

# 火焰原子吸收光谱法测定钕铁硼磁铁中铅

黄豪杰, 朱 隽, 许菲菲

(义乌出入境检验检疫局, 浙江义乌 322000)

**摘要:** 钕铁硼磁铁已在日用消费品中广泛使用, 随着日用消费品环保质量要求的提高, 也就产生了测定钕铁硼磁铁中的铅含量需求。采用王水溶样, 于谱线 Pb 283.3 nm 处, 采用氙灯扣背景, 以铁基体匹配法建立校准曲线, 实现了空气-乙炔火焰原子吸收光谱法对钕铁硼磁铁中铅含量的测定。实验详细讨论了样品中主要基体元素钕、铁、硼对测定的影响。结果表明, 样品中硼和钕对铅测定的影响可忽略; 而铁基体对测定的干扰不可忽略。按照钕铁硼磁铁主体硬磁相结构式  $Nd_2Fe_{14}B$  估算出铁在磁铁中的大致质量分数为 71%, 据此, 可推算出按照实验方法消解定容后样品溶液中铁的质量浓度约为 2840 mg/L。试验表明铁的质量浓度在 1600~3600 mg/L 范围内时铅的吸光度保持稳定, 但相对于基体空白的吸光度均高出很多。因此, 实验最终选择匹配 2800 mg/L 的铁来消除基体干扰。在选定的实验条件下, 方法线性范围为 0.10~5.00 mg/L, 相关系数为 0.999, 检出限为 0.02 mg/L。按照实验方法对 3 个钕铁硼磁铁实际样品中铅进行测定, 平行测定 6 次结果的相对标准偏差 (RSD) 小于 6%, 回收率在 93%~103% 之间。根据日用消费品中铅限值要求, 配制铅质量分数为 1000 mg/kg 的钕铁硼磁铁模拟样品并按实验方法进行分析, 得到的结果与理论值基本一致。

**关键词:** 钕铁硼; 磁铁; 铅; 火焰原子吸收光谱法 (FAAS); 基体干扰

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2018)03-0075-05

有“磁王”美誉之称的钕-铁-硼系稀土永磁材料因为具有原料丰富、价格相对低廉、磁能积高等优点, 已在家电、医疗、饰品、箱包等领域众多产品中被广泛使用<sup>[1-2]</sup>。铅, 作为环境污染高度关注的化学物质, 可能以杂质形式存在于原料及工艺设备中, 从而影响成品的质量。随着产品环保质量要求的提高, 对测定钕铁硼磁铁中铅含量的需求也不断增加, 因此建立快速简便的分析方法具有很强的现实意义。目前已有文献研究了用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定钕铁硼永磁材料中常量元素及微量元素<sup>[3-6]</sup>, 一氧化二氮-乙炔原子吸收光谱法 (AAS) 测定钕铁硼合金中铝量<sup>[7]</sup>, 以及还有一些用电热原子吸收光谱法测铁基样品中铅<sup>[8-10]</sup>的方法, 但鲜见对钕铁硼磁铁中铅含量的检测。当前日用消费品中铅限量为 1000 mg/kg<sup>[11-12]</sup>, 磁铁作为日用消费品组成的一部分, 同样适用这个限值要求, 元素测量范围一般都在百万分之一数量级的火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 可以满足这样的检测需求。本文考

查了钕铁硼磁铁中主要基体元素钕、铁、硼对铅的影响, 采用铁基体匹配法, 建立了空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定钕铁硼磁铁中铅含量的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及工作条件

AA-7000 原子吸收分光光度计 (日本岛津)。铅单元素空心阴极灯 (北京曙光明电子光源仪器有限公司); 设置光学参数: 波长为 283.3 nm, 狭缝宽为 0.7 nm, 点灯方式为 BGC-D2 (氙灯扣背景), 灯电流为 7 mA; 最佳工作条件: 空气-乙炔火焰流量比为 15:2, 燃烧头高度为 7 mm。

### 1.2 主要试剂

铅 o2si-060082-02-01、钕 o2si-060060-02-01、硼 o2si-060005-02-01 标准溶液 (上海安谱实验科技股份有限公司): 1000 mg/L; 铁粉 (国药集团化学试剂有限公司); 光谱纯; 铁标准溶液: 50 g/L, 称取 2.5 g 铁粉用 25 mL 左右王水加热消解后定容至 50 mL;

收稿日期: 2017-10-25

作者简介: 黄豪杰 (1983—), 男, 工程师, 主要从事日用消费品中有毒有害物质的检测; E-mail: huanghj200@163.com

铅标准溶液: 100 mg/L, 移取 10 mL 1000 mg/L 铅标准溶液用 16% 王水 (体积分数, 下同) 稀释至 100 mL; 钕铁硼磁铁标准溶液: 按钕、铁、硼元素总质量为 0.1000 g 以及其质量比为 27:71:2 计算, 依次移取 1.4 mL 50 g/L 铁标准溶液、27 mL 1000 mg/L 钕标准溶液、2 mL 1000 mg/L 硼标准溶液置于 50 mL 烧杯中, 加热浓缩至 10 mL 左右, 用 16% 王水稀释定容至 25 mL。

盐酸、硝酸均为优级纯; 实验室用水为符合 GB/T6682—2008 要求的二级纯化水。

### 1.3 标准溶液系列的配制

在 6 个 100 mL 容量瓶内预先加入 2.8 mL 50 g/L 铁标准溶液进行铁基体匹配 (相当于 2800 mg/L 铁), 再分别移取 0、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mL 100 mg/L 铅标准溶液, 用 16% 王水稀释至 100 mL, 配制成质量浓度依次为 0、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 mg/L 的铅标准溶液系列。

### 1.4 样品的测定

准确称取 0.1000 g 样品, 加入 4 mL 王水, 加热消解、过滤后, 用水定容至 25 mL, 待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 谱线选择

采用原子吸收光谱法测铅元素含量的谱线主要有 Pb 217.0、Pb 283.3、Pb 261.4 nm, 目前已经有文献观测到 Pb 217.0 nm 处存在 Ar 271.1 nm、Ne 217.6 nm、Cu 216.5 nm 的干扰吸收线, Pb 261.4 nm 处存在 W 261.4 nm 的干扰吸收线, 而 Pb 283.3 nm 处还未观测到存在重叠的干扰吸收线<sup>[13]</sup>, 因此谱线最终选择 Pb 283.3 nm。

### 2.2 测定介质

试验发现, 王水可以将样品溶解完全, 且由于硝酸、盐酸本身对光谱分析产生的干扰可忽略, 故实验选用王水溶样。同时, 进一步考察了介质为 0~40% (体积分数) 王水对铅吸光度的影响, 结果见表 1。表 1 数据表明, 0.5 mg/L 铅在 16% 王水介质中的吸光度与 0~40% 王水的差值在 ±0.0006 之内, 这说明在 0~40% 王水中进行测定对结果的影响可忽略。考虑到溶样时溶液酸度为 16% 王水介质, 因此, 实验选取测定介质约为 16% 王水。

### 2.3 钕、硼、铁 3 种基体元素对测定的影响

原子吸收光谱法谱线干扰少, 大多数情况下共存元素对被测定元素不产生干扰。但是当存在高浓度基体时, 可能会产生背景吸收, 影响分析结果, 这

表 1 不同体积分数王水对铅测定的影响

Table 1 Influence of aqua regia with different volume fraction on the absorbance of Pb

试剂 Agent	体积分数 Volume fraction/%	铅的吸光度 Absorbance of Pb
	0	0.0077
	1	0.0081
王水	16	0.0083
	32	0.0088
	40	0.0088

就需要结合不同的样品来具体分析基体对被测元素的影响。各类 Nd-Fe-B 磁体主要成分都是硬磁性的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相, 除此之外还包括富 Nd 项和富 B 相, 还有一些 Nd 氧化物和 α-Fe、FeB、FeNd 等软磁相, 硬磁性的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相决定了磁体磁性<sup>[14]</sup>。通过主体硬磁性的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相结构式估算出实际样品中主要成分的大概质量分数如下: 钕 27%, 铁 71%, 硼 2%。试验分别考察了这 3 种基体元素对测定的影响。

### 2.3.1 钕和硼

按照硼和钕在样品中的大概质量分数计算按照实验方法消解定容后样品溶液中硼和钕的质量浓度分别约为 80 mg/L 和 1080 mg/L。固定铅质量浓度为 0.50 mg/L, 试验分别在硼质量浓度为 20~200 mg/L 以及钕质量浓度为 100~1200 mg/L 时考察了这 2 种元素对测定的影响, 结果见表 2。由表 2 可见, 当硼质量浓度为 20~200 mg/L 或钕质量浓度为 100~1200 mg/L 时, 铅的吸光度变化值在 ±0.0003 范围内, 这说明在试验范围内, 硼或钕对铅测定的影响可忽略。综上可知, 样品中硼和钕对铅测定的影响可忽略。

表 2 不同质量浓度的 B 和 Nd 分别对 Pb 吸光度的影响

Table 2 Influence of B and Nd with different mass fraction on the absorbance of Pb

元素 Element	质量浓度 Mass concentration/(mg/L)	铅的吸光度 Absorbance of Pb
B	20	0.0081
	50	0.0083
	100	0.0083
	200	0.0082
Nd	100	0.0082
	400	0.0085
	800	0.0085
	1200	0.0084

### 2.3.2 铁

按照铁在样品中的大概质量分数计算按照实验方法消解定容后样品溶液中铁的质量浓度约为 2840 mg/L。固定铅质量浓度为 0.50 mg/L,试验在铁质量浓度为 1600~3600 mg/L 时考察了其对测定的影响,结果见表 3。由表 3 可见,在 1600~3600 mg/L 铁基体中,铅的吸光度在 0.0099~0.0103 之间,吸光度相对比较稳定,4 个水平下平均吸光度值为 0.0101,和 16%王水基体吸光度值相差 0.0018,说明铁对铅干扰相对较大,虽然用氘灯连续光源做了背景校正,但还是存在一些误差,需要对铁含量进行基体匹配以消除其干扰。

表 3 不同质量浓度的 Fe 对 Pb 吸光度的影响  
Table 3 Influence of Fe with different mass fraction on the absorbance of Pb

元素 Element	质量浓度 Mass concentration/(mg/L)	铅的吸光度 Absorbance of Pb
Fe	1600	0.0099
	2000	0.0102
	2800	0.0100
	3600	0.0103

### 2.4 基体效应的校正

考虑到钕铁硼磁铁样品消解定容后铁基体的质量浓度在 2800 mg/L 左右,选择匹配 2800 mg/L 的铁基体来消除干扰。表 4 中,2 号 2800 mg/L 铁基体吸光度同 1 号 16%王水相比高 0.0012,同准确匹配钕、铁、硼 3 个元素质量浓度的 3 号基体相比低

0.0001,说明匹配 2800 mg/L 的铁基体可以校正基体效应,而钕、硼的基体效应可以不用考虑。

表 4 不同组分基体的空白吸光度

Table 4 The absorbance of blank in different matrices

编号 No.	基体组成 Matrix components	吸光度 A
1	16%王水	0.0013
2	2800 mg/L 铁	0.0025
3	1080 mg/L 钕,2840 mg/L 铁,80 mg/L 硼	0.0026

### 2.5 校准曲线线性范围及检出限

按照预先设定的工作条件,待仪器稳定后,对标准溶液系列进行测定,以铅的质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。结果表明,铅的质量浓度在 0.10~5.00 mg/L 时与吸光度值呈线性,得到线性回归方程为  $A = 0.0165\rho + 0.00221$ ,相关系数为 0.999。

在选定的实验条件下对 2800 mg/L 铁基空白溶液连续测定 11 次,以 3 倍标准偏差计算检出限,得到该方法中铅的检出限为 0.02 mg/L。

### 2.6 精密度和回收率试验结果

随机选取 3 种钕铁硼磁铁样品,按实验方法进行铅含量测定,每组样品平行测定 6 次用于精密度计算,另外每组样品再平行选取 6 份进行加标回收试验,结果见表 5。由表 5 可见,3 种样品的相对标准偏差(RSD)均小于 6%,回收率在 93%~103% 之间。

表 5 钕铁硼磁铁样品中铅的测定结果

Table 5 Determination results of lead in neodymium-iron-boron magnetic alloy samples

样品编号 Sample No.	测定值 Found/(mg/kg)	平均值 Average/(mg/kg)	相对标准偏差 RSD/%	加标量 Added/(mg/kg)	测得总量 Total found/(mg/kg)	回收率 Recovery/%
1	14.2,15.8,14.4,15.7,15.8,14.2	15.0	5.3	20.0	34.3	97
2	8.9,8.6,9.5,8.5,9.2,8.0	8.8	5.7	20.0	27.4	93
3	22.4,21.1,22.5,22.6,21.9,22.2	22.1	2.7	20.0	42.6	103

### 2.7 模拟样品分析

为了匹配日用消费品中铅 1000 mg/kg 的限量,预先在 50 mL 烧杯中加入 1.0 mL 100 mg/L 铅标准溶液,然后按钕铁硼磁铁标准溶液的配制方法,配制模拟样品待测溶液,模拟样品中铅的理论值为 1000 mg/kg,平行测定 6 次,结果分别为 1015、1011、1018、1031、1012、1026 mg/kg,平均值为

1019 mg/kg,与理论值基本一致。

### 参考文献:

- [1] 胡伯平.钕铁硼稀土磁体产业发展及市场前景[J].磁性材料及器件,2012,43(6):1-8.  
HU Bo-ping.Development of Nd-Fe-B rare earth magnet industry and market prospect [J].Journal of Magnetic Materials and Devices,2012,43(6):1-8.

- [2] 闫文龙, 颜世宏, 于敦波, 等. 烧结钕铁硼的发展及其应用现状[J]. *金属功能材料*, 2008, 15(6): 33-37.  
YAN Wen-long, YAN Shi-hong, YU Dun-bo, et al. Application and development of sintered NdFeB magnets in the world[J]. *Metallic Functional Materials*, 2008, 15(6): 33-37.
- [3] 徐静, 李明来, 李世鹏, 等. ICP-AES法高精度测定钕铁硼合金中主量元素[J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(2): 234-239.  
XU Jing, LI Ming-lai, LI Shi-peng, et al. Determination of main components in Nd-Fe-B alloy with high precision by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2014, 32(2): 234-239.
- [4] 代春燕. ICP-OES法同时测定钕铁硼合金中20种元素含量[J]. *广州化工*, 2013, 41(17): 122-124.  
DAI Chun-yan. Simultaneous determination of twenty elements in Nd-Fe-B alloy by ICP-OES[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2013, 41(17): 122-124.
- [5] 刘晓杰, 许涛, 于亚辉, 等. ICP-AES法测定钕铁硼废料中非稀土杂质[J]. *稀土*, 2013, 34(6): 51-55.  
LIU Xiao-jie, XU Tao, YU Ya-hui, et al. Determination of non-rare earth impurities in NdFeB waste by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Chinese Rare Earths*, 2013, 34(6): 51-55.
- [6] 刘永明. ICP-AES法测定钕铁硼永磁材料中常量元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(10): 1257-1259.  
LIU Yong-ming. Determination of main components in Nd-Fe-B magnetic materials by ICP-AES[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(10): 1257-1259.
- [7] 许涛, 宋秀荣. 钕铁硼合金中铝量的测定— $N_2O-C_2H_2$ 原子吸收光谱法[J]. *稀土*, 2000, 21(1): 49-52.  
XU Tao, SONG Xiu-rong. Determination of aluminum in NdFeB alloy by  $N_2O-C_2H_2$  flame atomic absorption spectrometric method[J]. *Chinese Rare Earths*, 2000, 21(1): 49-52.
- [8] Garcia I L, Cordoba M H. Fast determination of lead in commercial iron oxide pigments by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a slurry technique[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1989, 4(8): 701-704.
- [9] Barbosa U A, Santos I F, Santos A M, et al. Determination of Lead in Iron Supplements by Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Analytical Letters*, 2016, 49(6): 799-807.
- [10] Vanloo B, Dams R, Hoste J, et al. Determination of bismuth and lead in steel and cast iron by hydride generation and zeeman atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1983, 151(2): 391-400.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化委员会. GB/T 26572—2011 电子电气产品中限用物质的限量要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化委员会. GB 28480—2012 饰品 有害元素限量的规定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [13] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册 第3分册: 光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 340-344.
- [14] 严密, 彭晓领. 磁学基础与磁性材料[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2006: 141-160.

## Determination of lead in neodymium-iron-boron magnetic alloy by flame atomic absorption spectrometry

HUANG Hao-jie, ZHU Jun, XU Fei-fei

(Yiwu Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Yiwu 322000, China)

**Abstract:** The neodymium-iron-boron magnetic alloy has been widely used in goods for everyday consumption. With the increasing requirements of goods for everyday consumption in environmental quality, the determination of lead content in neodymium-iron-boron magnetic alloy was attracting attention. The sample was dissolved with aqua regia. The calibration curve was established by iron matrix matching method, and the background was deducted by deuterium lamp. Thus, a determination of lead content in neodymium-iron-boron magnetic alloy by air-acetylene flame atomic absorption spectrometry was realized at spectral line of Pb 283.3 nm. The effect of main matrix elements including neodymium, iron and boron in sample on determination of lead was systemically investigated. The results showed that the influence of boron and neodymium could be ignored. However, the interference of iron could not be neglected. According

to the structural formula ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) of main hard magnetic phase in neodymium-iron-boron magnetic alloy, the mass fraction of iron was approximately 71%. It could be calculated that the mass concentration of iron in sample solution was about 2840 mg/L after the sample was digested and diluted to constant volume according to the experimental method. The experiments indicated that the absorbance of lead were stable when the mass concentration of iron was in range of 1600-3600 mg/L, while, they were much higher than that of matrix blank. Therefore, the matrix interference was finally eliminated by matching 2800 mg/L of iron. Under the selected experimental conditions, the linear range of method was 0.10-5.00 mg/L, the correlation coefficient was 0.999, and the detection limit was 0.02 mg/L. The content of lead in three neodymium-iron-boron magnetic alloy actual samples was determined according to the experimental method. The relative standard deviation (RSD,  $n=6$ ) was less than 6%, and the recoveries were between 93% and 103%. According to the limit requirement of lead in goods for everyday consumption, the simulated sample of neodymium-iron-boron magnetic alloy with lead content of 1000 mg/kg was prepared and determined by the proposed method. The results were basically consistent with the theoretical values.

**Key words:** neodymium-iron-boron; magnetic alloy; lead; flame atomic absorption spectrometry (FAAS); matrix interference