稀土行业标准《稀土氧化物中杂质元素化学分析方法

辉光放电质谱法》（送审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕263号），稀土行业标准《稀土氧化物中杂质元素化学分析方法 辉光放电质谱法》的任务下达，由包头稀土研究院牵头，国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司联合起草，项目计划编号为2020-1617T-XB，周期为18个月。

（二）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1、主要参加单位情况

本方法拟采用GD-MS法测定氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇和氧化钪共16类稀土氧化物中Na、Mg 、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca 、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Cd、Sn、Sb、Te、Ba、Hg、Pb、Bi、Th、U等杂质元素。包头稀土研究院、国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、北矿检测技术有限公司、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所7家单位共同组成标准编制组。编制组的共同努力下，2020-1617T-XB《稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法 辉光放电质谱法》必将顺利、高质量地完成。

**包头稀土研究院**是本项目牵头单位，负责氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽8类稀土氧化物方法的研究和氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇和氧化钪8类稀土氧化物方法的验证工作，同时负责提供标准研究过程中的统一样品。包头稀土研究院是以稀土冶金、环境保护、新型稀土功能材料及在高新技术领域的应用、稀土提升传统产业的技术水平、稀土分析检测、稀土情报信息为研究重点的多专业、多学科的综合性研发机构。拥有雄厚的分析检测技术力量和先进的检测设备，具有中国合格评定国家认可委员会实验室认可（CNAS）和内蒙古市场监督管理局实验室认定（CMA）资质，多年来承担多项国家、行业稀土分析方法标准的起草及国家稀土标准样品的研制工作，积累了丰富的检测经验。在标准制定过程中，负责提出标准的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

**国合通用测试评价认证股份公司**是本项目的共同起草单位，负责氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇和氧化钪8类稀土氧化物方法的研究和氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽8类稀土氧化物方法的验证工作。国合通用测试评价认证股份公司是中国权威的第三方检验认证服务机构，是“国家新材料测试评价平台主中心”的建设单位，承担多项国家重点研发计划和国家重大科学仪器设备开发专项等科研任务，是我国稀土和有色金属分析测试行业的龙头单位。起草发布稀土分析方法国家标准40余项项、行业标准30余项，并获相关省部级一等奖1项，二等奖20余项。在本标准项目工作中，该公司与包头稀土院共同组织推进了项目的研究起草工作，并具体承担了从镝到钪共8种稀土氧化物的条件实验研究，汇总统计精密度数据，起草预审稿等工作。

**国标（北京）检验认证有限公司**是本项目的共同起草单位，负责氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇和氧化钪8类稀土氧化物方法的研究和氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽8类稀土氧化物方法的验证工作。国标（北京）检验认证有限公司是国资委下属央企有研科技集团有限公司二级单位国合通用测试评价认证股份公司子公司，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心与国家有色金属质量监督检验中心，是我国有色金属及电子材料领域的权威检测机构，同时也是我国有色金属行业分析测试标准的主要起草单位之一。国标检验拥有雄厚的技术力量，专业的人才队伍，先进齐全的仪器装备，以及依据国际标准制定的质量管理体系。公司致力于为广大客户提供全面、优质高效的检测服务。在标准起草期间，在标准制定过程中，同项目牵头单位提出标准的试验方案、试验报告，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作

**湖南稀土金属材料研究院有限责任公司**是该标准方法的验证单位。湖南稀土金属材料研究院有限责任公司创建于1958年，一直从事稀土科研和军用稀土新材料研制工作，是我国最早从事稀土材料应用研究开发的科研单位，同时也是有色军工稀土新材料研制开发的定点单位，现有在职职工260人，其中：教授级高级工程师7人、高级工程师48人、工程师等技术骨干77人、享受政府津贴的专家7人，技术力量雄厚，在氧化钪与金属钪、铝钪中间合金，高纯中重稀土氧化物、稀土超细微粉、高纯稀土金属和合金型材(棒、片、粉、粒、丝、管、箔)、稀土储氢材料、六硼化镧阴极材料、稀土激光晶体材料、稀土磁致伸缩材料等方面研究处于国内领先水平。作为长期从事稀土材料开发应用单位，先后主持及参与了《六硼化镧化学分析方法》、《金属钪》、《氧化钪》、《六硼化镧》、《金属钇》、《铝钪中间合金》、《钕镁合金》、《氧化镨》、《钕镁合金化学分析方法》、《钇铝合金》、《独居石精矿》、《金属钇》、《镧铜合金》《稀土产品包装标志运输和贮存》等31项稀土标准的修制订工作。

**国家钨与稀土产品质量监督检验中心**是该标准方法的验证单位。国家钨与稀土产品质量检验检测中心于2007年6月经国家质检总局批准筹建，2008年建成，2009年投入运行，2010年10月正式通过国家质检总局和国家认监委验收，是全国唯一的钨与稀土产品质量监督国家级法定技术机构，直属于江西省市场监督管理局，是独立公正的第三方检测机构。中心现有员工76人，其中博士1人，在读博士3人，硕士16人，设备原值达到7000万，包括GD-MS、ICP-MS/MS、XRD、SEM、XRF、TG-QMS、GC-MS、ICP-OES、激光粒度仪等一批具有国际先进的大型仪器设备。中心主要职能是开展钨与稀土等有色金属矿产品检验、地质实验测试、环境监测与检验、检测技术培训和有色金属领域内科学技术研究、开发与推广以及标准研究与制定等工作。目前，中心通过CNAS认证的检测能力有4大类、50种类别、452个参数，通过省级CMA认证的检测能力有7大类、79种类别、956个参数，产品检测范围从钨、稀土等几十种有色金属原矿及前端初级产品，一直延伸至产业链的后端下游产品。中心参与了我国首批1个稀土国际标准的标准制定，以及2个稀土国家标准外文版翻译校核工作；主导制定稀土有色行业等国家标准6项、行业标准5项、省地方标准7项；参与制定国家和行业标准32项。

**北矿检测技术有限公司**是该标准方法的验证单位，成立于2016年10月31日，其前身北京矿冶研究总院测试研究所源于1956年建立的北京矿冶研究总院分析研究室，同时为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。一直主导矿石及精矿、重有色金属、选矿药剂等国家和行业标准的制修订，并参与ISO/TC26、ISO/TC155及ISO/TC183 技术委员会的工作，现已发布各种标准300余项。业务涵盖矿石及矿产品分析、冶炼产品分析、环境样品分析、再生资源分析、先进材料成分及性能测试、选冶药剂分析、资源评价与物理检测、测试技术研发及标准化、测试技术推广等领域。

**中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所**是该标准方法的验证单位，位于厦门集美区，占地面积97亩，总建设规模约11万平方米，与海西材料所、海西制造所、海西动力所、海峡两岸科技合作交流中心以及福建物质结构研究所（保留）共同组成海西研究院，稀土材料研究所是隶属于中国科学院海西研究院的独立法人机构。厦门稀土材料研究所立足于福建省稀土资源优势和厦门现有稀土企（产）业基础，以稀土功能材料开发应用为导向，着重稀土科学的基础理论和技术研究，前瞻布局稀土科技研发，有效聚集稀土科研力量，打造国家级稀土材料研发基地、稀土材料应用技术研发与产业化示范基地，引领和带动全国稀土产业的健康快速发展。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 李建亭 | 负责本标准的论证和案编写，与共同起草单位一起组织研究工作，负责从氧化镧到氧化铽的8种稀土氧化物前期研究工作。 |
| 张秀艳、贾晓琪 | 研究工作负责从氧化镧到氧化铽的8种稀土氧化物的研究测试和数据统计汇总工作，同时负责氧化镝到氧化钪的8种稀土氧化物的测试工作。负责从氧化镧到氧化铽的8种稀土氧化物的标准样品和控制样品定值，统一样品准备。与共同起草单位一起完成研究报告、编制说明。 |
| 刘鹏宇、刘红 | 与包院共同组织本标准的起草工作，负责从氧化镝到氧化钪的8种稀土氧化物的研究工作，并编制相应部分的研究报告，起草了预审稿。 |
| 胡芳菲、刘丽媛 | 采用其它方法为8种控制样品定值。 |
| 刘荣丽、王贵超 | 验证人员，对方法及条件试验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 冯先进 | 验证人员，对方法进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 宋立军 | 验证人员，对方法进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 徐娜、蒋威 | 验证人员，对方法进行了验证，并完成精密度数据。 |

（三）研制背景

1、项目的必要性简述

近几年，国内外高纯稀土氧化物的需求量和贸易量在不断增加，随之带来的高纯稀土氧化物的测试业务需求量也急剧增加。目前，高纯稀土氧化物的测定方法主要有：GB/T 18115稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法系列（方法2）和GB/T 12690稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法系列标准。这些标准主要使用了电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、原子吸收光谱法（AAS）以及分光光度法等方法。这些方法对于部分非稀土杂质测定下限无法满足高纯稀土氧化物的指标要求，而且多数需要采用化学法将样品溶解，极易引入新的杂质，污染样品，另外测定一份样品的全部指标，其过程非常繁琐。

辉光放电质谱法（GD-MS）无需化学法溶解样品、可多元素同时测定，利用惰性气体（一般是氩气）在上千伏特电压下电离产生的离子撞击样品表面使之发生溅射，溅射产生的样品原子扩散至等离子体中进一步离子化，进而被质谱分析器收集检测。辉光放电属于低压放电，放电产生的大量电子和亚稳态惰性气体原子与样品原子频繁碰撞，使样品得到极大的溅射和电离。同时，由于GD源中样品的原子化和离子化分别在靠近样品表面的阴极暗区和靠近阳极的负辉区两个不同的区域内进行，也使基体效应大为降低。GD源对不同元素的响应差异较小（一般在10倍以内），并具备很宽的线性动态范围（约10个数量级），因此，即使在没有标样的情况下，也能给出较准确的多元素含量的结果，十分有利于超纯样品的杂质元素含量测定。现已有《GB/T 23275-2009钌粉化学分析方法　铅、铁、镍、铝、铜、银、金、铂、铱、钯、铑、硅量的测定　辉光放电质谱法》、《GB/T 32651-2016采用高质量分辨率辉光放电质谱法测量太阳能级硅中痕量元素的测试方法》等系列标准近23套。辉光放电质谱法用于非导体材料中杂质元素的测定未见相关标准。结合现实需求，本单位拟申请研究建立一套辉光放电质谱法测定稀土氧化物中杂质元素的标准分析方法。本标准无需使用多种测试方法，可多元素同时检测，无需多台设备，可避免大量化学试剂的使用，可节约人工投入。

2、项目的可行性简述

当前，国内外高纯稀土氧化物的需求量和贸易量在不断增加，随之带来的高纯稀土氧化物的测试业务需求量也急剧增加。国内稀土氧化物中杂质元素的测定方法主要采用：GB/T 18115稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法系列和GB/T 12690稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法系列标准。这些标准主要使用了电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、原子吸收光谱法（AAS）以及分光光度法等方法。这些方法在近些年的使用过程中逐渐显现出了一定不足之处，一是这些方法对于部分非稀土杂质测定下限无法满足高纯稀土氧化物的指标要求。二是这些方法中多数需要采用湿法消解将样品打开，消解过程极易造成待测元素的丢失或引入新的污染。三是测定一份样品的全部指标需要投入多种仪器、多个人员，采用多种方法来完成。另外，稀土行业发展规划（2016-2020年）明确提出了：高纯稀土材料绿色制备工艺技术，包括新型稀土高效提取分离新方法及关键技术、稀土制备过程物料闭路循环利用技术；超高纯稀土材料制备方法及关键技术。这对高纯稀土氧化物的准确分析也提出了更高的要求。本标准的建立不仅可以弥补以上不足，而且也能满足稀土行业发展规划的要求。

（四）主要工作过程

1、预研阶段

2018年1-6月，针对稀土氧化物中杂质元素的测定在实际应用中出现的问题，包头稀土研究院、对现有稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法标准进行梳理整理和文献查阅，并对稀土氧化物的应用情况进行了专门的调研，包括稀土氧化物的种类、主要用途及市场情况、制备工艺、产品标准指标变化情况及对上下游应用产品的影响和稀土含量的差异等内容，形成了稀土氧化物化学分析方法调研报告。2018年8月，在稀标委年会上，关于稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法整合、检测元素及方法确定进行了讨论，与会专家提出了氧化物中杂质元素的测定需求。有关稀土氧化物中杂质元素的测定，包头稀土研究院与生产单位专家、检测专家以及应用专家进行了专门的调研。2018年12月，包头稀土研究院就稀标委及相关专家提出的意见进行讨论，形成了稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法的调研报告，确定了稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法标准中测定元素及分试验方案，提交立项申请。

2、立项阶段

2018年12月，包头稀土研究院在稀标委年会上，提出了稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法立项报告并进行了答辩，与会专家就稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法整合、检测元素及方法确定进行了讨论；2021年4月27日，根据《工业和信息化部办公厅关于印发2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕263号），稀土行业标准《稀土氧化物中杂质元素化学分析方法 辉光放电质谱法》的下达，由包头稀土研究院和国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司联合起草，项目计划编号为2020-1617T-XB，周期为18个月。

3、起草阶段

3.1 简要过程

2021年4月全国稀土标准化技术委员会分别在湖南省长沙市召开了第一次全国稀土标准工作会议。2021年7月会议下达了《稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法 辉光放电质谱法》标准的《落实任务书》。会议确定该标准由包头稀土研究院、国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司共同牵头起草，湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、北矿检测技术有限公司、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所和国家钨与稀土产品质量监督检测中心六家单位共同编制。会议确定了项目的时间进度安排。

包头稀土研究院、国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司接受任务后，立即成立2020-1617T-XB稀土氧化物中杂质元素化学分析方法 辉光放电质谱法》研发小组，认真总结了前期的工作经验，针对高纯稀土氧化物中杂质元素的选择及其同位素的确定查阅了大量的文献，利用现有条件试验摸索，形成试验方法。

2022年1月31日，包头稀土研究院完成对各参与起草单位筹集的公共样品的精密度试验，完成实验数据进行整理，编写了2020-1617T-XB《稀土氧化物中杂质元素化学分析方法 辉光放电质谱法》方法研究报告，并将样品和方法研究报告邮寄给验证单位进行数据的验证工作。

2022年4月20日，验证单位完成验证实验，并将验证报告返回至起草单位。

2022年5月24日全国稀土标准化技术委员会召开网络会议，对《稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法 辉光放电质谱法》标准第一阶段的研究报告进行了评审，建议主要是1、明确仪器类型和性能要求；2、补充确定方法测定下限的试验，确定测定范围；3、确定定量分析的准确性试验。

2022年6月起草单位按照第一次专家评审后，进行补充试验讨论会，会议确定了补充试验方案并进行了任务分工。

2022年7月20日项目编制组召开补充试验讨论会，进一步明确确定了补充试验方案任务分工。

2022年8月25日，牵头单位开始对补充试验阶段数据进行分析和汇总。

3.2 参加单位的意见

除文字上的修改，在验证过程中各验证单位提出意见如下：

1、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所建议对于高速流设备样片直径增加到8mm。采纳。

2、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所建议氧化钕基体增加170Er，氧化钆基体增加177Hf，氧化镝基体增肌155Gd，氧化钇基体增加91Zr，氧化钪基体增加91Zr和87Rb。采纳。

3、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司建议稀土氧化物950℃灼烧后再测。未采纳，因为Cl、As等元素灼烧后会有损失，暂未采纳，广泛征集意见后确定。

4、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司建议增加预溅射标准和时间等要求。未采纳，在标准文本9.4.1.4中表5已规定。

5、根据湖南稀土金属材料研究院有限责任公司建议将3.1中“farady”改为“法拉第杯”；9.4.1.4中“STDRSF”改成“仪器软件自带的相对灵敏度因子（RSF）”。采纳。

6、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心建议增加S、Au、Ta。部分采纳，对于离子源部分不涉及Ta材料的仪器，可以加上Au、Ta；之前未加S是因为目前没有S很低的纯基体做测定下限试验，现在用纯In片来替代。

7、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心建议在附录A增加高速流仪器的气流量和放电电流参数。采纳，分别给出低速流和高速流的参数。

4、征求意见阶段

2022年编制组通过发函金川集团股份股份有限公司等单位专家就《稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法 辉光放电质谱法》的试验报告、编制说明和征求意见稿征询意见。专家反馈意见及处理情况如下：

1. 编制说明中3.1中“2022年1月31日，包头稀土研究院完成对各参与起草单位筹集的公共样品的精密度、加标回收等试验”，研究报告中没有加标回收实验内容，建议修改。采纳，已修改。
2. 试验报告中的精密度试验数据的离群值筛查情况，建议在报告或编制说明中明确哪种样品的什么元素中的哪个数据（或哪组数据）是离群值，删除离群值后的平均值是多少。采纳，已修改。
3. 定量分析方法中，待测元素含量在ICP-MS、ICP-OES、分光光度法等方法的测定范围内时，建议能补充对照试验，考察定量分析的准确度。采纳，已补充。
4. 关于征求意见稿的反馈意见及处理情况详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。

编制组于2022年10月通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开、会议等形式对《稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法 辉光放电质谱法》（征求意见稿）征询意见。通过邮件等方式向18家相关单位发送《稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法 辉光放电质谱法》（征求意见稿），收到回函的单位数8家，回函并有建议或意见的单位数4家，详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据征求到的专家意见对《征求意见稿》进行修改完善，于2022年10月形成了《稀土氧化物中杂质元素的化学分析方法 辉光放电质谱法》（送审稿）。

5、审查阶段

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

1、编制原则

（一）规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分:标准化文件的结构和起草规则》的要求进行编写的；

二）先进性：本标准采用辉光放电质谱法测定16类单一稀土氧化物中痕量杂质元素，体现了检测技术的进步，适应稀土产业的发展，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

（三）适用性：本标准以满足我国高纯稀土氧化物产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

2、主要技术内容

2.1测定方法

稀土氧化物样品经第二阴极法制成样片，作为阴极在辉光离子源中进行辉光放电。其表面原子被等离子体中带电粒子轰击发生溅射，溅射产生的原子被离子化后，离子束通过电场加速进入磁质谱仪进行测定。在每一待测元素的同位素质量处，以预设的扫描点数和积分时间对应谱峰积分，所得面积为谱峰强度。无标准样品时，计算机根据仪器软件自带的“标准相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数，得到半定量分析结果；可获得标准样品时，须在与被测试样相同的分析条件下对标准样品进行独立测定以校正相对灵敏度因子，应用校正后的相对灵敏度因子计算各元素的质量分数，得到定量分析结果。

2.2适用范围

本标准规定了氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇、氧化钪16个单一稀土氧化物中锂、铍、硼、钠、镁、铝、硅、磷、硫、氯、钾、钙、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、砷、硒、溴、铷、锶、钇、锆、铌、钼、钌、铑、钯、镉、锡、锑、碲、碘、铯、钡、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、铪、钽、钨、铼、锇、铱、铂、金、汞、铊、铅、铋、钍、铀 73个元素的测定方法。氧化铈中Gd、Tb；氧化镨中Tb；氧化钕中Tb、Dy、Ho；氧化钐中Dy、Ho、Er、Tm；氧化铕中Tm；氧化钆中Yb、Lu；氧化镝中Hf；氧化铽中Lu；氧化铒中W、Re；氧化铥中Re；氧化镱中Os、Ir；氧化镥中Ir纯在干扰，不适用于本方法。

三、试验验证的分析及预期的经济效果

1、主要试验和验证情况分析

（一） 测定范围

本标准规定了氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇和氧化钪中71种杂质元素含量的测定方法。本文件适用于氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇和氧化钪中71种杂质元素含量的测定，测定范围见表2。本标准不适用于表3所列稀土氧化物中杂质元素的测定。

**表2 测定范围**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **测定范围**  **/μg/g** | **元素** | **测定范围**  **/μg/g** | **元素** | **测定范围**  **/μg/g** | **元素** | **测定范围**  **/μg/g** |
| Li | 0.050~10 | Fe | 0.50~50 | Pd | 0.050~10 | Ho | 0.050~20 |
| Be | 0.050~10 | Co | 0.050~10 | Ag | 0.050~10 | Er | 0.050~20 |
| B | 0.10~10 | Ni | 0.050~10 | Cd | 0.050~10 | Tm | 0.050~20 |
| F | 0.50~10 | Cu | 0.050~10 | Sn | 0.10~10 | Yb | 0.050~20 |
| Na | 0.50~50 | Zn | 0.10~20 | Sb | 0.050~10 | Lu | 0.050~20 |
| Mg | 0.050~10 | Ga | 0.10~10 | I | 0.50~10 | Hf | 0.050~10 |
| Al | 0.10~50 | Ge | 0.10~10 | Te | 0.10~10 | W | 0.050~10 |
| Si | 1.0~50 | As | 0.10~10 | Cs | 0.10~10 | Re | 0.050~10 |
| P | 0.50~50 | Br | 0.10~10 | Ba | 0.10~10 | Os | 0.050~10 |
| S | 0.050~ | Se | 0.10~10 | La | 0.050~20 | Ir | 0.050~10 |
| K | 1.0~50 | Rb | 0.050~10 | Ce | 0.050~20 | Pt | 0.050~10 |
| Cl | 0.10~150 | Sr | 0.050~10 | Pr | 0.050~20 | Hg | 0.050~10 |
| Ca | 0.050~50 | Y | 0.050~20 | Nd | 0.050~20 | Tl | 0.050~10 |
| Sc | 0.050~10 | Zr | 0.050~10 | Sm | 0.050~20 | Pb | 0.050~10 |
| Ti | 0.050~10 | Nb | 0.050~10 | Eu | 0.050~20 | Bi | 0.050~10 |
| V | 0.050~10 | Mo | 0.050~10 | Gd | 0.050~20 | Th | 0.050~10 |
| Cr | 0.050~10 | Ru | 0.050~10 | Tb | 0.050~20 | U | 0.050~10 |
| Mn | 0.050~10 | Rh | 0.050~10 | Dy | 0.050~20 | / | / |

表3 不适用的稀土氧化物中的元素

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **基体** | **元素** | **基体** | **元素** | **基体** | **元素** |
| 氧化铈 | Gd、Tb | 氧化铕 | Tm | 氧化铒 | W、Re |
| 氧化镨 | Tb | 氧化钆 | Yb、Lu | 氧化铥 | Re |
| 氧化钕 | Tb、Dy、Ho | 氧化镝 | Hf | 氧化镱 | Os、Ir |
| 氧化钐 | Dy、Ho、Er、Tm | 氧化铽 | Lu | 氧化镥 | Ir |

（二）方法提要

稀土氧化物样品经第二阴极法制成样片，作为阴极在辉光离子源中进行辉光放电。其表面原子被等离子体中带电粒子轰击发生溅射，溅射产生的原子被离子化后，离子束通过电场加速进入磁质谱仪进行测定。在每一待测元素的同位素质量处，以预设的扫描点数和积分时间对应谱峰积分，所得面积为谱峰强度。无标准样品时，计算机根据仪器软件自带的“标准相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数，得到半定量分析结果；可获得标准样品时，须在与被测试样相同的分析条件下对标准样品进行独立测定以校正相对灵敏度因子，应用校正后的相对灵敏度因子计算各元素的质量分数，得到定量分析结果。。

（三）试剂及材料

钽片（固体金属，纯度大于99.99%， 2mm\*2mm\*1mm）；金属铟（固体金属，纯度大于99.9999%)；硝酸（ρ1.42 g/mL），优级纯；盐酸（ρ1.19 g/mL），优级纯；氢氟酸（ρ1.14g/mL），优级纯；无水乙醇（CH3CH2OH大于99.9%），色谱纯；去离子水（电阻率应达到18.0MΩ\*cm）；氩气（纯度不低于99.9999%）；液氮

（四）仪器及参数

高分辨辉光放电质谱仪。

**表4 仪器工作参数**

|  |  |
| --- | --- |
| 仪器参数 | 参数设置 |
| 辉光放电气体流量 | 0.15~0.35 SCCM |
| 辉光放电电压 | 900~1200 V |
| 辉光放电电流 | 2.0 mA |
| 典型分辨率 | 4000 |
| 离子计数效率 | >0.80 |

（五）同位素的选择

首先根据同位素丰度和多原子离子等干扰情况，推荐适用于多数基体的通用同位素，对于存在多原子离子、双电荷等因素干扰，不适用于通用同位素的基体，单独推荐同位素。见表5。

**表5 同位素选择**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 通用 | 不适用基体及干扰 | 元素 | 通用 | 不适用基体及干扰 | 元素 | 通用 | 不适用基体及干扰 |
| Li | 7 | -- | As | 75 | -- | Eu | 151153 | -- |
| Be | 9 | -- | Br | 79 | -- | Gd | 157 | 氧化镧139La18O，选160Gd  氧化镨、氧化钕141Pr16O，选156 Gd  氧化镝156Dy1H干扰，选155 Gd |
| B | 11 | -- | Se | 82 | -- | Tb | 159 | -- |
| F | 19 | -- | Rb | 85 | 氧化钪45Sc40Ar干扰，选87Rb | Dy | 163 | 氧化铒162Er1H干扰，选161Dy |
| Na | 23 | -- | Sr | 88 | -- | Ho | 165 |  |
| Mg | 24 | -- | Y | 89 | -- | Er | 166 | 氧化钕 150Nd16O干扰，选170Er |
| Al | 27 | -- | Zr | 90 | 氧化钇89Y1H干扰，氧化钪45Sc45Sc干扰，选91Zr | Tm | 169 | -- |
| Si | 28 | -- | Nb | 93 | -- | Yb | 174 | 氧化镝158Dy16O干扰，选171Dy |
| P | 31 | -- | Mo | 95 | -- | Lu | 175 | -- |
| S | 32 | -- | Ru | 102 | -- | Hf | 178 | 氧化铒162Er16O干扰,选177Hf；氧化钆160Gd18O，选180Hf |
| K | 39 | -- | Rh | 103 | -- | Ta | 181 | -- |
| Cl | 35 | -- | Pd | 106 | 氧化钇89Y17O干扰，选108Pd | W | 184186 | 氧化镱168Yb16O，168Yb18O干扰，选182W |
| Ca | 44 | -- | Ag | 107 | 氧化钇89Y18O干扰，选109Ag | Re | 185187 | --- |
| Sc | 45 | -- | Cd | 111 | -- | Os | 192 | 氧化镥176Lu16O干扰，选189Os |
| Ti | 48 | -- | Sn | 119 | -- | Ir | 191193 | -- |
| V | 51 | -- | Sb | 121123 | -- | Pt | 195 | -- |
| Cr | 52 | -- | I | 127 | -- | Au | 197 | -- |
| Mn | 55 | -- | Te | 128130 | -- | Hg | 202 | -- |
| Fe | 56 | -- | Cs | 133 | -- | Tl | 205 | -- |
| Co | 59 | -- | Ba | 138 | -- | Pb | 208 | -- |
| Ni | 58 | -- | La | 139 | -- | Bi | 209 | -- |
| Cu | 63 | 氧化钪47Sc18O干扰，选65Cu | Ce | 140 | -- | Th | 232 | -- |
| Zn | 6466 | -- | Pr | 141 | -- | U | 238 | -- |
| Ga | 69 | -- | Nd | 146 | 氧化钐144Sm2H，选142Nd |  |  | -- |
| Ge | 70 | 氧化铈140Ce双电荷干扰，选 73 Ge | Sm | 147 | -- |  |  | -- |

（六）试样

稀土氧化物试样要具有均匀性和代表性，并于105℃烘1h，置于干燥器中，冷却至室温后立即进行测试。

（七）样片大小试验

选取氧化钪、氧化钇、氧化镧、氧化铒作为取样量试验用样品，将样品制备到铟箔表面，摊开成不同面积薄层，进行辉光放电，当信号强度最高时为最佳取样量。由结果可知，当薄层直径为3 mm~5 mm范围内，样品面积和剩余的铟箔面积为最佳配比，获得的信号强度最高，因此试验中确定最佳样品制备条件为直径为约3 mm~5 mm的圆形薄层。

（八）RSF校准

为了保证定量分析结果的溯源性，使用经过ICP-MS法、分光光度法、ICP-OES法等方法定制的氧化铈、氧化铕、氧化铽标准样品（已通过鉴定，待报批发布）和氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钆、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇、氧化钪质控样推荐值校正仪器的RSF。没有标准样品或质控样的元素，采用仪器推荐RSF进行半定量分析。

（九）测定下限及正确度试验

分别选择可获得的高纯氧化铕和氧化钇进行方法测定下限研究。取六次数据计算其平均值、SD值以及3SD值和10SD，确定测定下限。为了保证定量分析结果的溯源性，使用经过ICP-MS法、分光光度法、ICP-OES法等方法定值的氧化铈、氧化铕、氧化铽标准样品（已通过鉴定，待报批发布）和氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钆、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇、氧化钪的质控样，校正仪器的RSF后，再进行测定统一样品。起草单位根据现行有效的GB/T 18115系列《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法》和GB/T 12690系列《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》，采用ICP-MS、ICP-OES、AAS、分光光度法等方法对各稀土氧化物统一样定量分析结果进行了方法比对试验。通过对照试验结果可见，经过标准样品或质控样品校正RSF后，在方法测定范围内，本方法的分析结果正确度良好。

（十）测定

将压有稀土氧化物样品的金属铟片至于样品池中进行辉光放电，将辉光放电离子源溅射条件调节到分析所需的条件，质谱仪对待测元素的离子信号进行分析，预溅射30min后，连续采集3次测量数据，软件通过相对灵敏度因子校正后，给出检测平均结果，含量以μg/g表示。由6家实验室对16种单一稀土氧化物中的34个元素进行协同定量分析，每个实验室在重复性条件下独立测定6次。试验数据按GBT 6379.2进行统计分析，获得方法的重复性限和再现性限。

2、预期的经济效果

本方法可以实现多元素同时测试，大大节约测试时间和成本，提高测试效率。本方法的推广使用，可减少稀土氧化物产品的贸易争端，促进稀土氧化物产品的快速市场流通。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

国内外相关标准有《使用高质量分辨率辉光放电质谱仪测量高纯度铜中痕量金属杂质的标准试验方法》、《使用高质量分辨率辉光放电质谱仪测量电子级铝铜、铝硅和铝铜硅中微量金属杂质的标准试验方法》和《采用高质量分辨率辉光放电质谱法测量太阳能级硅中痕量元素的测试方法》等近23种分析方法。

辉光放电质谱法测试非导体样品的相关文献有：《直流辉光放电质谱法测定高纯氧化镧中25种杂质元素》、《直流辉光放电质谱法测定氧化铝中的杂质元素》、《辉光放电质谱法测定镍锌铁氧体材料中的杂质元素》等。未查找到关于GD-MS应用于稀土氧化物中杂质元素检测的相关标准。

五、采用国际标准和国外先进标准的情况

该标准项目没发现有关知识产权的问题。国外无相同类型的标准。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

六、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

七、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

八、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

九、贯彻国家标准的要求及措施建议

建议稀土产品的生产和检测单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

十、其它应予说明的事项

《稀土氧化物中杂质元素化学分析方法 辉光放电质谱法》

标准编制组

2022年10月12日