、多功能材料物理特性测量系统等40余台的各类大型分析仪器和试验装置。主要分析测试业务范围包括：无机物和有机物成份与结构分析、表面分析、微区形貌及成份分析、热分析和物性测定分析以及未知物质和复杂体系的分离、鉴定等分析测试服务。

测试中心特别在稀土元素的检测方面，做了大量的工作。能够从开采、提取生产到冶炼，以及后面的稀土新材料，提供全面的检测服务。可以测定微量到超高纯6N的稀土元素产品的成分检测和稀土新材料的表面结构、微区分析和磁性能等的检测。特别是超高纯稀土元素的检测，是中心在稀土检测领域首次完成不需分离，直接测定。为稀土光学玻璃、荧光粉等新材料的开发研究，提供了支持。

1.3 任务落实会

2019年1月23日至24日在浙江省宁波市会议落实了2018年下达的《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第4部分：钕中稀土杂质含量的测定》（GB/T 18115.4）稀土国家标准修订计划的任务，由广东珠江稀土有限公司起草方法1电感耦合等离子体原子发射光谱法、包头稀土研究院起草方法2电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）和江西理工大学负责研究起草方法3电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS）。鉴于ICP-MS的新发展，以及新的检测仪器电感耦合等离子串联体质谱法—ICP-MS-MS的强大分析功能，为了丰富标准内容，为标准使用者提供更多的选择，任务落实会上决定由江西理工大学负责研究起草方法3，电感耦合等离子串联体质谱法直接检测钕中稀土杂质含量。

接到任务后，江西理工大学分析测试中心召开专场会议，布置项目的相关工作。决定由吴伟明老师负责该项工作，刘和连和黄智敏老师为课题组主要成员，其他老师密切配合，大家积极认真完成该项任务。

课题组仔细全面的检索查阅了最近的国内外相关高纯稀土检测文献，认真总结了前期做高纯稀土检测的工作经验，特别是2019年提交建立的高纯铈分析检测的经验，查阅了大量的文献，并积极联系、采购实验材料，为该方法的编制做了必要的准备工作。

1.4 标准工作安排

2019年2月15日，完成计划任务书递交。

2019年2月－2019年9月

对本研究进行调研，开展本研究准备工作，购买高纯稀土原材料（需要考察各个厂家产品质量）及化学试剂，进行必要的实验辅助设备的改造。在原有的基础上开展进一步的实验研究工作

2019年10月－2020年5月

在寻找合适的样品和提纯获得高纯氧化钕标准物。同时开展更深入的实验研究工作，获得检测参数。并进行系统研究总结, 综合分析已有数据,建立钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定的新标准方法。

2020年6月－

与赣州湛海工贸有限公司共同努力，获得满意实验样品zhgm4N。由于各个稀土厂进行分离提纯的时候，有其工艺参数和产品特点，各个厂产品的稀土元素分布相差很大。而高纯氧化钕的提纯，遇到很大困难，到5月底，也只获得5N6的高纯氧化钕。鉴于该项工作一下难有突破，决定应用上次铈标准建立的经验，决定往高纯钕加入混合标准稀土溶液来制作实验样品。同时将新的分析方法和样品发相关单位试用和验证和交流完善。

具体工作，见研究报告。

# 2编制原则与主要内容

2.1 根据目前金属钕及其化合物的生产、应用、贸易要求和方法特点确定测定范围。

2.2 根据任务落实会议纪要，确定方法检测的各要素。

2.3 根据方法对不同稀土元素测定的灵敏度、信号稳定性素和各单位对统一样品的测得测得结果及反馈意见，最终确定方法的允许差。

# 3 标准主要技术内容

由于本项目为《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第4部分 钕中稀土杂质含量的测定》 的修订任务。稀土元素之间的光谱和质谱干扰严重，受测试技术设备所限，现有分析方法在当时只有通过专用色谱柱分离来完成检测，没有能够无需分离直接准确的检测高纯稀土铈金属及其氧化物中稀土杂质的分析方法。本标准的修改，就是保留和改进原来的技术，并将ICP-MS-MS这项新技术应用于稀土分析检测，建立方法3,并总结十来年该标准使用的经验，改进分析技术，完善并建立新的标准检测方法,解决高纯钕稀土中痕量稀土杂质元素的分析这个难题。

方法3通过实验条件考察高纯单一稀土元素对待测元素的影响，选择好仪器的双级Q1、Q2的质量数，碰撞反应室气体，得出测定的优化参数，建立无需分离直接测定的方法。通过一系列的条件摸索、方法验证和测试结果总结，建立了单一高纯稀土钕中其它稀土元素不需分离直接测定的方法。

3.1 实验部分

3.1.1 测定范围

稀土元素测定范围为0.00002%-0.020%。

3.1.2 方法原理

由于该方法中钕基体对铽、镝和钬的测定存在质谱干扰，难以消除。应用串联质谱ICP-MS-MS的高选择性和分辨率，选择好仪器的双级Q1、Q2的质量数和碰撞反应室气体，得出测定的优化参数，消除基体钕对稀土元素的测定影响，建立无需分离直接准确测定的方法。

3.1.3试剂和材料

3.1.4仪器

3.1.5试样

3.1.6分析步骤

3.1.7分析结果的计算与表述

3.2条件实验的选择

3.2.1测定酸度条件实验

3.2.2 加标回收率

3.2.3检出限及方法测定下限

3.2.4方法精密度

3.3结论

# 4 意见汇总

验证结果表明，各验证单位结论与研究报告基本一致，修改意见及采纳情况见下表。

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 4.2 | 少了Re标准溶液的配置过程 | 国家钨与稀土质检中心 | 已改 |  |
| 2 | 4.4.1 | 将氧化物试样在烘箱内于105 ℃烘1 h ，改为将氧化物试样置于烘箱内105 ℃烘1 h | 采纳 |  |
| 3 | 4.5.1 | 表15 称样量 改为 表15 | 不采纳 | 这是去年上报的最新格式 |
| 4 | 4.5.6.1 | 测量元素同位素质量数、测定模式和内标元素选择 改为“推荐的测量条件” | 不采纳 | 条件很多，如流量等 |
| 5 | 4.5.6.2 | 以1mL含铯50.0ng和铊50.0ng的混合内标溶液做内标进行测定 改为 或在线加入1mL含铯50.0ng、铊50.0ng及含铼50.0ng的混合内标溶液 | 部份采纳 | 删了，会议上再讨论，在线加入是否写入问题。 |
| 6 | 4.6 | 公式符号完善 | 采纳 |  |
| 7 | 标准全文 | 格式按要求调整 | 采纳 |  |
| 1 | 4.1 | 改成研究报告中的内容 | 厦门稀土材料研究所 | 采纳 |  |
| 2 | 4.5.6.1 | 是否Dy和Ho有必要增加氨原位模式 | 实验  采纳 | 会议讨论 |
| 3 | 4.5.6.2 | 内标只写了铯和铊，还需要增加铼 | 已改 |  |
| 1 | 4.1 | “氧气质量转移模式模式”重复 | 中国工程物理研究院化工材料研究所 | 采纳 |  |
| 2 | 4.2 | “试剂”是否需要增加一项，注明原始硝酸的浓度和规格？ | 不采纳 | 已经是 |
| 3 | 4.5.4 | “煮沸2min~3min”，建议使用中文“2~3分钟” | 不采纳 | 这是去年上报的最新格式 |
| 4 | 4.5.5 | 表16中标准溶液浓度跨度是否偏大，1.0与10.0之间是否有必要增加部分梯度？ | 不采纳 | 线性范围宽，不需要 |
| 5 | 4.5.6.1 | 表17中，第一行Q1、Q2与最后一行注中Q1、Q2上下标应保持一致 | 采纳 |  |
| 6 | 5 | “当过程失控制时”，表述有误，应为“失去控制”或“失控” | 采纳 |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：个；

（4）没有回函的单位数 个。

# 5标准水平分析

标准为国内外首次制定，该检测方法具有结果可靠、操作简单、方法容易掌握等特点。处于国际先进水平，对国内生产企业及相关行业的技术进步将产生积极的推动作用。

# 6与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与相关法律、法规无冲突，符合相关规定，参照国家现行检测标准，同时又确定能涵盖其特性及共性的检测方法。

# 7 标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准制定过程中，没有检索到专利和知识产权问题。

**8 重大分歧意见的处理经过和依据**

暂无重大分歧意见。

**9 标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

本标准是根据我国实际生产使用情况修订的，其整体内容达到国际先进水平，建议作为推荐性行业标准来制定。

**10贯彻标准的要求和措施建议**

10.1组织措施

本标准是针对氧化钕的相关产品标准而制定的，与生产及应用息息相关，应引起有关部门及相关企业的高度重视。标准颁布实施后，需要国家有关部门组织大力宣传和贯彻，主办各种形式的培训班，使相关企业及相关贸易单位能够积极主动地解读标准内容，充分认识和理解制订的标准条款，进而加以应用。

10.2技术措施

本方法的研究是根据金属钕、氧化钕的成分特点以及不同应用领域的要求，查阅大量相关资料，设计出一套适合稀土元素铈的检测方法。电感耦合等离子串联体质谱法—ICP-MS-MS方法3是针对高纯金属钕及其化合物中稀土杂质的检测问题，应用本方法的试验方案。相关企业参照使用本方法时，应对稀土产品的特性有充分的了解，应认真解读方法标准，选择最适宜的检测方案。

**11产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果**

关于稀土氧化物、尤其是高纯稀土产品的分析方法科学、系统的研究较少，现行标准存在诸多弊端，难以适应市场的需求，不利于稀土市场的发展。修订现有方法并适当增加新的技术手段，可丰富标准内容，为使用者提供更多选择，将为稀土行业生产、科研及贸易发展等各方面提供技术支持，该分析标准的修订，将对金属铈及其化合物产品，尤其是高纯稀土的市场行为提供产品质量参照，同时对国内外该类产品的质量提供一个可靠的标准参照。项目的研究具有一定的经济和广泛的社会效益。