

电感耦合等离子体光谱法测定氧化镧铈中钡的含量

康 菁, 王静中*, 杨春艳, 张鹏翔, 王玉娟, 赵 静

(包头海关综合技术服务中心, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:提出了采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES),利用标准加入法校正基体效应,检测氧化镧铈中钡的含量。选择硝酸分解试样,在硝酸介质中,直接采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。方法检出限为0.014 $\mu\text{g/mL}$,加标回收率为99.0%~104.0%,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=12$)小于1.50%。方法简单快速、准确可靠,能满足氧化镧铈产品中钡含量的测定要求。

关键词:ICP-AES; 氧化镧铈; 钡

中图分类号:TQ133.3

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2021)05-0119-07

稀土已广泛应用于荧光材料、稀土金属氢化物材料、永磁材料、储氢材料、精密材料、磁制冷材料、磁光存储材料、半导体纤维材料等领域,被誉为“现代工业的维生素”和“神奇的新材料宝库”^[1]。陶瓷、铝合金、发光材料、超导材料等众多新材料领域均有添加稀土和钡的化合物的研究和应用^[2,3],在新材料中同时添加稀土和钡的化合物对材料的发光、磁性、介电等性能有极大的影响。稀土氧化物作为新材料的主要原料,其中钡含量的准确测量尤为重要。随着镨钕稀土产品在永磁材料等领域的应用迅猛发展,氧化镧铈也大量产生,近年来,氧化镧铈逐渐被开发应用于制备镧铈金属、催化剂、抛光粉和农业微肥等领域。新材料领域的快速发展对氧化镧铈产品的规格品质也提出更多的要求。然而,国内目前缺少对氧化镧铈中的钡含量测定的

研究,也没有相关的技术标准。

钡的检测方法主要有重量法^[4]、滴定法^[5]、原子吸收光谱法^[6](AAS)、电感耦合等离子体质谱法^[7](ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[8,9](ICP-AES)、X射线荧光光谱法^[10]、分子荧光传感器法^[11]等。对于钡含量较低的稀土金属、稀土氧化物产品,电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析速度快、动态线性范围宽等优点^[12~14]。然而由于稀土元素的光谱分析线比较多,基体对待测元素的影响不容忽视,所以电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土产品的铝、铬、锰、钙等非稀土杂质的测定方法,大多用基体匹配法校正基体对测定的影响^[15~18]。采用基体匹配法测量,更适用于单一稀土的测定,对于氧化镧铈这种混合物,配制的基体不可避免地与样品本身存在一定的

收稿日期:2019-11-07

基金项目:海关总署科研计划项目(2018IK008)

作者简介:康 菁(1983-),女,内蒙古巴彦淖尔人,工程师,主要从事稀土产品检测及研究, E-mail:271445834@qq.com; 通讯作者:王静中,工程师, E-mail:tjswanghe@163.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210032

偏差。为了解决这个问题,本文采用硝酸溶解样品,标准加入法校正基体对测定的影响,用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定氧化镧铈中钡的含量,实现了利用样品本身的基体制作工作曲线测量钡含量,节省了大量的成本和时间,方法快速、准确,能满足个性化样品的检测需求。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Agilent 725 全谱直读等离子体原子发射光谱仪(美国安捷伦公司)。

硝酸(1+1,优级纯);过氧化氢(30%,优级纯);实验室用水为去离子水。

钡标准溶液 I:准确称取预先于 105 ℃~110 ℃干燥至恒重的 0.1437 g 碳酸钡(光谱纯)置于 150 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 20 mL 硝酸(1+1),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 钡。

钡标准溶液 II:准确移取 5.0 mL 钡标准溶液 I 于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(1+1),以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 钡。

1.2 仪器工作条件

射频发生器功率 1.15 kW;等离子气流量 14 L/min;辅助气流量 0.5 L/min;载气流量 0.70 L/min;蠕动泵转速 20 r/min;积分时间 10 s;观测高度 12 mm;重复测定 3 次。实验使用同心雾化器,气旋式雾化室。气体使用氩气(99.99%)。分析波长 455.403 nm,背景自动校正。

1.3 分析方法

先将氧化镧铈(氧化铈约 65%,氧化镧约 35%)试样于 105 ℃烘干 1 h 后,置于干燥器冷却至室温,立即称量。准确称取试料 2.5 g(精确至 0.0001 g)置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(1+1),滴加过氧化氢助溶,盖上表面皿,低温加热至溶解完全,并蒸至溶液呈黄色,不再有小气泡出现,加 20 mL 水,加热使盐类溶解,冷却至室温,溶液移入 50 mL

容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。随同试样做空白实验。

分别移取 5 份 5 mL 上述试液于一系列 50 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硝酸(1+1),准确加入 0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL 钡标准溶液 II,以水稀释至刻度,混匀。得到标准加入工作曲线。按照仪器条件同时测定标准加入溶液、空白溶液和样品溶液,以钡浓度为横坐标,光谱强度为纵坐标绘制标准加入曲线,从标准加入曲线上查得被测溶液的钡浓度值,计算样品中钡的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解酸介质及用量的选择实验

分别称取不同质量的氧化镧铈(氧化铈约 65%,氧化镧约 35%)试样,分别加入不同体积的硝酸和过氧化氢,低温加热至恰好溶解完全的硝酸(1+1)和过氧化氢的体积,结果见表 1。由实验结果可见,氧化镧铈完全溶解于硝酸(1+1)体积与试样质量比例约为 5:1。同时,溶解氧化镧铈试样必须加入适量的过氧化氢助溶,过氧化氢在溶解过程中起还原作用,氧化镧铈完全溶解所用的过氧化氢体积与试样质量比例约为 3:1。

表 1 试样质量与硝酸及过氧化氢体积的比例关系
Table 1 Ratio of sample mass to nitric acid volume and hydrogen peroxide volume

Rare earth oxide	Sample mass/g	Nitric acid volume/mL	Hydrogen peroxide volume/mL
Lanthanum-cerium oxide	0.5	2.5	1.5
	1.0	5.0	3.0
	2.5	12.5	7.5

2.2 酸度实验

准确称取 2.5 g(精确至 0.0001 g)氧化镧铈(钡含量<0.0001%)样品,按照实验方法溶解后,移入 50 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。分别

移取 10 份 5 mL 试液于一系列 50 mL 容量瓶中,分别准确加入 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL、9.0 mL、10.0 mL 硝酸(1+1)和 5.00 mL 钡标准溶液Ⅱ,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钡的光谱强度,结果见图 1。由图 1 可见,2%~6%的硝酸介质中钡的光谱强度趋于稳定,酸度大于 6%时,由于酸度增大溶液的黏度增强、基体效应增强等因素导致发射强度降低,对结果有较大的影响。因此,本实验选择 2%的硝酸介质。

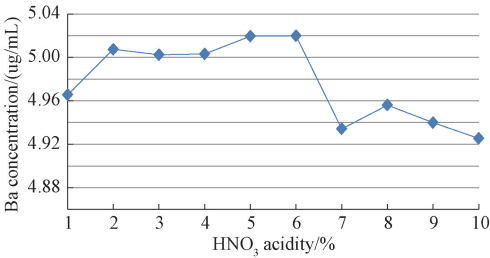


图 1 硝酸酸度的选择实验结果

Fig. 1 Experimental results of selection of nitric acid acidity

2.3 基体浓度的选择实验

2.3.1 无稀土基体的钡标准工作曲线的制备
分别于系列 50 mL 容量瓶中加入 2 mL 硝酸(1+1),准确加入 0、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL 钡标准溶液Ⅱ,以水稀释至刻度,混匀,直接用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定各溶液的光谱强度,得到钡的标准工作曲线。

2.3.2 不同基体浓度的氧化镧铈加钡标准溶液的制备

准确称取 15 份质量为 0.1 g(精确至 0.0001 g)的氧化镧铈(钡含量<0.0001%)试样,加入相应量的硝酸(1+1)和过氧化氢,低温加热至溶解完全后,冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶,分别加入 2 mL 硝酸(1+1),其中 3 份试液中分别加入 0.25 mL、1.00 mL、3.00 mL 钡标准溶液Ⅱ,用水稀释至刻线,混匀,得到基体浓度为 2 mg/mL 的基体加标溶液。其余 12 份分别用水稀释至刻线,混匀,为基体空白

溶液。
按照上述方法分别制备氧化镧铈基体浓度为 4 mg/mL、5 mg/mL、10 mg/mL 的空白溶液和基体加标溶液。

2.3.3 回收率和检出限的测定和计算

使用无稀土基体的钡标准工作曲线,用 ICP-AES 分别测定不同基体浓度的加标溶液的浓度,计算回收率。分别测定不同基体浓度的 12 份基体空白溶液,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的规定,以 3 倍标准偏差对应的值作为方法检出限。表 2 为氧化镧铈基体浓度的选择实验结果。由实验结果可见,基体浓度越低,基体干扰越小,回收率越高,但是检测限也越高。由于氧化镧铈产品中钡的含量较低,所以在基体中光谱干扰本底值较低条件下,应选择回收率较高且检出限较低的基体浓度条件,本实验选择氧化镧铈的基体浓度为 5 mg/mL。

表 2 氧化镧铈基体浓度的选择实验结果

Table 2 Results of matrix concentration of lanthanum-cerium oxide selection test

Matrix concentration/ (mg/mL)	Recovery rate/%			Test limit/ (μg/mL)
2	98.9	99.4	99.2	0.11
4	96.4	95.7	95.2	0.087
5	92.9	93.4	93.8	0.014
10	56.6	54.3	51.7	It can't be determined because of matrix interference

2.4 准确度实验

由于目前稀土氧化物成分分析标准物质比较少,种类也较少,目前也没有稀土氧化物中钡含量检测的标准方法,缺少具有钡的认定值的稀土氧化物标准物质,因此在进行检测方法的准确度考察时,通过加标回收实验来验证。以 100 g 氧化镧铈样品中加入一定量光谱纯的碳酸钡物质,称取 2.5 g(精确至 0.0001 g)混匀后的样品按照实验方法进

行测定,测定样品中钡含量计算回收率,结果见表 3。通过对氧化镧铈的三种不同浓度的加标回收实验表明:加标量为 1 $\mu\text{g/mL}$ 和 2 $\mu\text{g/mL}$ 的样品回收率高于 100%,加标量为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的样品回收率低于 100%,标准加入法的回收率为 99.0%~104.0%。说明本文建立的检测方法的准确度是令人满意的,该方法是可信的。

表 3 氧化镧铈样品中钡的加标回收率

Table 3 Recovery rate of barium in lanthanum-cerium oxide samples

Sample number	Found/ ($\mu\text{g/mL}$)	Added/ ($\mu\text{g/mL}$)	Total found/ ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery/ %
1	0.86	1.00	1.89	103.0
	0.86	1.00	1.90	104.0
2	2.15	2.00	4.18	101.5
	2.15	2.00	4.19	102.0
3	4.78	5.00	9.75	99.4
	4.78	5.00	9.73	99.0

2.5 精密度实验

按照本方法测定氧化镧铈样品中的钡含量,并与 ICP-AES 基体匹配法测定结果及 ICP-MS 法测定结果进行比较,结果见表 4。标准加入法分析结果与基体匹配法、ICP-MS 法的测定结果非常接近,样品中钡含量为 0.006%的 $\text{RSD}<3\%$,0.01%的 $\text{RSD}<2\%$,0.02%的 $\text{RSD}<1\%$ 。标准加入法能满足测定氧化镧铈中钡含量的检测要求。

表 4 不同方法测定氧化镧铈中钡含量的比对结果/%

Table 4 Comparison of different methods for determination of barium in lanthanum-cerium oxide/%

Sample number	ICP-AES matrix matching method	ICP-MS method	ICP-AES standard addition method	Standard addition method RSD
1	0.00572	0.00575	0.00574	2.08
2	0.0103	0.0104	0.0105	1.04
3	0.0206	0.0203	0.0204	0.57

3 结论

通过实验,建立了利用电感耦合等离子体原子发射光谱法对氧化镧铈中钡含量的检测方法。对酸度、基体等条件进行了实验,与基体匹配法和电感耦合等离子体质谱法进行比较,结果比较满意。所建方法实现了利用样品本身制作工作曲线测量钡的含量,方法快速、准确。该方法可以节省实验成本和时间,为稀土产品的个性化样品的检测提供更多的思路。

参考文献:

[1] 陈占恒. 稀土新材料及其在高新技术领域的应用[J]. 稀土,2000,21(1):53-57.
Chen Z H. Rare earth new materials and their application in the field of high technology [J]. Chinese Rare Earths, 2000, 21(1):53-57.

[2] 江静华, 方峰, 谈淑泳, 马爱斌, 蒋建清. 稀土元素及稀土新材料[J]. 江苏机械制造与自动化, 2000, (3): 45-48.
Jiang J H, Fang F, Tan S Y, Ma A B, Jiang J Q. Rare-earth element and new rare-earth material [J]. Jiangsu Machine Building and Automation, 2000, (3): 45-48.

[3] 刘荣辉, 黄小卫, 何华强, 庄卫东, 胡运生, 刘元红. 稀土发光材料技术和市场现状及展望[J]. 中国稀土学报, 2012,30(3): 265-272.
Liu R H, Huang X W, He H Q, Zhuang W D, Hu Y S, Liu Y H. Prospect and advances of technique and market of rare earth luminescent materials [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012,30(3): 265-272.

[4] 彭钟山, 申德君, 余如龙. 沉淀重量法测定氯化钡中钡含量微型化学实验研究[J]. 贵阳学院学报(自然科学版), 2006, (1): 45-48.
Peng Z S, Shen D J, Yu R L. The microscale chemistry experiment study on the measuring the barium in barium chloride with deposition gravimetric methods [J]. Journal of Guiyang University (Natural Science), 2006, (1): 45-48.

[5] 王玉春, 王瑞斌. EDTA 置换滴定法准确测定氯化钡中

- 钡含量[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(4): 988-991, 993.
- Wang Y C, Wang R B. Accurate determination of barium content in barium chloride by EDTA displacement titration [J]. Science Technology and Engineering, 2009, 9(4): 988-991, 993.
- [6] 季海冰, 刘劲松, 庞晓露. 石墨管涂覆-塞曼效应石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中钡[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(11): 2349-2352.
- Ji H B, Liu J S, Pang X L. Determination of trace barium in soil and sediment by zeeman graphite AAS with coated graphite tube [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(11): 2349-2352.
- [7] 杜英秋, 尹贻东, 范乃英, 陈鹏刚, 张晓波, 任红波, 陈国友, 屈秋瑶, 孙智博, 陈月鑫. 纳米二氧化锆富集分离电感耦合等离子体质谱测定水中痕量钡(II)的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 3129-3134.
- Du Y Q, Yin Y D, Fan N Y, Chen P G, Zhang X B, Ren H B, Chen G Y, Qu Q Y, Sun Z B, Chen Y X. Study on the method of nanometer-size zirconium dioxide enrichment separation and inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace barium (II) in water [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(11): 3129-3134.
- [8] 吴俊, 张明杰, 任小荣, 曾慧美. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定重晶石中碳酸钡和硫酸钡[J]. 冶金分析, 2017, 37(12): 38-44.
- Wu J, Zhang M J, Ren X R, Zeng H M. Determination of barium carbonate and barium sulfate in barite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(12): 38-44.
- [9] 刘崇华, 曾嘉欣, 钟志光, 慕俊泽, 黄理纳, 黄丽. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定塑料及其制品中铅, 汞, 铬, 镉, 钡, 砷[J]. 检验检疫科学, 2007, 17(4): 32-35.
- Liu C H, Zeng J X, Zhong Z G, Cai J Z, Huang L N, Huang L. Determination of Pb, Hg, Cr, Cd, Ba and As in plastics and plastic products by ICP-AES [J]. Inspection and Quarantine Science, 2007, 17(4): 32-35.
- [10] 鲍希波, 石毓霞, 赵靖, 韩斌, 卢女平. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅铁合金中主次元素[J]. 冶金分析, 2010, 30(5): 14-18.
- Bao X B, Shi Y X, Zhao J, Han B, Lu N P. X-ray fluorescence spectrometry for the determination of major and minor elements in ferro-silicon alloy with fusion sample preparation. [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 17(4): 32-35.
- [11] Xu L, Chen Y, Zhang R, Gao T, Zhang Y J, Shen X Q, Pei R J. A highly sensitive turn-on fluorescent sensor for Ba^{2+} based on G-quadruples [J]. Journal of Fluorescence, 2017, 27: 569-574.
- [12] 刘洪, 喻永红, 朱静平, 黄海燕. ICP-AES 测定稀土尾矿中的镧铈钡[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2010, 24(4): 48-49.
- Liu H, Yu Y H, Zhu J P, Huang H Y. Determination of La, Ce, Sr and Ba in rare earth gangue by ICP-AES [J]. Journal of Xichang University (Natural Science Edition), 2010, 24(4): 48-49.
- [13] 陈德文, 汪欢晃, 刘康伟, 朱红星, 陶新姚. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定金属饰品中铅, 镉, 铬, 汞, 铋, 砷, 硒, 钡, 镍含量[J]. 化学试剂, 2011, 33(10): 916-918.
- Chen D W, Wang H H, Liu K W, Zhu H X, Tao X Y. Simultaneous determination of Pb, Cd, Cr, Hg, Sb, As, Se, Ba and Ni by ICP-AES in metal jewelry [J]. Chemical Reagents, 2011, 33(10): 916-918.
- [14] 何海成, 张光霞, 黄志荣, 何锡文, 黄新平, 杨体绍. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅铝铁合金中多种元素的优化研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(7): 887-889.
- He H C, Zhang G X, Huang Z R, He X W, Huang X P, Yang T S. Optimization investigation on the elements in ferrum aluminum alloy by ICP-AES [J]. Journal of Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(7): 887-889.
- [15] GB/T 12690.5-2017. 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第5部分: 钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、镁、镉、钒、铁量的测定[S].
- GB/T 12690.5-2017. Chemical analysis methods for

- non-rare earth impurities of rare earth metals and their oxides—Part 5: Determination of cobalt, manganese, lead, nickel, copper, zinc, aluminum, chromium, magnesium, cadmium, vanadium and iron contents[S].
- [16] GB/T12690. 15-2018. 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第 15 部分:钙量的测定[S].
GB/T12690. 15-2018. Chemical analysis methods for non-rare earth impurities of rare earth metals and their oxides—Part 15: Determination of calcium content[S].
- [17] 施宏娟, 杨璠, 李菁菁. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含铅矿物中的钡[J]. 云南冶金, 2019, 48(4): 91-93.
- Shi H J, Yang F, Li J J. Determination on barium in lead-bearing ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Yunnan Metallurgy, 2019, 48(4): 91-93.
- [18] 张志刚, 章发, 李方军, 张霄霄, 张勇. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅铁钡孕育剂中 9 种元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(8): 53-57.
- Zhang Z G, Zhang F, Li F J, Zhang X X, Zhang Y. Determination of nine elements in silicon-iron-barium inoculant by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. [J] Metallurgical Analysis, 2018, 38(8): 53-57.

Determination of Barium Content in Lanthanum-cerium Oxide by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy

KANG Jing, WANG Jing-zhong*, YANG Chun-yan, ZHANG Peng-xiang, WANG Yu-juan, ZHAO Jing

(Baotou Customs Integrated Technical Service Center, Baotou 014010, China)

Abstract: The determination method of barium content in lanthanum-cerium oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) was discussed, and the matrix effect was overcome by standard addition method. The sample was decomposed by nitric acid and directly determined by inductively coupled plasma emission spectrometer in nitrate medium. The detection limit of the method was $0.014 \mu\text{g/mL}$, the recovery rate of the standard was from 99.0% to 104.0%, and the relative standard deviation of the measurement result (RSD, $n=12$) was less than 1.50%. The method is simple, fast, accurate and reliable, and can meet the requirements for the determination of barium content in lanthanum-cerium oxide products.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; lanthanum-cerium oxide; barium