

应用简讯

材料



使用 ICP-MS 半质量数模式分析 钕铁硼中的稀土杂质元素

作者

赵志飞, 张萍, 宋娟娥
安捷伦科技(中国)有限公司

摘要

本文使用安捷伦 ICP-MS 中的半质量数测量模式分析了钕铁硼样品中的稀土杂质元素, 评估了主量元素钕对主要稀土元素的干扰降低水平和分析方法的检出限以及样品分析的精密度和准确度, 建立的方法检出限低, 干扰去除效果好, 可以满足钕铁硼样品的分析。

前言

钕铁硼永磁材料因高磁能积特性，广泛应用于新能源汽车、风力发电、消费电子等高端领域，其性能优劣直接决定终端产品的质量。该材料中的 Dy 和 Tb 等重稀土元素的精准掺杂能够提升磁稳定性，而 La 和 Ce 等稀土杂质若含量超标，则会显著降低磁性能。因此，建立高效准确的钕铁硼中稀土杂质分析方法成为行业内的关键需求。

《钕铁硼合金化学分析方法》(XB/T 617)^[1] 中推荐采用 ICP-OES 和 XRF 测定稀土杂质元素。电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 分析稀土元素具有优异的检出限 (ng/L 级)，但是部分稀土元素存在氧化物/氢氧化物物质谱重叠干扰，影响对样品中稀土元素的准确定量。

本文开发出一种 ICP-MS 半质量数模式消除氧化物/氢氧化物物质谱重叠干扰的方法，改善了 ICP-MS 分析稀土元素的准确度和检出限，能够为钕铁硼材料的质量管控提供可靠的技术支撑。

实验部分

试剂和标准品

稀土元素标液 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (安捷伦，部件号 8500-6944)，Rh 和 Re 元素内标溶液 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (安捷伦，部件号 5190-8507、5190-8509)；硝酸优级纯 (默克)；盐酸优级纯 (默克)；钕铁硼样品。

仪器和设备

采用 Agilent 7900 ICP-MS 系统，MicroMist 雾化器，石英进样系统。

样品前处理

称取约 0.1 g 钕铁硼样品；加入 5 mL 由硝酸和盐酸按 1:3 体积比制得的新鲜王水；在电热板上于 150 °C 加热，使样品完全溶解，然后用超纯水定容 (50 mL)；将该溶液使用 2% 硝酸稀释 10 倍后进样至 ICP-MS 系统。除了没有称取样品之外，加入相同的试剂，加热、定容、稀释，随样品处理制备流程空白。

表 1. ICP-MS 仪器参数

参数	值
射频功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	6
氦气流速 (mL/min)	5.5
八极杆偏置电压 (V)	-18
动能歧视电压 (V)	5

结果和讨论

干扰及消除

钕铁硼主量元素中钕的同位素 (钕-142、钕-143、钕-144、钕-145、钕-146、钕-148 和钕-150) 在 ICP-MS 分析中形成氧化物 NdO 和氢氧化物 NdOH，会干扰 m/z 在 158 与 167 之间的元素的检测。具体而言， ^{159}Tb 受到 ^{143}NdO 的干扰， ^{163}Dy 受到 $^{146}\text{NdOH}$ 的干扰， ^{165}Ho 受到 $^{148}\text{NdOH}$ 的干扰， ^{167}Er 受到 $^{150}\text{NdOH}$ 的干扰。由于 ICP-MS 中氧化物的产率高于氢氧化物的产率，因此 ^{159}Tb 受干扰程度最为严重。即使采用 He 碰撞 KED 模式，仍然有部分干扰无法消除，影响 Tb、Dy、Ho 和 Er 等四种元素的准确测定。本文采用安捷伦半质量数测量模式分析 $^{79.5}\text{Tb}^+$ 、 $^{82.5}\text{Ho}^+$ 、 $^{83.5}\text{Er}^+$ 和 $^{81.5}\text{Dy}^+$ ，以避开上述氧化物和氢氧化物干扰。

在优化后的仪器条件下进行干扰评估。实验采用 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Nd 单标在 He 模式下测试 $^{159}\text{Tb}^+$ 、 $^{165}\text{Ho}^+$ 、 $^{167}\text{Er}^+$ 、 $^{163}\text{Dy}^+$ 和 $^{79.5}\text{Tb}^+$ 、 $^{81.5}\text{Dy}^+$ 、 $^{82.5}\text{Ho}^+$ 和 $^{83.5}\text{Er}^+$ 所受的干扰水平。采用半质量数测量时 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Nd 对 Dy、Ho 和 Er 的氢氧化物干扰分别从 23.16 $\mu\text{g}/\text{L}$ 降低到 2.088 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，1.89 $\mu\text{g}/\text{L}$ 降低到 0.204 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，8.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ 降低到 0.809 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，平均可以降低为 1/10；100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Nd 对 Tb 的氧化物干扰可以从 44.98 $\mu\text{g}/\text{L}$ 降低到 0.736 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，降低为 1/50 以下。并且 Nd 对 Tb、Dy、Ho 和 Er 等四种元素的干扰比例之和小于 0.004%，完全可以满足 XT/B617 中钕铁硼中稀土杂质元素的检出分析要求。

检出限

将 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 稀土元素标准储备液逐级稀释, 配制得到浓度分别为 0、0.2、1、2、10 和 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的校正曲线溶液, 绘制校正曲线。将流程空白溶液进样分析 12 次, 以实测浓度的三倍标准偏差来计算分析方法检出限。结果列于表 2 中。从表中可以看出, 所有目标稀土元素的仪器检出限均小于 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$, 且方法检出限均小于 0.035 $\mu\text{g}/\text{g}$, 表明该方法具有出色的检出限。

表 2. 分析方法检出限

	$^{74.5}\text{Sm}^+$	$^{77.5}\text{Gd}^+$	$^{79.5}\text{Tb}^+$	$^{81.5}\text{Dy}^+$	$^{82.5}\text{Ho}^+$	$^{83.5}\text{Er}^+$	^{89}Y	^{139}La	^{140}Ce	^{153}Eu	^{169}Tm	^{172}Yb	^{175}Lu
浓度 01 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	-0.001	0.000	-0.002	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.001	0.0001	0.0003	-0.0001	0.000
浓度 02 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.002	-0.001	0.000	-0.002	0.000	0.000	0.000	0.0002	0.000	0.0000	-0.0001	-0.0001	0.000
浓度 03 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	0.003	0.001	-0.002	-0.001	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.0003	0.0001	0.0003	0.000
浓度 04 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.002	-0.001	0.000	-0.002	-0.001	0.000	0.000	-0.0003	-0.001	-0.0005	0.0000	-0.0001	0.000
浓度 05 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.002	-0.001	0.000	-0.002	0.002	0.000	0.001	0.0004	0.000	0.0005	0.0000	0.0003	0.000
浓度 06 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.002	-0.001	0.000	-0.002	0.000	0.000	0.000	-0.0001	0.000	0.0003	0.0000	0.0001	0.000
浓度 07 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	-0.001	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	-0.0003	0.000	-0.0002	0.0000	-0.0001	0.000
浓度 08 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	-0.001	0.000	0.001	-0.001	0.000	0.000	-0.0003	0.000	-0.0002	0.0000	-0.0004	0.000
浓度 09 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	-0.001	-0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.0002	0.000	-0.0002	-0.0002	0.0001	0.001
浓度 10 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	0.003	-0.001	0.001	-0.001	0.000	0.000	0.0002	-0.001	-0.0002	0.0000	-0.0004	0.000
浓度 11 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	-0.001	-0.001	-0.002	0.000	0.000	0.000	-0.0003	0.000	-0.0002	0.0000	-0.0004	0.000
浓度 12 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	-0.001	-0.001	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	-0.0003	0.000	0.0003	-0.0003	0.0004	0.000
仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.004	0.004	0.002	0.007	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0005	0.001	0.001
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	0.021	0.022	0.010	0.035	0.013	0.008	0.004	0.004	0.007	0.004	0.002	0.004	0.004

样品分析结果及精密度和准确度

按照上述样品前处理方法平行处理七份钕铁硼样品溶液, 进样分析, 并根据校正曲线对目标元素进行定量。样品分析结果列于表 3 中。从表中可以看出, 七份平行样品中所有目标元素实测浓度的相对标准偏差 (RSD) 均小于 10%。另外, 将一份样品稀释 10 倍后, 向其中添加 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 目标元素, 进样分析后计算加标回收率, 且结果也列于表 3 中。从表中可以看出, 该加标样品中所有目标元素的加标回收率均处于 80%–100% 的范围内。这些结果表明该方法具有良好的精密度和准确度。

表 3. 样品分析结果

元素	浓度 01 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 02 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 03 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 04 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 05 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 06 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 07 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	RSD (%)	加标回收率 (%)
$^{74.5}\text{Sm}^+$	3.48	3.24	3.57	3.38	3.25	3.04	3.59	5.56	88.2
$^{77.5}\text{Gd}^+$	20.96	21.62	22.20	21.19	22.92	22.37	21.52	2.96	86.9
$^{79.5}\text{Tb}^+$	2.53	2.46	2.53	2.65	2.63	2.57	2.57	2.37	84.0
$^{81.5}\text{Dy}^+$	109.29	111.56	109.05	112.68	112.42	110.88	109.16	1.31	93.1
$^{82.5}\text{Ho}^+$	1.24	1.27	1.30	1.26	1.36	1.36	1.31	3.42	84.9
$^{83.5}\text{Er}^+$	1.73	1.75	1.81	1.72	2.09	1.81	1.84	6.51	80.1
^{89}Y	2.10	2.13	2.15	2.13	2.05	2.13	2.16	1.57	94.9
^{139}La	19.03	19.38	20.07	19.63	19.92	19.64	19.72	1.63	94.9
^{140}Ce	182.39	185.85	190.78	186.17	188.92	186.14	185.52	1.32	97.5
^{153}Eu	0.01	0.01	0.01	NA	0.01	NA	NA	NA	96.5
^{169}Tm	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	7.27	99.9
^{172}Yb	0.36	0.36	0.34	0.35	0.36	0.38	0.35	3.33	98.5
^{175}Lu	1.61	1.62	1.64	1.60	1.66	1.71	1.67	2.18	98.4

结论

本实验使用 Agilent 7900 ICP-MS 系统，在半质量数测量模式下运行，能够有效降低钕铁硼样品中主量元素的氧化物和氢氧化物干扰，实现对钕铁硼中稀土元素杂质含量的准确测定。所考察的所有目标元素的方法检出限均小于 0.035 $\mu\text{g/g}$ ，且实测浓度 $\text{RSD} < 10\%$ ，加标回收率在 80%–120% 的范围内，表明所开发的方法具有出色的灵敏度、精密度和准确度。该方法适用于钕铁硼样品中稀土杂质元素的定量分析。

参考文献

1. XB/T 617 钕铁硼合金化学分析方法

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE-010855

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2025
2025年11月24日, 中国出版
5994-8782ZHCN

