

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.03.015

# 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定稀土钢中微量镧、铈

郭宏杰 李辉 张庸

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘 要** 采用稀王水溶解样品,选择 La 408.672 nm、Ce 456.236 nm 为分析线,建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定稀土钢中微量镧、铈的方法。结果表明,各元素校准曲线线性良好,相关系数可达 0.999 99;方法测定范围为 0.0001%~0.10%。检出限为镧 0.00002%,铈 0.00006%。按照实验方法测定标准样品中镧、铈,结果的相对标准偏差 RSD( $n=8$ )为 2.2%、1.7%,方法简单、快速、准确,适宜推广应用。

**关键词** 电感耦合等离子体发射光谱法;稀土钢;镧;铈

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)03-0075-04

## Determination of Trace Lanthanum and Cerium in Rare Earth Steel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

GUO Hongjie, LI Hui, ZHANG Yong

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang, Liaoning 110016, China)

**Abstract** The sample was dissolved in 3 ml hydrochloric acid and 1 ml nitric acid, and La 408.672 nm and Ce 456.236 nm were selected as the analytical lines. A method for the determination of trace lanthanum and cerium in rare earth steel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was established. The results show that the calibration curve of each element has good linearity, the correlation coefficient can reach 0.999 99, and the determination range is 0.0001%—0.10%. The detection limit was 0.00002% for La and 0.00006% for Ce. The relative standard deviation (RSD) ( $n=8$ ) of lanthanum and cerium in standard samples were 2.2% and 1.7% respectively. The method is simple, rapid and accurate, which is suitable for popularization and application.

**Keywords** inductively coupled plasma optical emission spectrometry; rare earth steel; La; Ce

### 前言

稀土元素是指元素周期表中ⅢB族、第四周期

原子序数 21 的钪(Sc)、第五周期原子序数 39 的钇(Y)和第六周期的从原子序数 57 的镧(La)至 71 的镥(Lu)等 17 种元素,稀土可细化钢中变质夹杂、深

收稿日期:2020-09-28 修回日期:2020-10-10

作者简介:郭宏杰,男,工程师,主要从事金属合金成分的分析方法研究。E-mail:hjguo@imr.ac.cn

引用格式:郭宏杰,李辉,张庸. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定稀土钢中微量镧、铈[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 75-78.

GUO Hongjie, LI Hui, ZHANG Yong. Determination of Trace Lanthanum and Cerium in Rare Earth Steel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 75-78.

度净化钢液、强效微合金化,因此获得“工业维生素”的称谓<sup>[1]</sup>。20 世纪 50 年代初期,世界各国开展稀土钢的研究,主要以添加镧(La)、铈(Ce)为主,但添加量必须严格控制,过量的镧、铈会将作用由正转负<sup>[2]</sup>,因此准确测定稀土钢中镧、铈含量具有重要意义。稀土元素由于性质近似,不易分离,主要采用经典化学分析方法测定稀土总量,包括重量法、分光光度法(GB/T 223.49—1994)等,操作复杂,分析周期长;而电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法具有精密度高、检出限低、分析线性范围宽以及多元素同时测定等特点,已广泛应用于冶金分析领域<sup>[3]</sup>,稀土元素的测定也经常见用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法<sup>[4]</sup>。目前,ICP-OES 测定铸铁和低合金钢中镧、铈已有相应标准(GB/T 24520—2009),但其镧、铈测定下限分别为 0.002% 和 0.005%,不能满足现有科研生产需要。本文在前人工作基础上,进行试样前处理、谱线干扰以及仪器参数优化等工作,采用 ICP-OES 法测定稀土钢中微量镧、铈。方法用于实际样品分析,并与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对比,镧、铈测定范围 0.0001%~0.10%,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

Optima 7300 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),耐氢氟酸进样系统,工作条件见表 1;ICAP-Q 型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);超纯水制备仪:Millipore 高纯水系统。

表 1 ICP-OES 工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-OES

| 参数                             | 数值    |
|--------------------------------|-------|
| 功率/W                           | 1 100 |
| 等离子体气流量/(L·min <sup>-1</sup> ) | 16    |
| 辅助气流量/(L·min <sup>-1</sup> )   | 0.20  |
| 雾化气流量/(L·min <sup>-1</sup> )   | 1.0   |
| 进样量/(mL·min <sup>-1</sup> )    | 1.5   |
| 积分时间/s                         | 5     |
| 观测方式                           | 轴向    |

### 1.2 试剂

La 标准储备溶液(1 000 μg/mL,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院),Ce 标准储备溶液(1 000 μg/mL,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院),La、Ce 标准工作溶液(100、10、1 μg/mL):由 La、Ce 标准储备溶液逐级稀释而成;合金元素溶液均用光谱纯金属配制。

实验用盐酸、硝酸、高氯酸均为 MOS 级纯试剂;实验用水为超纯水。

### 1.3 实验方法

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)样品于 50 mL 钢铁量瓶中,加入 5 mL H<sub>2</sub>O、3 mL HCl、1 mL HNO<sub>3</sub>,于 60 °C 左右加热至样品完全溶解,冷却至室温,定容,摇匀,待用。必要时冷却后加入 3 mL 高氯酸,加热,直至开始发烟,至在瓶口形成稳定的高氯酸烟回流,再继续加热至白色高氯酸烟雾消失;冷却,加入 5 mL 水,低温加热至盐类溶解,冷却至室温,定容,摇匀,待用。

### 1.4 标准溶液系列的配制

称取 0.100 0 g 高纯铁 8 份分别置于 50 mL 钢铁量瓶中,按表 2 加入 La、Ce 的标准溶液,按照实验方法进行样品处理。

表 2 标准溶液配制

Table 2 The preparation of standard solutions

| 分析元素  | 标准溶液/(μg·mL <sup>-1</sup> ) | 加入标准溶液的体积/mL |      |      |      |      |      |
|-------|-----------------------------|--------------|------|------|------|------|------|
| La Ce | 1                           | 0            | 0.10 | 0.50 | 1.00 |      |      |
| La Ce | 10                          |              |      |      | 0.50 | 1.00 |      |
| La Ce | 100                         |              |      |      |      | 0.50 | 1.00 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析线的选择

分析谱线应无谱线干扰且有足够的灵敏度及线性范围,于仪器推荐谱线中,初步选定谱线 La 408.672 nm 及 Ce 418.660、456.236 nm 作为分析线。用钢中主要元素的溶液[Fe(95 mg/50L)、Cr(1 mg/50L)、Mo(1 mg/50L)、V(1 mg/50L)、Al(1 mg/50L)、Ni(1 mg/50L)]扫描,观察共存元素对

分析元素镧、铈的谱线干扰情况。实验结果表明,基体元素 Fe 对 La 408.672 nm 有弱背景干扰,但干扰峰与待测峰能分开,基体元素 Fe 在 Ce 418.660 nm 处有强背景干扰,基体元素 Fe 在 Ce 456.236 nm 处无背景干扰;合金元素 1 mg/50L 的 Cr、Mo、V、Ni、Al 对 La、Ce 初选谱线均没有干扰;故选择 La 408.672 nm、Ce 456.236 nm 作为分析线。此外实验时需注意稀土元素之间的光谱干扰情况,结果表明 Ce 含量大于 0.05% 时,Ce 408.668 nm 会对 La 408.672 nm 产生背景干扰,此

时需要注意 La 408.672 nm 峰背景点的选取。

2.2 等离子体条件优化

等离子体条件直接影响待测元素的电离状态,继而影响测量灵敏度;由于稀土元素性质接近,等离子体条件对 La、Ce 影响一致,本文以 La(0.001 0%)为例,考察功率、等离子气流量、雾化气流量、辅助气流量等对信背比及净强度的影响,具体见图 1~4。

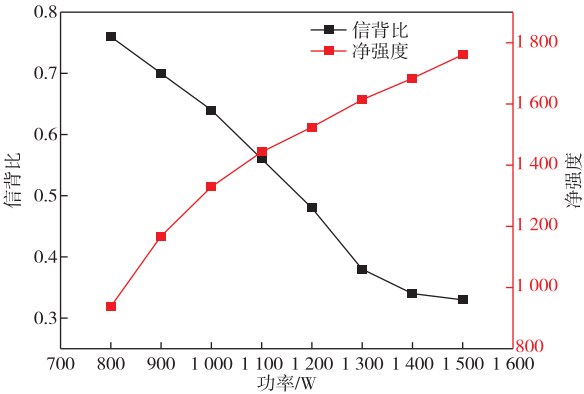


图 1 功率的影响  
Figure 1 Influence of power.

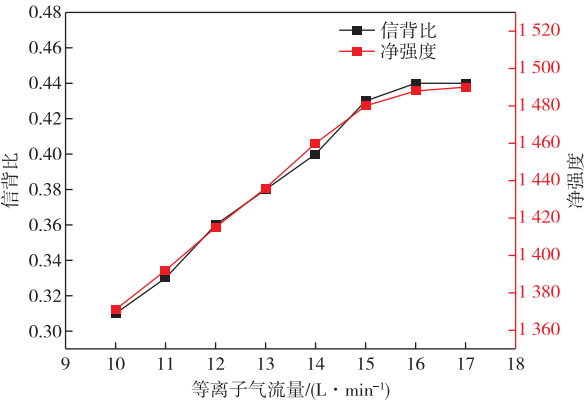


图 2 等离子气流量的影响  
Figure 2 Influence of plasma gas flow rate.

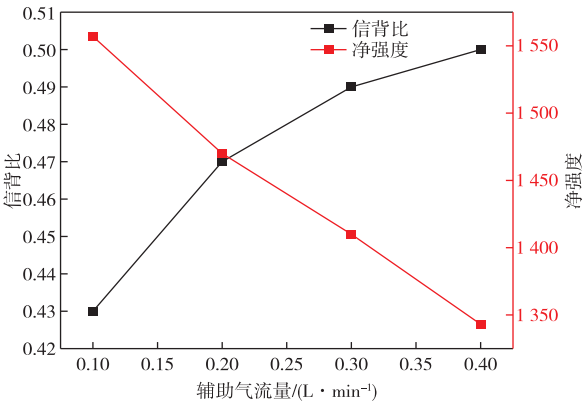


图 3 辅助气流量的影响  
Figure 3 Influence of auxiliary gas flow rate.

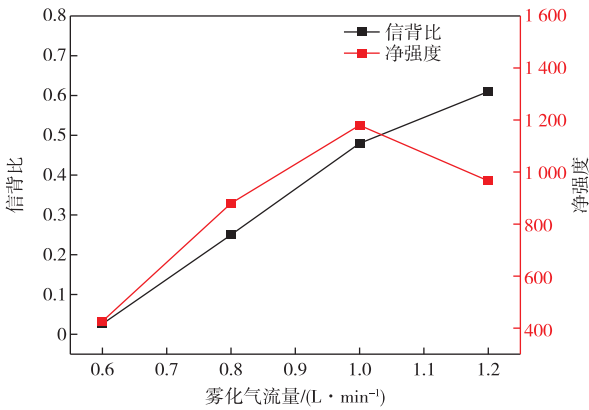


图 4 雾化气流量的影响  
Figure 4 Influence of nebulizer gas flow rate.

由图 1~4 可见,功率对信背比及净强度的影响截然相反,1 100 W 时,曲线交叉;辅助气流量趋势与此类似,交点出现于 0.20 mL/min;等离子气流量增大,信背比及净强度增加,16 L/min 时出现平台;雾化气量与此略有不同,1.0 L/min 达到最大值后,净强度突然下降;同时,实验表明,水平观测比垂直观测灵敏度更高,且在 La、Ce 含量达 0.1% 时,二者检测结果仍然一致;积分时间增加可以提高结果稳定性,特别是对于低含量测量;根据以上讨论,得出优化条件:功率 1 100 W,等离子气流量 16 L/min,雾化器流量 1.00 L/min,辅助气流量 0.20 L/min,水平观测方式,积分时间 5 s。采用优化条件测定检出限,结果见表 3,优化前后 La、Ce 检出限分别降低了 4 倍和 5 倍。

表 3 优化等离子体条件对 La、Ce 检出限的影响

Table 3 Influence of optimized plasma conditions

| on detection limits of La and Ce |          |          | /% |
|----------------------------------|----------|----------|----|
| 等离子体条件                           | La       | Ce       |    |
| 优化前                              | 0.000 08 | 0.000 3  |    |
| 优化后                              | 0.000 02 | 0.000 06 |    |

2.3 称样量

采取小称样量可以缩短溶样时间,提高分析效率,但对于样品代表性不利;采取大称样量溶样耗时较长,且溶液黏度增加,测定时对雾化器、矩管及中心管污染严重。本文通过实验,选取 0.10 g 称样量。

2.4 溶样方式

采用 ICP-OES 分析,需将样品处理成溶液而后上机测定,针对稀土钢溶样方式有王水溶样、王水+高氯酸冒烟溶样两种,表 4 比较了不同类型样品两种溶样方式的结果。

结果表明,普通低碳钢样品采用两种溶样方式结果一致,GCr15 高碳样品两种溶样方法结果亦一致;

表 4 不同类型样品采用不同溶样方法对结果的影响

Table 4 Influence of different dissolved method on the results of different sample /%

| 样品      | La      |          | Ce      |          |
|---------|---------|----------|---------|----------|
|         | 王水      | 王水+高氯酸冒烟 | 王水      | 王水+高氯酸冒烟 |
| 20CrMn  | 0.001 8 | 0.001 8  | 0.005 0 | 0.005 0  |
| GCr15   | 0.001 2 | 0.001 2  | 0.003 4 | 0.003 4  |
| Cr5MoV  | 0.001 6 | 0.001 7  | 0.004 9 | 0.005 0  |
| 316     | 0.001 9 | 0.002 0  | 0.005 6 | 0.005 8  |
| Cr30Mo2 | 0.015   | 0.020    | 0.020   | 0.030    |

随着钢中 Cr 含量的增加,王水溶样结果会较王水+高氯酸冒烟溶样结果偏低;实验结果表明 Cr>5% 的样品需要经过高氯酸冒烟处理后再进行测定。针对高 Cr 难溶样品,随着 Cr 含量增加,王水溶样会比王水+高氯酸冒烟溶样结果偏低 5%~30% 左右,因此如果钢中铬、钨、钼含量越高,溶样方式的差异引起的误差就越大,实验时应根据具体样品选择合适的溶样方法。

表 5 方法的精密度

Table 5 Precision of the method (n=8) /%

| 标准样品           | 元素 | 认定值     |          | 测定值      |          |          |          |          |          |          |         | 平均值 | RSD |
|----------------|----|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|-----|-----|
| 1 <sup>#</sup> | La | 0.001 1 | 0.001 06 | 0.001 11 | 0.001 12 | 0.001 08 | 0.001 07 | 0.001 09 | 0.001 06 | 0.001 11 | 0.001 1 | 2.2 |     |
|                | Ce | 0.001 8 | 0.001 81 | 0.001 86 | 0.001 82 | 0.001 84 | 0.001 79 | 0.001 88 | 0.001 84 | 0.001 87 | 0.001 8 | 1.7 |     |

表 6 方法的回收率

Table 6 Recovery of the method /%

| 标准样品 | 元素 | 认定值      | 加入量     | 测得量      | 回收率  |
|------|----|----------|---------|----------|------|
| 2#   | La | 0.000 18 | 0.000 5 | 0.000 68 | 100  |
|      |    |          | 0.001 0 | 0.001 20 | 102  |
|      | Ce | 0.000 35 | 0.000 5 | 0.000 88 | 106  |
|      |    |          | 0.001 0 | 0.001 32 | 97.0 |

表 7 ICP-OES 与 ICP-MS 分析结果比较

Table 7 Comparison of analytical results between ICP-OES and ICP-MS /%

| 样品 | La       |          | Ce       |          |
|----|----------|----------|----------|----------|
|    | ICP-OES  | ICP-MS   | ICP-OES  | ICP-MS   |
| 1# | 0.000 18 | 0.000 20 | 0.000 32 | 0.000 32 |
| 2# | 0.001 08 | 0.001 06 | 0.001 84 | 0.001 79 |
| 3# | 0.008 30 | 0.008 23 | 0.017 7  | 0.017 6  |

### 3 结论

采用电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土钢中微量 La、Ce, 优化后的条件可准确测定含量在 0.0001%~0.10% 的 La、Ce, 相对标准偏差可达 2.2%、1.7%, 方法简单、快速、准确, 可满足日常生产及科研需求。

#### 参考文献

- [1] 王龙妹, 杜挺, 卢先利, 等. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土, 2001, 22(4): 37-40.

### 2.5 校准曲线及检出限

按照选定的工作条件对标准溶液系列进行测定, 以质量浓度为横坐标, 发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线, 线性相关系数均达  $R^2 = 0.999\ 99$ 。同时, 对试剂空白溶液连续测定 11 次, 以 3 倍标准计算检出限, 10 倍标准偏差计算测定下限, 结果显示, La 检出限 0.00002%, 测定下限 0.00006%; Ce 检出限 0.00006%, 测定下限 0.0002%。

### 2.6 准确度及精密度实验

选择标准样品 1# 低合金钢进行精密度实验, 连续测定 8 次, 结果见表 5, RSD 分别为 2.2%、1.7%。选择标准样品 2# 进行了加标回收实验, 结果见表 6, 加标回收率在 97.0%~106%。

### 2.7 ICP-OES 与 ICP-MS 数据比对

同时, 采用 ICAP-Q 型 ICP-MS 对样品进行测定, 结果见表 7, 两种仪器测定结果完全吻合。

WANG Longmei, DU Ting, LU Xianli, et al. Study of behaviors and application of micro-rare earth elements in steel[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(4): 37-40.

- [2] 朱健, 黄海友, 谢建新. 近年稀土钢研究进展与加速研发新思路[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(7): 513-529
- ZHU Jian, HUANG Haiyou, XIE Jianxin. Recent progress and new ideas for accelerating research in rare earth steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(7): 513-529
- [3] 聂小明, 何小虎, 胡永玫, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定轴承用铜钢复合双金属板中的钨、钼量[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 55-57.
- NIE Xiaoming, HE Xiaohu, HU Yongmei, et al. Determination of lanthanum, cerium in copper-steel clad plates for bearings by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 55-57.
- [4] 巩海娟, 王玉, 韩健, 等. 一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 42-47.
- GONG Haijuan, WANG Yu, HAN Jian, et al. Determination of trace rare earth elements in geological samples by integrated collision reaction (iCRC)-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 42-47.