

文章编号:1673-9981(2012)04-0286-05

# ICP-AES 法测定镁合金中的钐、镨、铈、钆、铽、铒、锡

王 津<sup>1</sup>, 李 沁<sup>1</sup>, 谢湘娜<sup>2</sup>

1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)分析测试中心, 广东 广州 510650;  
2. 广东检验检疫技术中心, 广东 广州 510623

**摘 要:**用 ICP-AES 法测定镁合金中的钐、镨、铈、钆、铽、铒、锡含量。通过对溶样酸及溶样酸度、基体干扰的考察,确定了最佳试验条件,并选择了最佳测定谱线。试验结果表明,在选定的条件下,各元素的检出限均小于 0.01  $\mu\text{g/mL}$ ,方法测定下限均小于 0.005%。本法的回收率在 98.0%~100.7%之间,相对标准偏差在 2.21%~6.11%之间,与比色法测定结果一致。本法快速、准确,能够满足镁合金新材料研究的需要。

**关键词:**ICP-AES; 镁合金; 钐; 镨; 铈; 钆; 铽; 铒; 锡  
**中图分类号:**O657.31 **文献标识码:**A

镁合金具有质量轻、导热及导电性能高、刚性好、耐腐蚀性强、抗冲击性强、耐磨及易于回收等特点,广泛应用于航空、汽车及各种电子产品。随着镁合金产品越来越广泛的应用,更多的镁合金产品被开发并进行深入研究,例如,抗蠕变性能较好的 Mg-Mn-Sc-Y (Gd,Zr)合金,具有抗氧化燃烧能力的 Mg-Y-Ce 合金等。关于常见镁合金产品的化学成分,在国家标准<sup>[1]</sup>中有明确的规定。对于镁合金产品中的铁、铜、钕、钇、铍等 15 个元素的分析方法,在国家标准<sup>[2-3]</sup>中也有相应的规定。然而,随着镁合金产品的多样化,新元素的加入,如钐、镨、铈、钆、铽、铒、锡等,只能用传统的化学分析方法<sup>[4]</sup>进行测定。而传统方法的流程较长、试剂成本高,不能很好地满足分析研究的需要。本文介绍的分析方法是配合研究新型多功能材料而研发的。实验结果表明,用王水分解样品,采用 ICP-AES 法测定钐、镨、铈、钆、铽、铒、锡,方法快速、准确,能够满足新型材料研究的需要。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

JY-ULTIMA-2 型电感耦合等离子发射光谱仪

收稿日期:2012-10-15

作者简介:王津(1974-),女,湖南衡南人,高级工程师,本科,主要从事化学分析工作。

(法国 JY 公司)。高频发生器频率为 40.68 MHz,焦距 1 m,全息光栅 4320+2400 条/mm;三轴套同心可拆卸炬管;Meinhard 耐氢氟酸同心雾化器;旋流雾化室;射频功率 1.0 kW,冷却气 14 L/min,护套气 0.2 L/min;载气 0.8 L/min,试液提升量 1.0 mL/min,入射狭缝 20  $\mu\text{m}$ ,出射狭缝 15  $\mu\text{m}$ ;积分时间 3 s,测定 3 次取平均值。

**铈标准溶液:**准确称取光谱纯金属铈 2.000 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 硝酸(1+1),加热至铈完全溶解后,煮沸,冷却,移入 1 L 容量瓶,以水定容,配制成含铈 2 mg/mL 的母液。使用时逐级稀释至所需浓度。

**铽标准溶液:**准确称取光谱纯金属铽 2.000 g,置于 400 mL 烧杯中,加入 100 mL 硝酸(1+1)和 100 mL 盐酸(1+1),加热至铽完全溶解后,煮沸,冷却,移入 1 L 容量瓶,以水定容,配制成含铽 2 mg/mL 的母液。使用时逐级稀释至所需浓度。

**锡标准溶液:**准确称取光谱纯金属锡 2.000 g,置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 盐酸(1+1),加热至锡完全溶解后,移入 1 L 容量瓶,以水定容,配制成含锡 2 mg/mL 的母液。使用时逐级稀释至所需浓度。

**钐、镨、铈、钆标准溶液:**准确称取光谱纯的稀土氧化物,置于 400 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸和

0.5 mL 过氧化氢,加热至稀土氧化物完全溶解后,移入 1 L 容量瓶定容,配制成母液.使用时逐级稀释至所需浓度.

硝酸( $\rho=1.42\text{g/mL}$ ):分析纯;盐酸( $\rho=1.10\text{g/mL}$ ):分析纯;所用水为一级水.

1.2 实验方法

称取试样 0.1000 g,置于 200 mL 玻璃烧杯中,

然后加入 10 mL 水,缓慢加入 2 mL 硝酸,待反应缓和后,再加入 2 mL 盐酸,低温加热至样品完全溶解,冷却后,定容至 100 mL,用 ICP-AES 法在选定的工作条件下测定.并随同样品做试剂空白.

1.3 各元素的分析线

在基体存在的情况下,选择对被测元素无光谱干扰、背景干扰及灵敏度较高的分析线,详见表 1.

表 1 分析线  
Table 1 Analytical spectral lines

元素	Sm	Dy	Ho	Gd	Sb	Sn	Bi
谱线/nm	359.262	353.170	345.600	342.246	206.833	189.989	223.061

1.4 方法测定范围

按照试验方法,配制 Mg 质量浓度为 1 mg/mL 的基体溶液,作为空白溶液;另配制 Mg 质量浓度为 1 mg/mL,各待测元素的质量浓度为 5.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准溶液.在选定的仪器测量参数下,进行各元素的多次测定.根据测定结果计算出各元素的方法检出

限及测定下限.测定结果显示,用本方法测定各待测元素,检出限均小于 0.01  $\mu\text{g/mL}$ ,各元素的方法测定下限均小于 0.005%.

根据所研究的镁合金中各元素的加入量,确定本方法的各元素需测定的范围,详见表 2.

表 2 各元素的测定范围  
Table 2 Range of measurement

元素	Sm	Dy	Ho	Gd	Sb	Sn	Bi
测定范围 w/%	0.10~2.00	0.10~2.00	0.10~6.00	0.10~10.00	0.10~1.00	0.10~5.00	0.10~1.00

1.5 工作曲线

根据所需的测定范围,配制含 Sm,Dy,Ho,Gd,Sb,Sn,Bi 的标准溶液系列,此标准溶液系列中各元素的质量浓度分别为 0,1.0,2.0,5.0,10.0  $\mu\text{g/mL}$ .当所测样品的各待测元素含量大于 2%时,需稀释相应的倍数后再测定.

2 结果与讨论

2.1 溶样方法及溶样酸的选择

由于镁合金非常容易溶解于硝酸及盐酸,并且在酸溶液中反应剧烈,而在盐酸介质中的剧烈反应容易造成锡、铈的挥发损失,因此应采用稀酸缓慢溶解样品.

综合考虑各个待测元素的化学性质:稀土元素都较易溶解于王水;锡易溶解于王水,且易于水解;而铈、铈易溶解于硝酸,也易于水解.同时,对于仪器测定,最佳的测定酸度在 3%~10%之间.因此,选择盐酸加硝酸作为测定体系,且总酸度不应低于 3%.

2.2 溶样酸度的选择

配制含各待测元素 1.00  $\mu\text{g/mL}$  及镁基体 1

mg/mL 的标准溶液,分别加入酸度(体积分数)1%,5%,10%的盐酸和酸度 1%,5%,10%的硝酸,在选定的工作条件下进行测定,测定结果列于表 3.试验结果表明,酸度 1%~10%的盐酸及硝酸,对各元素的测定结果均没有影响.根据镁合金的特性及各被测元素的特性,选择酸度 2%盐酸和酸度 2%硝酸作为测定体系.本方法选择测定酸度为 4%,符合仪器最佳测定酸度在 3%~10%之间的要求.

表 3 1.00  $\mu\text{g/mL}$  被测元素在不同酸度的测定值  
Table 3 Measured value of 1.00  $\mu\text{g/mL}$  in different acidity

酸 度	Sm	Dy	Ho	Gd	Sb	Sn	Bi
盐酸	1%	1.00	1.00	1.02	1.00	1.01	1.00
	5%	1.01	1.00	1.02	0.99	1.01	1.00
	10%	1.02	1.01	1.03	1.02	1.03	1.02
硝酸	1%	1.01	0.99	1.01	1.00	1.01	1.02
	5%	1.01	1.00	1.01	0.99	1.02	1.01
	10%	1.00	1.02	1.02	1.02	1.03	1.02

2.3 分析线的选择

除表 1 选择的分析线外,每个元素分别另外选择一条灵敏线,经轮廓图对照,确认本方法所选分析线(表 1)均为最佳谱线.分析线的轮廓图见图 1.

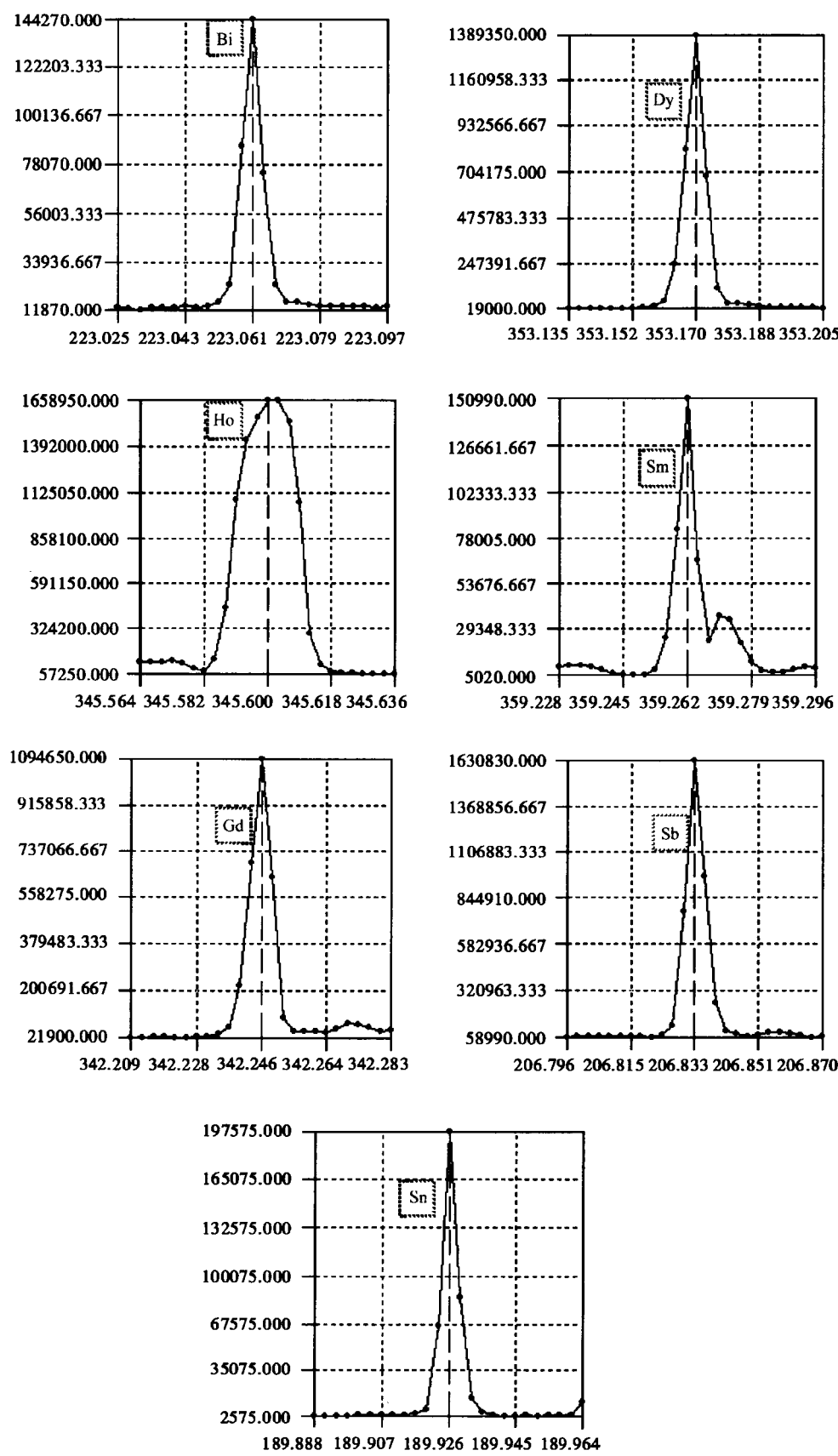


图 1 分析线轮廓图  
Fig. 1 Profile of analytical lines

2.4 基体效应的影响

配制含有各待测元素 1.0 μg/mL 溶液 3 份,分别加入镁基体 0.5,1.0,2.0 mg/mL,在选定的试验条件下测定,测定结果列于表 4. 试验结果表明,低于 2 mg/mL 镁基体,对待测元素均没有影响. 因此,用纯标直接测定,方法可行.

表 4 1.00 μg/mL 被测元素在不同基体浓度的测得值  
Table 4 Measured value of 1.00μg/mL in different matrix

基体浓度/ (mg · mL <sup>-1</sup> )	Sm	Dy	Ho	Gd	Sb	Sn	Bi
0.5	1.00	1.00	1.01	1.00	1.01	1.00	1.01
1.0	1.01	1.01	1.02	1.00	1.00	1.01	1.02
2.0	1.02	1.02	1.02	1.02	1.03	1.02	1.03

2.5 加标回收及精密度试验

配制 Mg 质量浓度为 1 mg/mL 的基体溶液,分别加入 Sm, Dy, Ho, Gd, Sb, Sn, Bi 2.0 μg/mL 和 10.0 μg/mL 的标准溶液,按照实验方法测定,计算回收率,结果列于表 5. 由表 5 可知,本方法的回收率在 98.0%~100.7%之间,满足分析要求,方法准确可靠.

按照实验方法,将上述溶液分别连续测定 11 次,按照公式  $RSD=S/x\times 100\%$  计算相对标准偏差值,其中 S 为标准偏差, x 为测量平均值,计算结果列于表 5. 由表 5 可知,本方法的相对标准偏差在 2.21%~6.11%之间,说明方法准确可行.

表 5 加标回收率及精密度试验结果  
Table 5 The recovery of standard addition and RSD

元素	加入量/μg	测得量/μg	回收率/%	RSD/%
Sm	2.0	1.96	98.0	2.21
	10.0	10.05	100.5	3.22
Dy	2.0	1.92	96.0	3.64
	10.0	10.07	100.7	4.31
Ho	2.0	2.02	100.1	4.88
	10.0	9.95	99.5	5.10
Gd	2.0	2.00	100.0	4.21
	10.0	9.90	99.0	5.31
Sb	2.0	1.98	99.0	5.97
	10.0	9.95	99.5	6.11
Sn	2.0	1.96	98.0	3.91
	10.0	9.97	99.7	4.55
Bi	2.0	1.96	98.0	4.36
	10.0	9.98	99.8	5.31

2.6 方法比对

用比色法和本法对样品进行测定,测定结果列于表 6. 由表 6 可知,两种方法的测定结果非常接近. 说明用 ICP-AES 法测定镁合金中的钐、镝、铥、钆、铈、铉、铋含量是可行的.

表 6 不同方法分析结果对照  
Table 6 Contrast of testing result

测定方法	测得结果 w/%						
	Sm	Dy	Ho	Gd	Sb	Sn	Bi
ICP-AES 法	1.04	1.23	1.23	1.01	0.52	0.083	0.37
比色法	1.05	1.23	1.21	1.00	0.52	0.082	0.37

3 结 论

用酸度 2% 盐酸和酸度 2% 硝酸分解样品,在 1 mg/mL 镁基体存在的情况下,采用 ICP-AES 法测定钐、镝、铥、钆、铈、铉、铋,方法的回收率在 98.0%~100.7%之间,相对标准偏差在 2.21%~6.11%之间,各元素的检出限均小于 0.01 μg/mL,方法测定下限均小于 0.005%,与比色法测定结果基本一致. 采用本法测定镁合金中的钐、镝等元素能够满足镁合金新型材料研究的需要.

参考文献:

[1] 全国稀土标准化技术委员会. GB/T 4183—2004 稀土镁硅铁合金[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 13748. 20—2009 镁及镁合金化学分析方法 第 20 部分:ICP-AES 测定元素含量[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 19078—2003 铸造镁合金锭[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[4] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.

## Determination of Sm, Dy, Ho, Gd, Sb, Sn, Bi in magnesium alloy by ICP-AES

WANG Jin<sup>1</sup>, LI Qin<sup>1</sup>, XIE Xiangna<sup>2</sup>

1. *Analytical & Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;*
2. *Guangdong Inspection and Quaranting Technology Center, Guangzhou 510623, China*

**Abstract:** Determination of Sm, Dy, Ho, Gd, Sb, Sn, Bi in magnesium alloy by ICP-AES was introduced in this paper. The optimum conditions of experiment and the analytical spectral lines are obtained by dissolving acid and acidity as well as matrix interference. Detection limit of each element is less than 0.01  $\mu\text{g/mL}$  under selected condition, and the detection limits by this method are all less than 0.005%. The recovery by this method is between 98.0%-100.7%, and the relative precision is between 2.21%-6.11%. All experimental results correspond to that by colorimetry, meaning that the method is quick and precise, and has a good application prospect.

**Key words:** ICP-AES; magnesium alloy; Sm; Dy; Ho; Gd; Sb; Sn; Bi