

赛默飞 MSX Series ICP-MS 针对稀土永磁产品中重稀土出口管控检测的解决方案

贺静芳 王艳萍

赛默飞世尔科技（中国）有限公司，痕量元素分析

关键词： 稀土，永磁铁，钕铁硼，中重稀土，基体干扰，ICP-MS，出口

摘要

本文采用 MSX 系列 ICP-MS，通过对样品前处理方法、标准溶液的配制，等离子体参数、元素质量数选择、铁元素的基体效应对测定元素所产生的信号作用的影响以及轻稀土元素对中重稀土元素产生的多原子离子质谱干扰等内容进行了研究和优化，详细的介绍了稀土永磁材料样品中钐、钐、铽、镝、镨、钆、铈等 7 种重稀土出口管制元素检测的方法研究报告。

1. 引言

稀土永磁产品是一类以稀土元素（如钕、钐、镨、钐等）为主要成分的高性能永磁材料，具有极高的磁能积、矫顽力和稳定性。稀土永磁材料的发展始于 20 世纪 60 年代，随着稀土元素的提取和加工技术突破，先后诞生了第一代（ SmCo_5 ）、第二代（ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ）和第三代（钕铁硼 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）永磁材料。其中，钕铁硼（NdFeB）是目前磁性能最强、应用最广泛的稀土永磁体。稀土永磁产品是现代高科技产业的核心功能材料，尤其在能源转型和智能化进程中不可替代，中国稀土永磁行业呈现“头部集中、梯队分明”的格局，龙头企业凭借技术、资源和政策支持主导全球市场。

商务部 海关总署 2025 年第 18 号公告

对钐、钐、铽、镝、镨、钆、铈等 7 类中重稀土相关物项实施出口管制，磁铁若含有这些元素需额外申请许可证，《中



华人民共和国出口管制法》：明确稀土及相关制品的出口需申请许可证，重点管控具有军民两用属性的物项。

豁免条件：7 种管控稀土元素总含量低于 0.1%。



本文旨在使用赛默飞 MSX 系列 ICPMS 检测稀土永磁产品中 7 类中重稀土相关物项实施出口管制的检测过程提供科学依据和技术支持。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

2.1.1 Thermo Fisher MSX ICPMS

2.1.2 电热板

2.1.3 盐酸（优级纯）

2.1.4 硝酸（优级纯）

2.1.5 各元素标准溶液（1000ug/mL）

2.1.6 超纯水（电阻率 18.2 兆欧）

2.1.7 移液器（200 微升，1000 微升 Thermo）

2.1.8 万分之一电子天平

2.2 溶液配制和样品前处理

2.2.1 标准溶液和内标溶液配制：

标准溶液：采用 1% 硝酸介质配制 0,1,5,10,20 μ g/L 的钐、钆、铽、镱、镱、铟、铪混合标准溶液。

内标溶液：采用 1% 硝酸介质配制 10 μ g/L Rh In 混合标准溶液。

2.2.2 样品前处理：

准确称取约 0.1000 克钕铁硼永磁材料样品于石英烧杯中，用少量水润湿后，加入 4ml 王水（1 体积硝酸，3 体积盐酸），在电热板上低温加热直至样品全部溶解至澄清状态，待样品冷却后转移至 100ml 容量瓶中并定容，同法制备样品空白。

2.2.3 分析方法选择：

由于钕铁硼材料中铁含量通常达到约 60%，配分的稀土含量达到 30% 以上，样品测试可能存在很强的基体效应。为监测和校正基体效应，此次实验采用内标法测试，内标元素为 Rh 和 In 元素，采用在线三通加内标的方式。

2.3 仪器参数和方法优化

2.3.1 仪器参数：

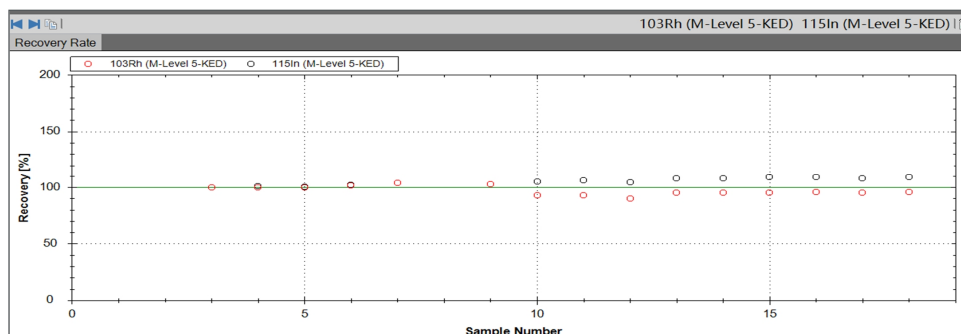
MSX ICP-MS 具备一键式仪器设置功能，设置后可自动运行个性化 TUNE 程序，并完成 Performance Report。一键仪器设置和直观分析工作流程，为操作人员简化了实验步骤并避免出错，同时自动和记录监控仪器状态，确保了操作的一致性和结果的重现性。

仪器参数	设置值
雾化器	PFA雾化器, 0.4 mL•min ⁻¹
泵速	25 rpm
雾化室	2.7 °C 的石英旋流雾化室
中心管	2.5 mm内径, 石英
样品锥	镍采样锥和镍截取锥
RF 功率	1550 W
雾化气流量	0.45L•min ⁻¹
Qcell气体流量	100% He, 4.7 mL/min, Tb,Dy7.0mL/min
CR偏转电压	-21 V
Q3 偏转电压	-18 V
驻留时间	Dwell 0.1 s, Sweeps=10
AGD设置	AGD Level5
AGD流速	0.5L•min ⁻¹

图一：仪器参数

2.3.2 基体效应:

稀土合金类样品由于 TDS 较高，标准溶液和实际样品基体存在较大差异，基体效应非常大，通常表现为内标的强烈波动（抑制和漂移），并导致进样系统维护频率增加，接口锥、炬管和中心管或雾化器堵塞，还会增加不必要的停机时间。为了克服这一限制，样品必须稀释进样或使用仪器本身直接提供的氦气对样本进行稀释。iCAP MSX 系列 ICPMS 标准配置 AGD(氦气稀释)技术，Qtegra 软件中一键即可自由选择 5 倍 -100 倍的稀释倍数。此次实验采用 KED-AGD level 5 模式，能够有效克服样品的基体效应，获得较好的内标回收率。（见图二）



图二：内标回收率趋势图

2.3.3 质谱干扰讨论:

2.3.3.1 质量数选择:

由于稀土元素的同位素较多，待测重稀土元素极易受到样品基体中轻稀土元素同量异位素干扰，以及稀土氧化物、稀土和氢碳氮等结合的多原子离子干扰（如图三：举例 Sm 元素受到的干扰）。所以在选择待测元素的质量数时应尽量避免以上干扰，尤其是同量异位素的干扰。经过实际测试样品和方法的优化后，对于 7 种待测元素的质量数选择如图四：

质量数	干扰
Sm 144	Nd 144, Nd 143Nd+1H
Sm 147	Nd146+1H
Sm 148	Nd148
Sm 149	Nd148+1H
Sm 150	Nd150
Sm 152	Gd152,140Ce+12C
Sm 154	Gd154,142Nd+12C,138Ce+16O

图三：钕铁硼材料基体元素对Sm元素的干扰情况

元素	质量数
Sm	149
Gd	155
Lu	175
Y	89
Sc	45
Dy	163
Tb	159

图四：测试元素的质量数

2.3.3.2 多原子离子干扰优化:

在进行待测元素的质量数选择时，发现无可避免的存在基体元素对待测元素的多原子离子干扰，对于丰度较小的多原子离子干扰，可以采用以氦气为碰撞 / 反应气体的动能歧视 (KED) 作为综合干扰去除方法。而 Dy Tb 元素每个质量数都受到丰度较大的

多原子离子干扰(如图五: Tb 仅有一个同位素可选择, 受到基体中 Pr 和 Nd 元素的多原子离子干扰严重), 采用高氦模式(7.0ml/min He 气)可获得较好的干扰去除效果。

元素	干扰
Tb 159	142Nd+16O+1H
	143Nd+16O
	145Nd+14N
	141Pr+18O
	146Nd+13C

图五: 钕铁硼基体元素对Tb元素的干扰情况

2.4 样品测试结果

2.4.1 标准曲线线性相关系数和检出限: (图六, LOD 是以样品空白 10 次的标准偏差的 3 倍计算, MDL 方法检出限是以 0.1 克样品定容至 100ml 计算)

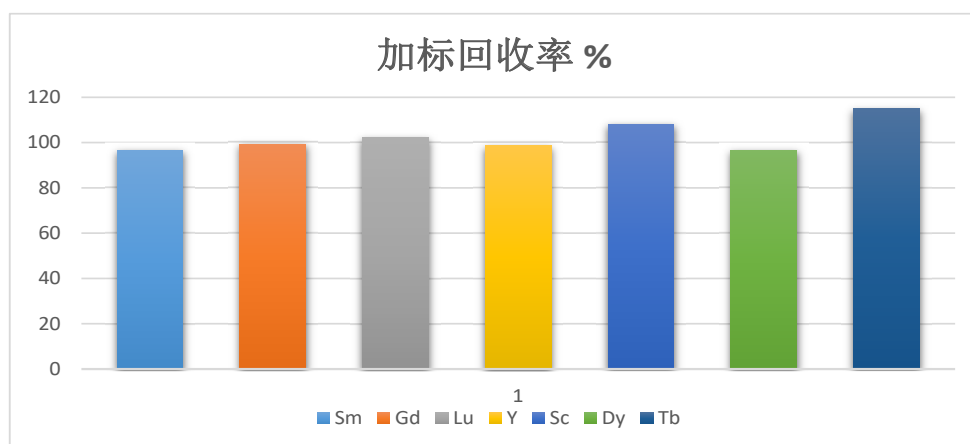
元素	R ²	LOD (µg/L)	MDL (mg/kg)	中重稀土出口管制要求 (mg/kg)
Sm	0.99997	0.001	0.001	7种元素总和<1000
Gd	0.99995	0.002	0.002	
Lu	0.99995	0.001	0.001	
Y	0.99954	0.002	0.002	
Sc	0.99952	0.021	0.021	
Dy	0.99969	0.100	0.100	
Tb	0.99994	0.100	0.100	

图六: 线性检出限

2.4.2 样品测试结果和加标回收率: (图七: 测试结果和加标浓度均已换算至固体样品)

元素/样品	样品-1 (mg/kg)	样品-2 (mg/kg)	样品-3 (mg/kg)	样品-3加标5mg/kg	加标回收率%
Sm	8.498	5.024	8.582	13.407	96.5
Gd	4,974.02	40.633	1.209	6.178	99.4
Lu	1.562	0.102	0.012	5.124	102.2
Y	0.564	0.156	0.474	5.399	98.5
Sc	3.509	6.73	1.813	7.219	108.1
Dy	5.697	4.322	7.528	12.353	96.5
Tb	4.092	3.642	3.711	9.456	114.9

图七: 样品测试结果和加标回收率



图八: 各元素加标5mg/kg 加标回收率柱状图

2.4.3 样品测试精密度数据:

样品 3 加标 5mg/kg 重复测试 6 次, 计算 6 次测定值的相对标准偏差 (图九)

元素/测试 结果	测试-1 (mg/kg)	测试-2 (mg/kg)	测试-3 (mg/kg)	测试-4 (mg/kg)	测试-5 (mg/kg)	测试-6 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD %
Sm	13.407	13.416	13.439	13.254	13.374	13.285	13.363	0.566
Gd	6.178	6.212	6.215	6.222	6.292	6.192	6.219	0.636
Lu	5.124	5.135	5.168	5.118	5.182	5.160	5.148	0.502
Y	5.399	5.454	5.400	5.350	5.524	5.415	5.424	1.096
Sc	7.219	7.234	7.058	6.963	7.242	7.178	7.149	1.589
Dy	12.353	12.512	12.38	12.409	12.499	12.647	12.467	0.874
Tb	9.456	9.469	9.481	9.482	9.423	9.468	9.463	0.231

图九: 加标样品测试六次精密度数据

3. 结论

实验结果表明, iCAP MSX ICP-MS 方法可以准确快速测定稀土永磁样品中 7 种出口管控中重稀土元素, 方法检出限远远低于管控要求, 加标回收率和精密度数据良好。iCAP MSX ICP-MS 具有独特的预置氦气稀释技术, 轻松应对稀土样品的基体效应, 内标回收率稳定可控。针对当前钐(Sm)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、镨(Lu)、钪(Sc)、钇(Y)等 7 类中重稀土元素的出口管制需求, 通过此方案建立了完整的分析方法体系, 并提供了系统的方法学验证数据。该方法显著简化了实验室标准操作规程 (SOP) 的制定流程, 确保检测数据的可靠性和重现性, 发挥其在稀土永磁材料的成分分析领域展的优势, 为稀土功能材料的研发和产品升级提供强有力的技术支撑。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com