

· 方法与应用 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2023.0409

新型铈铁硼中铅含量的测定方法研究

朱小龙

(宁波市计量测试研究院 国家磁性材料产业计量测试中心, 浙江 宁波 315048)

摘要: 通过对新型铈铁硼材料中铅含量的测定方法研究,开发了以电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定铈铁硼中铅含量的方法。实验研究了分析谱线的选择,以铈和铁为基体配制标准溶液,用6%体积浓度的稀硝酸低温加热消解铈铁硼,用基体匹配法测定了铈铁硼中铅的含量。最后通过方法检出限的计算、加标回收率实验、平行实验和重复性测试,验证了方法的可靠性。实验结果表明,该方法的检出限为0.007 mg/L,加标回收率为100.6%,样品中铅含量为0.006%,两次实验平行性好,重复性低于2.3%,数据准确可靠。该方法具备实验室可操作性,可以为新型铈铁硼生产中的铅含量杂质分析提供依据,也可为重金属污染检测提供参考。

关键词: 铈铁硼; 电感耦合等离子体发射光谱法; 铅含量

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)04-0591-05

Study on the determination method of lead content in new cerium iron boron

ZHU Xiao-long

(National Measurement and Testing Center for Magnetic Materials Industry, Ningbo Institute of Measurement and Testing, Ningbo 315048, China)

Abstract: The determination of lead content in new cerium iron boron material has been studied and a new method of determination of lead content in cerium iron boron by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) has been developed. The selection of analytical spectrum lines was studied. Cerium and iron were used as matrix to prepare the standard solutions, and the content of lead in cerium iron boron was determined by matrix matching method. Finally, the reliability of the method was verified by calculation of detection limit, standard recovery test, parallel test and repeatability test. The test results showed that the detection limit of the method was 0.007 mg/L, the recovery rate was 100.6%, and the content of lead in the sample was 0.006%. The parallelism between the two tests was good, and the repeatability was lower than 2.3%. This method is feasible in laboratory, and can provide a basis for the analysis of lead content impurity in the production of new cerium iron boron, as well as a reference for the detection of heavy metal pollution.

Key words: cerium iron boron; ICP-OES; lead content

钕铁硼作为传统永磁材料,由于其优异的磁性能和良好的性价比,广泛应用于航天、军工、风电、交通、通讯等领域(张英建等, 2022)。钕是钕铁硼中三大主要成分之一,然而随着稀土矿产资源的日益紧缺,由于钕的价格上涨和下游应用的不断拓展,廉

价的稀土铈作为新型替代元素可用于生产新型铈铁硼材料,这不仅满足了部分产品的实际应用,而且成功降低了原料成本。新型铈铁硼的问世,有力缓解了企业的制造压力,提高了同类产品竞争力(张旭等, 2022)。铈铁硼的主要成分为68%左右的铁、20%

收稿日期: 2023-01-03; 接受日期: 2023-05-12; 编辑: 曲丽莉

作者简介: 朱小龙(1988-),男,硕士,高级工程师,从事稀土磁材成分分析工作, E-mail: 3060901154@163.com。

以上的铈和1%左右的硼,其余为其他稀土和非稀土元素,其主要原料有纯铁、硼铁合金、稀土金属铈、稀土金属镨以及稀土金属镱等。由于原料多种多样,因此稀土金属中的杂质铅含量也势必带入到最终的产品中,从而影响产品性能,而当产品淘汰或者处理边角料废物时,铅作为有害重金属又会污染环境(郑朝振等, 2021; 栗健茹等, 2022; 李宇航等, 2022)。为了减少有害成分的影响,开发一种新型铈铁硼中铅含量的准确测定方法显得尤为重要。

传统的化学成分分析方法有经典化学法(李净岩等, 2022)、X射线光谱法(李迎春等, 2022)、电火花直读光谱法(胡丹静等, 2021)、原子吸收法(那铎等, 2021)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法(朱小龙, 2022; 赵小学等, 2022)和电感耦合等离子体质谱法(张亮亮等, 2020; 徐长龙等, 2022)等。进样方法分为干法进样和湿法进样,干法依靠X射线或电火花击打被测点,结果局限性大,而湿法通过消解配成溶液,更加均匀。传统原子吸收光谱仪的火焰温度为2 000~3 000 K,而等离子体火焰具有高能、高热(6 000~10 000 K)的特性,样品受热后将经历去溶剂、分解、原子化、离子化过程。由于其温度远远高于传统检测仪器,因此其激发的谱线数量也远大于传统手段。根据ICP发射光谱仪涵盖的波长范围,其可分析的元素种类达70多种,且灵敏度高,线性范围宽,具有良好的精密度和重复性。稀土行业普遍采用电感耦合等离子体发射光谱法检测其化学成分(王晓红等, 2022; 曹俊杰等, 2022),而新型铈铁硼中铅含量测定则未有方法标准。本文采用硝酸消解铈铁硼样品,以铁和铈为基体配置系列标准溶液,采用基体匹配法进行测定,建立了新型铈铁硼中铅含量的电感耦合等离子体发射光谱测定方法,并通过系列验证确定该方法准确有效,可以快速测定铈铁硼中的铅含量。

1 实验过程

1.1 方法原理

硝酸消解铈铁硼样品,配置系列标准溶液,以基体匹配法校正铁和铈基体对铅含量的影响,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铅元素含量。

1.2 原料试剂

原料试剂有钢研纳克检测技术股份有限公司的铁标准贮存溶液(10 000 mg/L)、铈标准贮存溶液

(10 000 mg/L),钢铁研究总院的铅标准贮存溶液(10 000 mg/L)以及国药集团的硝酸(优级纯)。

1.3 仪器设备

仪器设备有日本HORIBA公司的ULTIMA2电感耦合等离子体发射光谱仪、梅特勒托利多公司的XS205DU电子天平和默克密理博公司的明澈-D超纯水机。

1.4 设备参数

实验采用的电感耦合等离子体发射光谱仪是单道扫描版,其优点是波长分辨率高,可达到0.006 nm以下。其具体参数设置为:工作功率980~1 000 W、火焰等离子气流量12~13 L/min、雾化气流量0.88~0.90 L/min、护套气流量0.2 L/min、护套气压强0.28~0.3 MPa。

1.5 分析试液的酸度

铈铁硼的主要成分为铈、铁和其他金属元素,其在稀硝酸溶液中均可以快速反应,在微波或者加热条件下可以消解完全。鉴于其采用稀土铈替代稀土钆,因此借鉴钆铁硼合金化学分析方法的行业标准,在研究铈铁硼的铅含量测定方法时,同样采用了6%体积浓度的硝酸分析试液,实验结果显示铈铁硼被成功消解,并制得了澄清的待测溶液。

1.6 样品前处理

将待测样品铈铁硼用超纯水洗净,再放置于烘箱中低温烘干,待冷却至室温后立即取样0.500 0 g,精确至0.000 1 g。将称好的样品置于100 mL烧杯中,加入12 mL硝酸(1+1),低温加热至澄清透明溶液,冷却后将消解液倒入100 mL容量瓶,用水定容至刻度,充分摇匀后待用。

1.7 系列标准溶液的配制

在6个100 mL容量瓶中各加入10 mL铈标准贮存溶液和34 mL铁标准贮存溶液,再分别加入0、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mL的铅标准贮存溶液,并各补加10 mL硝酸(1+1),以水稀释定容至刻度,充分摇匀后制得系列标准溶液。1~6号标准溶液的铅浓度依次为0、2、5、10、20、50 mg/L,其中均含有基体铈1 000 mg/L和基体铁3 400 mg/L。

1.8 分析谱线的选择

原子核外层电子的能级跃迁释放出的能量不同,使得每个元素有其独有的特征谱线,能级越多,谱线越多。由于仪器最小灵敏度低于0.006 nm,因此不可能将所有邻近谱线完全分开,这就会导致不同元素之间的谱线干扰。谱线选择的原则是综合考

虑信号响应值和邻近的干扰谱线,仪器谱线库的数据见表1。常用的Pb元素的谱线共5条,与各自邻近干扰谱线一起分为5组数据,第1组Pb元素无干扰谱线,列为备选谱线;第2和3组Pb元素均有干扰谱线,且铈铁硼中均含有少量Nb和Ho,因此排除;第4和5组Pb元素的干扰谱线为Th和Ta元素,铈铁硼中不含这两种成分,因此可列为备选谱线。通过分析待测溶液中所含的元素,比较第1、4、5组光谱强度值,最终选择光谱强度最大的铅分析谱线280.200 nm。

表1 分析谱线的选择

Table 1 Selection of analytical spectrum lines

组别	元素	谱线/nm	光谱强度 I/cps
1	Pb	168.155	1 000.00
2	Pb	220.353	5 036.08
2	Nb	220.363	1 592.00
3	Ho	261.399	400.00
3	Pb	261.418	2 524.08
3	Nb	261.431	100.00
4	Th	280.194	80.00
4	Pb	280.200	1 265.08
4	Ta	280.207	252.00
5	Th	405.778	50.00
5	Pb	405.783	798.00

2 结果分析与讨论

2.1 方法检出限

用电感耦合等离子体发射光谱仪重复测量1号空白标准溶液10次,得到Pb的空白光谱强度值为15 237.21、14 569.25、14 723.54、16 128.76、

15 694.33、16 526.74、14 268.58、13 846.52、16 834.26和15 743.62 cps,平均强度为15 357.28 cps,标准偏差为995.09 cps。

预先设置标准浓度值 c ,依次将6瓶系列标准溶液进样分析,分别获得其光谱强度 I ,以标准溶液浓度 c 为横坐标,光谱强度 I 为纵坐标,制得标准曲线 $I=b+ac$,其中 a 为斜率, b 为截距。

按以下公式计算方法检出限:

$$MDL=3S/b \quad (1)$$

式中, MDL 为方法检出限(mg/L), S 为10次空白标准溶液光谱强度的标准偏差, b 为标准曲线的斜率。

通过计算得知,该方法制作的标准曲线良好,其工作曲线为 $I=17\ 013+405\ 125\ c$,线性相关系数为0.999 927,方法检出限为0.007 mg/L,满足日常测试需求。

2.2 回收率

取本底标准值为10 mg/L的4号标准溶液,对其进行加标实验,加标值为5 mg/L。实验结果显示,4号标准溶液实测本底值为9.996 mg/L,加标后测定值为15.024 mg/L,回收率为100.6%,数据准确可靠。

2.3 重复性

将1块新型铈铁硼样品清洗烘干后,同时称取2份样品,分别为0.499 6 g和0.498 7 g,按同样方法消解定容,并重复测定10次,以结果的相对标准偏差考查方法的重复性,铅含量的测试结果和重复性如表2所示。结果显示2个平行样中铅含量均为0.006%,结果平行性良好,测量重复性小于2.3%。

表2 铅含量测试结果和重复性

Table 2 Results and repeatability of the test of lead content

称样量/g	测试结果/(mg·L ⁻¹)					平均值/(mg·L ⁻¹)	含量/%	重复性/%
	0.302	0.310	0.308	0.312	0.308			
0.499 6	0.311	0.306	0.303	0.317	0.309	0.309	0.006	1.42
	0.298	0.305	0.307	0.295	0.295			
0.498 7	0.290	0.297	0.308	0.301	0.289	0.299	0.006	2.23

3 结束语

为了控制新型铈铁硼中有害杂质铅含量,减少废弃物对环境的污染,本文开发了一种可以快速准

确测定铈铁硼中铅含量的方法。采用稀土行业普遍使用的电感耦合等离子体发射光谱仪,以主成分铈和铁为基体元素,扣除基体干扰,制作标准曲线,在6%体积浓度的稀硝酸中低温消解样品,然后进行测试。最后通过方法检出限的计算、加标回收率实验

和重复性测试,结果显示,该方法检出限为 0.007 mg/L,加标回收率为 100.6%,重复性低于 2.3%,样品中铅含量为 0.006%,两次实验平行性好,数据准确可靠。该方法适合实验室操作,满足新型铈铁硼生产中对配方组分的控制需求,亦可为废旧铈铁硼再利用提供测试依据。

References

- Cao Junjie, Du Yejian, Li Shuping, *et al.* 2022. Determination of rare earth contents in La-Ce metal and La-Ce compounds by ICP-OES [J]. *Chinese Rare Earths*, 43(5): 142~149 (in Chinese with English abstract).
- Hu Danjing, Yan Xuejun, Peng Qiujin, *et al.* 2021. Determination of platinum content in alloy gold by spark emission spectrometry [J]. *Precious Metals*, 42(3): 37~40, 46 (in Chinese with English abstract).
- Li Jianru, Xu Cunying, Lu Jingling, *et al.* 2022. Research situation and advances in pyrometallurgical recovery of waste NdFeB [J]. *Mining and Metallurgy*, 31(1): 61~69 (in Chinese with English abstract).
- Li Jingyan, Bao Xiangchun, Zhang Xiuyan, *et al.* 2022. Determination of total amount of rare earth in molten salt slag waste of praseodymium-neodymium by oxalate gravimetric method [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 58(3): 350~353 (in Chinese with English abstract).
- Li Yingchun, Zhang Lei, Shang Wenyu. 2022. Determination of selenium, major and minor elements in selenium-rich soil samples by X-ray fluorescence spectrometry with powder pellet preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 41(1): 145~152 (in Chinese with English abstract).
- Li Yuhang, Deng Yongchun, Jiang Yinju, *et al.* 2022. Recovery of rare earth from CeFeB waste by sulfation roasting-selective decomposition-water leaching [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 50(1): 1~5, 9 (in Chinese with English abstract).
- Na Duo, Guo Lili, Li Hui, *et al.* 2021. Research progress in determination of trace elements by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 41(8): 34~42 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaohong, Du Yajing, Han Weiping, *et al.* 2022. Determination of impurity elements in nickel plating solution for Nd-Fe-B by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Materials Protection*, 55(5): 190~193 (in Chinese with English abstract).
- Xu Changlong, Zhao Zhifei, Song Juan'e. 2022. Organic sensitization effect and eliminate in determination of iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 41(1): 405~408 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liangliang, Wang Changhua, Hu Fangfei, *et al.* 2020. Determination of trace impurity elements in zircaloy by ion exchange-inductively coupled plasma mass spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 40(8): 2622~2628 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xu, Zhang Junhua, Wang Peng, *et al.* 2022. Development and utilization of rare earth cerium in China based on material flow analysis [J]. *Science & Technology Review*, 40(21): 44~54 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yingjian, Li Jun, Ma Xiaohui, *et al.* 2022. Analysis on development status and future development trend of NdFeB market in China [J]. *Metallic Functional Materials*, 29(1): 67~77, 84 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Chaozhen, Deng Chaoqun, Wang Haibei, *et al.* 2021. Research progress on recovery of lead from lead-containing waste residue by hydrometallurgical process [J]. *Hydrometallurgy of China*, 40(1): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Xiaoxue, Wang Jianbo, Wang Longfei, *et al.* 2022. Study on the applicability of inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for the determination of sulfur in soil and stream sediment [J]. *Environmental Monitoring in China*, 38(2): 164~171 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiaolong. 2022. Determination of nickel oxide content in neodymium oxide and its uncertainty analysis [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(3): 668~672 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹俊杰, 都业俭, 李淑萍, 等. 2022. ICP-OES 法测定镧铈金属及其化合物中稀土含量 [J]. *稀土*, 43(5): 142~149.
- 胡丹静, 严雪俊, 彭秋瑾, 等. 2021. 火花直读光谱法测定合质金的含铂量 [J]. *贵金属*, 42(3): 37~40, 46.
- 栗健茹, 徐存英, 卢精灵, 等. 2022. 废旧钕铁硼火法回收现状及进展 [J]. *矿冶*, 31(1): 61~69.
- 李净岩, 包香春, 张秀艳, 等. 2022. 草酸盐重量法测定镧铈熔盐渣废料中稀土总量 [J]. *理化检验-化学分册*, 58(3): 350~353.
- 李迎春, 张磊, 尚文郁. 2022. 粉末压片-X 射线荧光光谱法分析富硒土壤样品中的硒及主次量元素 [J]. *岩矿测试*, 41(1): 145~152.
- 李宇航, 邓永春, 姜银举, 等. 2022. 硫酸化焙烧-选择性分解-水浸

- 法回收铈铁硼废料中稀土[J]. 稀有金属与硬质合金, 50(1): 1~5, 9.
- 那铎, 郭莉莉, 李辉, 等. 2021. 石墨炉原子吸收光谱法在痕量分析领域的应用进展[J]. 冶金分析, 41(8): 34~42.
- 王晓红, 杜亚静, 韩卫平, 等. 2022. ICP-AES法测定铈铁硼镀镍溶液中的杂质元素含量[J]. 材料保护, 55(5): 190~193.
- 徐长龙, 赵志飞, 宋娟娥. 2022. 电感耦合等离子体质谱法分析碘元素时的有机增敏效应及消除[J]. 环境化学, 41(1): 405~408.
- 张亮亮, 王长华, 胡芳菲, 等. 2020. 离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定铅锡合金中痕量杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 40(8): 2 622~2 628.
- 张旭, 张君华, 汪鹏, 等. 2022. 中国稀土铈元素的利用潜力——基于动态物质流方法[J]. 科技导报, 40(21): 44~54.
- 张英建, 李军, 马晓辉, 等. 2022. 中国铈铁硼市场发展现状及未来发展趋势分析[J]. 金属功能材料, 29(1): 67~77, 84.
- 郑朝振, 邓超群, 王海北, 等. 2021. 从含铅废渣中湿法回收铅的研究进展[J]. 湿法冶金, 40(1): 1~5.
- 赵小学, 王建波, 王龙飞, 等. 2022. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中硫的适用性研究[J]. 中国环境监测, 38(2): 164~171.
- 朱小龙. 2022. 氧化铈中杂质氧化镍含量的测定及测量结果的不确定度分析[J]. 岩石矿物学杂志, 41(3): 668~672.

www.yskw.ac.cn