

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 铝硅活塞合金中镧铈镨钕钇

于英杰<sup>1</sup>, 孙莹<sup>2</sup>, 马洪波<sup>2</sup>

(中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

**摘要:**采用硝酸和氢氟酸溶解样品,高氯酸冒烟赶氟避免生成氟化稀土沉淀,选择 La 333.749 nm、Ce 456.236 nm、Pr 417.939 nm、Nd 406.109 nm 及 Y 371.030 nm 作为分析线,扣除背景点消除基体干扰,运用干扰系数法克服谱线间干扰,通过基体匹配法配制标准溶液系列消除基体效应的影响,使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铝硅活塞合金中镧、铈、镨、钕和钇。结果表明:镧、铈的测定范围在 0.01%~2.00%,镨、钕、钇的测定范围在 0.005%~2.00%,校准曲线线性相关系数不小于 0.9998。方法中各元素检出限为 0.0003%~0.0018%。实验方法用于测定稀土铝合金合成试样中镧、铈、镨、钕和钇,结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ ) 在 0.50%~2.4%之间,加标回收率在 94%~105%之间。实验方法用于含有稀土的铝合金标准样品中镧、铈、镨、钕和钇的测定,结果与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定值相吻合,测定的稀土总量 RE 与认定值也相吻合。

**关键词:**电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);铝硅活塞合金;镧;铈;镨;钕;钇

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)04-0069-05

铝硅合金是一种以 Si 为主要合金化元素的铸造合金。由于铝硅合金具有密度小、质量轻、导热系数大等优点,使其成为备受青睐的活塞材料,广泛应用于汽车、摩托车、内燃机、柴油机等领域<sup>[1]</sup>。但在未经变质处理的铝硅合金中,由于 Si 含量较高( $w_{Si}=8\% \sim 25\%$ ),硅相多以初晶硅和共晶硅的形式存在,严重恶化了合金的力学性能<sup>[1]</sup>。近来有文献<sup>[2-3]</sup>报道在铝硅合金中添加 La、Ce、Y 等单一稀土元素或混合稀土元素能够有效细化初晶硅和共晶硅,净化有害杂质,并且与合金中的其他元素共同作用提高合金的力学性能。稀土变质剂的加入量以 0.05%~2%(质量分数)为最佳,且随变质剂组成以及铝硅合金种类的不同而变化,过多过少都会对合金的力学性能产生不利影响<sup>[3]</sup>。因此,准确快速测定铝硅合金中稀土元素含量十分重要。

稀土元素的测定多采用光度法<sup>[4]</sup>、X 射线荧光光谱法(XRF)<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[6]</sup>等。光度法仅能测定稀土总量,而且分析时间长,操作繁琐,效率较低;XRF 是稀土分量测定的一种重要手段,适用于固体块样的测定,对样品的直

径和厚度有严格要求;ICP-MS 耐盐性差,高基体浓度会导致很多问题,测定高基体试样前需进行稀释处理,主要应用于痕量/超痕量分析。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽、谱线丰富、能同时测定多元素等优点,现已成为测定稀土元素含量的重要分析手段<sup>[7-9]</sup>。已有使用 ICP-AES 测定铝硅合金中稀土元素的报道<sup>[10]</sup>,但该方法采用 NaOH 溶解样品,会在溶液中引入大量  $Na^+$ ,产生离子化干扰等问题。针对以上问题,本文采用  $HNO_3$  和 HF 溶样,  $HClO_4$  冒烟赶 F,有效避免碱溶法引入  $Na^+$  产生的干扰,利用谱线干扰试验重新确定分析谱线,并用基体匹配法消除基体效应的影响,干扰系数校正法校正光谱干扰,使用 ICP-AES 测定铝硅合金中 La、Ce、Pr、Nd 和 Y,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和工作条件

iCAP6300 型全谱直读等离子体原子发射光谱仪(美国赛默飞世尔公司)。ICP-AES 工作条件如

收稿日期:2017-09-13

作者简介:于英杰(1987—),女,工程师,主要从事金属材料成分分析工作;E-mail:yjyu@imr.ac.cn

下:高频发射功率为 1150 W;辅助气流量为 0.5 L/min;雾化气流量为 1.0 L/min;观测高度为 14 mm;冲洗泵速为 50 r/min;分析泵速为 50 r/min;泵稳定时间为 5 s;样品冲洗时间为 15 s。

### 1.2 试剂

La、Ce、Pr、Nd、Y、Cu、Mg、Fe、Ni、Mn、Ti 单元素标准储备溶液(钢铁研究总院):均为 1000 μg/mL;La、Ce、Pr、Nd、Y 混合标准工作溶液:均为 100 μg/mL,分别移取 10.00 mL La、Ce、Pr、Nd、Y 单元素标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL HCl,稀释至刻度,摇匀备用。

Al 基体溶液:0.01 g/mL,称取 1.0000 g 高纯 Al(纯度大于 99.99%)于 400 mL 锥形瓶中,加 30 mL HCl(1+1),加 5 mL HNO<sub>3</sub>,低温加热至完全溶解,移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀备用。

HNO<sub>3</sub> 和 HF 为优级纯, HClO<sub>4</sub> 为分析纯,实验用水为电阻率为 18.0 MΩ·cm 去离子水。

### 1.3 样品前处理

称取 0.1000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 6 mL HNO<sub>3</sub>(1+1), 3 mL HF,溶解完全后,加少量水,加 3 mL HClO<sub>4</sub>,电热板 200 °C 加热冒烟至近干,取下,冷却,加 5 mL 水,再加 5 mL HCl, 80 °C 加热溶解盐类。冷却至室温,将溶液转移到 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

### 1.4 标准溶液系列的配制

移取 5 份与试样等量的 0.01 g/mL Al 基体溶液,分别置于 100 mL 容量瓶中,加入适量 La、Ce、Pr、Nd、Y 混合标准溶液,加入 5 mL HCl,稀释至刻度,摇匀备用。此标准溶液系列中 La、Ce、Pr、Nd、Y 的质量浓度分别为 0、0.20、1.00、10.00、20.00 μg/mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样方法

铝硅合金的溶解体系有:(1)NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, (2)HCl/HNO<sub>3</sub>+HF<sup>[11]</sup>。体系(1)虽能溶解样品,但样品溶解速度缓慢,且在溶液中引入大量 Na<sup>+</sup>,不仅产生离子化干扰,还易堵塞仪器的雾化器。体系(2)中采用 HF 破坏高 Si,但 F<sup>-</sup>易与溶液中的稀土形成氟化稀土沉淀,影响测定结果的准确性,因此该方法不适于稀土元素的测定。在溶液中加入 HClO<sub>4</sub> 进行冒烟处理,可以有效驱赶溶液中的 F<sup>-</sup><sup>[9]</sup>。因此,综合考虑铝硅合金的特点及稀土元素的性质,最终选择 HNO<sub>3</sub> 和 HF 体系溶样, HClO<sub>4</sub>

冒烟赶 F 的方法处理样品。

### 2.2 分析谱线

在光谱仪谱线库推荐的 La、Ce、Pr、Nd、Y 谱线范围内,选择若干条灵敏度较高的谱线进行研究。根据常见牌号铝硅合金样品中可能存在元素的最大量,配制 900 μg/mL Al、20 μg/mL Cu、Mg、Fe、Ni、Mn、Ti,以及 10 μg/mL La、Ce、Pr、Nd、Y 单一扫描溶液,在待测元素的谱线波长处进行扫描,将各谱线叠加,观察谱线受干扰情况,从中选出受干扰小且信背比高的谱线作为分析谱线。综合考虑,选择 La 333.749 nm、Ce 456.236 nm、Pr 417.939 nm、Nd 406.109 nm 及 Y 371.030 nm 作为分析谱线。

### 2.3 光谱干扰及校正

通过叠加光谱图可知:(1)在分析线两侧背景处,存在其他元素光谱干扰,通过移动左右背景点来避开干扰(见表 1)。(2)在待测元素分析谱线上,基体元素 Al 和共存元素 Cu、Mg、Fe、Ni、Mn、Ti、Y 均对分析谱线不产生光谱干扰, Nd 对 La 333.749 nm 有干扰, Pr、Nd 对 Ce 456.236 nm 有干扰, Ce、Nd 对 Pr 417.939 nm 有干扰, Ce、Pr 对 Nd 406.109 nm 有干扰。为了进一步研究干扰情况,将上述 10 μg/mL 的干扰元素单一扫描液在其干扰的分析谱线上进行扫描,测得其相当于待测元素的质量分数,即干扰量(见表 2)。

表 1 元素分析谱线及背景校正点

Table 1 Spectral line of each element and background correction point

分析谱线 Spectral line/nm	左背景校正点 Left background correction point (pixel)	右背景校正点 Right background correction point (pixel)	测量点 Examination point (pixel)
La 333.749	2	否	7
Ce 456.236	1	12	7
Pr 417.939	1	12, 13	6, 7
Nd 406.109	否	12, 13	7
Y 371.030	否	12, 13	6, 7

由表 2 可知,1% Nd 在 La 333.749 nm 上产生 0.0009% 的干扰,但铝硅合金样品中 La 质量分数通常大于 0.01%,因此 Nd 的干扰可以忽略不计;同上, Pr、Nd 对 Ce 456.236 nm 的影响可忽略;1% Ce 在 Pr 417.939 nm 上产生 0.0046% 的干扰,1% Nd 产生 0.0045% 的干扰,由于合金样品中 Pr 的质量分数通常在 0.001%~0.1% 之间,所以干扰不可忽略;1% Ce 在 Nd 406.109 nm 存在 0.002% 的负干扰,1% Pr 在 Nd 406.109 nm 上产生 0.0145% 的干

表 2 干扰元素及干扰量

Table 2 Interference element and interference percentage

分析谱线 Spectral line/nm	干扰元素 Interference element	干扰量 Interference content w/%
La 333.749	Nd	0.0009
Ce 456.236	Pr	0.0012
	Nd	-0.0012
Pr 417.939	Ce	0.0046
	Nd	0.0045
Nd 406.109	Ce	-0.0020
	Pr	0.0145

扰,干扰不可忽略。对于上述不可避免的干扰需通过干扰系数进行校正<sup>[8,12]</sup>。根据 GB/T 20215—2006《合金钢多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》中干扰系数的求算方法求得光谱干扰校正系数,即干扰元素质量分数为 1% 时相当于分析元素的质量分数, Ce 对 Pr 417.939 nm 的干扰系数为  $4.6 \times 10^{-3}$ , Nd 对 Pr 417.939 nm 的干扰系数为  $4.5 \times 10^{-3}$ , Ce 对 Nd 406.109 nm 的干扰系数为  $-2.0 \times 10^{-3}$ , Pr 对 Nd 406.109 nm 的干扰系数为  $1.45 \times 10^{-2}$ 。求得干扰系数后,根据公式(1)计算待测元素的实际质量分数  $w_j(\%)$ 。

$$w_j = w_j' - \sum_{i=1}^n k_{ij} w_i \quad (1)$$

式中: $w_j'$ 为分析元素  $j$  的表观质量分数,%; $w_i$  为干扰元素  $i$  的质量分数,%; $k_{ij}$  为干扰元素  $i$  对分析元素  $j$  的干扰系数。

表 4 校准曲线的线性范围、线性方程、相关系数以及检出限

Table 4 Linear range, linear equation, correlation coefficient of calibration curve and detection limit

分析线 Analytical line/nm	线性范围 Linear range w/%	线性方程 Regression equations	相关系数( $r$ ) Correlation coefficient	检出限 Detection limit w/%
La 333.749	0.01~2.00	$y=61541.910x-7.011$	0.9999	0.0003
Ce 456.236	0.01~2.00	$y=15280x-59.176$	0.9998	0.0018
Pr 417.939	0.005~2.00	$y=15038.170x+24.091$	0.9998	0.0012
Nd 406.109	0.005~2.00	$y=19986.206x+2.454$	0.9998	0.0009
Y 371.030	0.005~2.00	$y=280523.585x-30.993$	0.9999	0.0003

次测定,按标准偏差的 3 倍作为检出限,见表 4。

## 2.6 方法的精密度和回收率

由于没有找到合适的同时含有 La、Ce、Pr、Nd 和 Y 的铝硅合金试样,称取 0.1000 g 稀土铝合金标准样品(GSBA 64030-89)于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯

## 2.4 基体效应的影响

吸取 1 mL La、Ce、Pr、Nd、Y 混合标准溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )于 4 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 0、5.0、10、20 mL 铝基体溶液(0.01 g/mL),用水稀释至刻度,摇匀,测定 La 333.749 nm、Ce 456.236 nm、Pr 417.939 nm、Nd 406.109 nm 以及 Y 371.030 nm 波长处的净强度,通过加入铝基体溶液与未加入铝基体溶液时各元素的谱线净强度的比值(见表 3),考察铝基体对待测元素的影响。结果表明,铝基体对 La、Ce、Pr、Nd、Y 的测定存在负干扰,因此,需在配制标准溶液系列时加入相应量的铝来消除基体效应的影响。

表 3 Al 基体对 La、Ce、Pr、Nd、Y 测定的影响

Table 3 Influence of Al matrix on La, Ce, Pr, Nd, Y

元素 Element	加入铝基体时净强度与未加入铝基体的比值 Ratio of net intensity with added Al matrix and without added Al matrix		
	0.05 g Al	0.10 g Al	0.20 g Al
La	0.949	0.936	0.893
Ce	0.956	0.942	0.892
Pr	0.914	0.881	0.814
Nd	0.932	0.901	0.839
Y	0.913	0.866	0.791

## 2.5 校准曲线和检出限

在 ICP-AES 最佳工作条件下对标准溶液系列进行测定,以待测元素的质量浓度为横坐标,其发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。校准曲线的线性范围、线性方程、相关系数见表 4。对空白溶液进行连续 10

中,加入 Y 标准溶液合成待测试样(加入量相当于 0.005% Y),按实验方法 1.3 对试样进行前处理。在最佳仪器工作参数下,对合成的试样进行测定并进行加标回收试验,计算其相对标准偏差(RSD)以及回收率,结果见表 5。

表 5 精密度和回收率  
Table 5 Precision and recovery

元素 Element	测定值 Found $w/\%$	相对标准偏差 RSD ( $n=6$ )/%	加标量 Added $w/\%$	测定总量 Total found $w/\%$	回收率 Recovery/ %
La	0.113	0.51	0.05	0.160	94
			0.30	0.410	99
Ce	0.237	0.50	0.10	0.332	95
			0.60	0.829	99
Pr	0.027	1.9	0.01	0.0364	94
			0.06	0.0862	99
Nd	0.089	1.2	0.03	0.118	97
			0.20	0.293	102
Y	0.0051	2.4	0.002	0.0072	105
			0.01	0.0154	103

### 3 样品分析

为了验证本方法的可靠性,选取含有稀土的铝

合金标准样品进行测定,结果见表 6。由表 6 知本法与 ICP-MS 法对照结果基本吻合,能够满足实际分析测试的需求。

表 6 标准样品分析结果对照  
Table 6 Comparison of test results of CRMs

标准样品 CRM	方法 Method	测定值 Found $w/\%$					测定值加和 Sum $w/\%$	认定值 Certified $w/\%$
		La	Ce	Pr	Nd	Y	RE	RE
铝合金 H6	ICP-AES	0.015	0.329		0.014	0.004	0.362	0.37
	ICP-MS	0.014	0.327		0.013	0.004	0.358	
GSBA64030-89 稀土铝合金	ICP-AES	0.113	0.237	0.027	0.089		0.466	0.48
	ICP-MS	0.112	0.238	0.026	0.087		0.463	
铝基稀土合金 2 号 Al-1	ICP-AES	0.031	0.070	0.009	0.026		0.135	0.143
	ICP-MS	0.030	0.072	0.009	0.025		0.136	

### 参考文献:

[1] 王杰芳, 谢敬佩, 刘忠侠, 等. 国内外铝硅活塞合金的研究及应用述评[J]. 铸造, 2005, 54(1): 24-27.  
WANG Jie-fang, XIE Jing-pei, LIU Zhong-xia, et al. Review on the research and application of Al-Si piston alloy at home and abroad[J]. Foundry, 2005, 54(1): 24-27.

[2] 赵继涛, 尹冬松, 王振清. Ce 含量对铝硅合金组织与力学性能的影响[J]. 黑龙江科技大学学报, 2016, 26(6): 649-652.  
ZHAO Ji-tao, YIN Dong-song, WANG Zhen-qing. Effect of Ce content on microstructure and mechanical properties of Al-Si alloy[J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology, 2016, 26(6): 649-652.

[3] 孔凡校, 李华基, 德雪红. 稀土在 Al-Si 活塞合金中的作用及其机理[J]. 冶金丛刊, 2007(4): 36-39.  
KONG Fan-xiao, LI Hua-ji, DE Xue-hong. Action and mechanism of rare earth elements in Al-Si piston alloy

[J]. Metallurgical Collections, 2007(4): 36-39.

[4] 吴诚, 范国英. 偶氮氯膦 mN 分光光度法快速测定有色金属合金中稀土元素总量及铈组稀土元素[J]. 分析试验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory), 1983(5): 8-12.

[5] 普旭力, 蔡继杰, 王伟, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定镧铈镨钕稀土合金[J]. 冶金分析, 2015, 35(1): 34-37.  
PU Xu-li, CAI Ji-jie, WANG Wei, et al. Determination of lanthanum-cerium-praseodymium-neodymium rare earth alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(1): 34-37.

[6] 张立锋, 张秀艳, 张翼明, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定镧镁合金中稀土杂质[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): 33-37.  
ZHANG Li-feng, ZHANG Xiu-yan, ZHANG Yi-ming, et al. Determination of rare earth impurities in lanthanum-magnesium alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 33-37.

- [7] 庞晓辉,高颂,李亚龙,等.ICP-OES法测定铝合金中Y、La、Pr、Sm、Ce、Gd和Nd[J].分析仪器,2012(2):41-44.  
PANG Xiao-hui,GAO Song,LI Ya-long,et al.Determination of rare-earth elements in Al based alloy by ICP-OES[J].Analytical Instrumentation,2012(2):41-44.
- [8] 褚连青,李健,毛新齐.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中铈钪钇镧钕钇[J].冶金分析,2017,37(5):45-48.  
CHU Lian-qing,LI Jian,MAO Xin-qi.Determination of cerium, erbium, gadolinium, lanthanum, neodymium and yttrium in titanium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis, 2017,37(5):45-48.
- [9] 吕水源,陈辉,林华,等.ICP-AES法测定稀土(镁)硅铁中La和Ce[J].冶金分析,2002,22(6):38-39,42.  
LÜ Shui-yuan,CHEN Hui,LIN Hua,et al.Determination of La,Ce in rare earth ferro-silicon or rare earth ferrosili-
- comagnesium by ICP-AES[J].Metallurgical Analysis, 2002,22(6):38-39,42.
- [10] 刘毅生,江瑞源,刘昭,等.硅铝合金中稀土及非稀土元素的ICP-AES法测定[J].分析实验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory),1989(6):56-57.
- [11] 吴建之.铝硅合金中硅、铁、锌、铜、锰、钛、镁等元素的同时测定[J].浙江大学学报:理学版,2000,27(4):420-423.  
WU Jian-zhi.Determination of Si,Fe,Zn,Cu,Mn,Ti and Mg elements in aluminum-silicon alloy[J].Journal of Zhejiang University: Sciences Edition, 2000, 27(4): 420-423.
- [12] 吴波英,黄少文.ICP-AES在稀土元素分析中的抗干扰技术的应用及进展[J].稀土,2005,26(5):20-25,63.  
WU Bo-ying,HUANG Shao-wen.Application and development of the correction techniques of interferences in the analysis of rare earth elements by ICP-AES[J].Chinese Rare Earths,2005,26(5):20-25,63.

## Determination of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and yttrium in aluminum-silicon piston alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

YU Ying-jie<sup>1</sup>, SUN Ying<sup>2</sup>, MA Hong-bo<sup>2</sup>

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

**Abstract:** The sample was dissolved with nitric acid and hydrofluoric acid. The fluorine was removed by perchloric acid fuming to avoid the generation of rare earth fluoride precipitates. La 333.749 nm, Ce 456.236 nm, Pr 417.939 nm, Nd 406.109 nm and Y 371.030 nm were selected as the analytical lines. The background points were deducted to eliminate the matrix interference. The spectral interference was overcome using interference coefficient method. The standard solution series were prepared by matrix matching method to eliminate the influence of matrix effect. The contents of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and yttrium in Al-Si piston alloy were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results showed that the determination range for lanthanum and cerium was 0.01%-2.00%, and the determination range for praseodymium, neodymium and yttrium was 0.005%-2.00%. The linear correlation coefficients of calibration curves were not less than 0.9998. The detection limits of elements were between 0.0003% and 0.0018%. The contents of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and yttrium in synthetic sample of rare earth aluminum alloy were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD,  $n = 6$ ) were between 0.50% and 2.4%. The recoveries were between 94% and 105%. The proposed method was applied for the determination of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and yttrium in aluminum alloy standard samples containing rare earths. The found results were consistent with those obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The measured total content of rare earths was also in good agreement with the certified value.

**Key words:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); aluminum-silicon piston alloy; lanthanum; cerium; praseodymium; neodymium; yttrium