

# ICP-AES 半智能直接测定稀土氧化物\*

贺柏龄 潘建敏 何平 李劲枝

(广东进出口商品检验局 广州 510060)

杨芃原\*\* 王小如 黄本立

(厦门大学化学系 厦门 361005)

## 摘要

本文报道了一种用 ICP-AES 直接测定稀土氧化物的半智能方法,稀土基体对某一稀土分析谱线的光谱干扰被预先扫描并存储于谱图集中。在实际测定中,相应的干扰谱图被调用,参加扣除干扰谱线影响的校正计算。结果表明该法令人满意。

**关键词:** 稀土氧化物分析, ICP-AES, 半智能方法, 干扰谱图。

目前用 ICP-AES 直接测定稀土氧化物中稀土元素时,对谱线干扰一般采用高峰背景扣除校正法,但在所用仪器色散率有限的情况下,这种传统校正法只能消除部分谱线干扰,故准确度受到限制。因此,发展智能和半智能校正法一直受到分析家的关注<sup>[1~6]</sup>。根据检测稀土氧化物的需要,本工作研制了半智能校正稀土干扰谱线的软件,建立了 ICP-AES 半智能直接测定稀土氧化物的分析方法。本法的抗谱线干扰能力比传统法有较大的提高,特别适用于测定混合稀土氧化物中的各稀土元素,方法的准确度和精密度都令人满意。

## 1 方法原理

设元素  $j$  分析线  $\lambda$  波长处的表观发射强度  $I_j(\lambda)$  为实际发射强度  $I_{jo}(\lambda)$  和干扰成分  $i$  在波长  $\lambda$  处的发射强度  $I_i(\lambda)$  的累加,则:

$$I_j(\lambda) = I_{jo}(\lambda) + \sum_{i=1}^n I_i(\lambda) \quad (1)$$

利用 ICP-AES 中发射强度与相关浓度  $C_i$  的动态范围较宽的特点,则式(1)为

$$I_j(\lambda) = I_{jo}(\lambda) + \sum_{i=1}^n C_i \left( \frac{I_i(\lambda)}{C_i} \right) \quad (2)$$

式中,  $I_i(\lambda)/C_i$  项实际上是干扰成分  $i$  在波长  $\lambda$  处的灵敏度系数,可预先测得。将式(2)扩展至  $m$  个待测元素,式(2)则变成  $m \times n$  的方程组。

通常,峰面积法比峰高法分析精度好。若采用峰面积法,且主要干扰元素只有几个,则得差减简式:

$$\int_{-\Delta\lambda}^{+\Delta\lambda} d\lambda I_{jo}(\lambda) = \int_{-\Delta\lambda}^{+\Delta\lambda} d\lambda I_j(\lambda)$$

\* 通讯联系人

\*\* 国家进出口商品检验局资助项目,国家自然科学基金部份资助项目。

$$\begin{aligned}
 & - C_i/C_i \int_{-\Delta\lambda}^{+\Delta\lambda} d\lambda I_i(\lambda) \\
 & - C_k/C_k \int_{-\Delta\lambda}^{+\Delta\lambda} d\lambda I'_k(\lambda) - \Delta
 \end{aligned} \quad (3)$$

式中,  $\Delta$  为以头几项主要干扰为例时忽略其他干扰小项后的误差,  $\int_{-\Delta\lambda}^{+\Delta\lambda} d\lambda I'_i(\lambda)$  表示浓度为  $C_i$  的干扰元素在波长  $\lambda$  处的轮廓, 称为干扰谱线轮廓。可同时调用众多事先扫描得到的干扰谱图组成的干扰谱图集, 并可参与如式 3 所示扣除干扰背景的运算。

在运算软件中由于使用了简式(3), 而使迭代次数大大减少。扣除干扰背景的准确性主要取决于元素灵敏度系数  $I_i(\lambda)/C_i$  的波动。实验中采用了人工干预的办法。根据测定时元素灵敏度系数的波动情况, 在扣除干扰背景的运算中适当调整原元素灵敏度系数, 使其与波动相一致, 以求干扰谱线轮廓最有效地从分析谱线轮廓中扣除。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

澳大利亚立柏 8440 PLASMALAB 顺序扫描式 ICP-AES 单元。主要操作参数 RF 频率 40.68 MHz, RF 功率 1.2 kw, 中心气流 1 L/min, 观察高度 15 mm, 单色仪狭缝 20  $\mu\text{m}$ , 扫描窗口 0.04 nm。

### 2.2 稀土标液

99.99% 纯度稀土氧化物(湖南稀土研究所产)溶解于  $\text{HNO}_3$  中配制成稀土含量为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 5%  $\text{HNO}_3$  贮备液。使用时混合稀释或稀释至所需浓度的 2.5%  $\text{HNO}_3$  溶液。

### 2.3 干扰谱图库建立

对以下稀土元素的分析线建立了其他稀土元素对该分析线的干扰谱图, Lu 446.656(单位 nm, 以下省略), 350.739, Yb 328.937, 369.419, Tm 346.220, 345.508, Er 337.271, 369.265, Ho 345.600, 341.646, Y 371.030, 360.192, Dy 353.170, 353.602, Tb 350.917, 353.674, Gd 342.246, 342.508, Eu 381.967, 412.970, Sm 359.260, 428.079, Nd 401.225, 430.358, Pr 390.844, 422.535, Ce 413.765, 418.660, La 379.478, 392.922。干扰元素的浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 干扰元素在分析线处的轮廓(包括强度信息)和浓度一起存入计算机组成谱图集。

## 3 结果与讨论

### 3.1 扣除干扰评价

分析样品的轮廓扣除背景后, 已基本上与标液轮廓相一致, 可较准确地定量峰高或峰面积。用分析样品(钐钨 D 号)中的 Gd 经测试和计算, 在未扣干扰背景时, 给出样品中的 Gd 浓度值为 41.12%, 而当扣除干扰背景后, 分析结果为 33.42%, 和参考值 33.32% 均在统计误差之内, 见图 1 所示。图 1 中的曲线 A 为标液轮廓; 曲线 B 为综合干扰轮廓(从干扰谱线图中调用有干扰的谱图后叠加); 曲线 C 为分析样品轮廓; 曲线 D 为扣除干扰背景后的样品轮廓, 曲线 A, B, C, D 均经放大显示)。从曲线 D 所示轮廓看, 已基本消除干扰谱线的影响。

### 3.2 实际样品分析:

表 1 给出了实际样品的分析结果。其中富钐 B 和富钇 C 和钐钨 D 为商检系统 1991 年

抽查样品,其参考值给出了三家抽查单位的测试结果。样品钐钕钆 2410544 号为送验样品,其参考值是收验单位的分析结果。

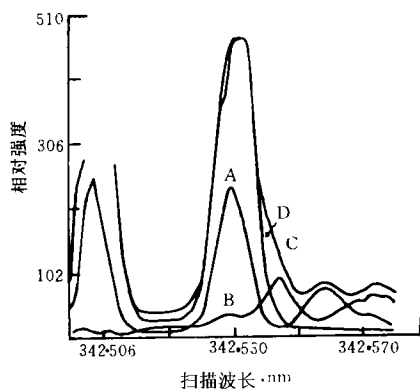


图 1 半智能方法扣除干扰谱线轮廓

A. 标准溶液信号轮廓; B. 干扰谱线信号轮廓; C. 分析样品信号轮廓; D. 扣除干扰轮廓后分析信号轮廓。

表 1 样品分析结果

样品号	稀土氧化物成分 *	本法测定值, % **	SD%	参考值	
				ICP ***	X-荧光
富钐 B	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	4.69	±0.02	4.89 4.90	4.88
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	0.69	±0.02	0.68 0.72	0.67
	Y <sub>1</sub> O <sub>3</sub> /TREO	14.58	±0.04	13.02 14.44	14.46
富钇 C	Y <sub>1</sub> O <sub>3</sub> /TREO	62.60	±0.70	62.50 62.40	62.32
钐钕钆 D	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	46.69	±0.40	46.82 48.52	46.78
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	8.40	±0.10	8.48 8.46	8.33
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	32.68	±0.60	33.32 32.66	33.80
钐钕钆 2410522	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	38.42	±0.37		38.52
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	8.04	±0.10		8.07
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TREO	46.68	±0.40		46.46

\* 稀土总量(TREO)采用广东商检测定结果计算

\*\* 两次以上测定平均结果

\*\*\* ICP测定结果为两家抽查单位的分析值

### 3.3 结果的重现性

考察分析结果的重现性,由不同操作人员,在不同时间(三个月内),分析样品钆铈钆,结果表明相对标准偏差在0.5%~2%之间,结果令人满意。

#### 参 考 文 献

- 1 Sulcek Z, Ribeska I, Sixta V, Pauker T. *Atom. Spectrosc.*, 1989, 10:4
- 2 陈浩,江祖成,廖振孙,廖振超,赖志远. *理化检验*, 1990, 26:268
- 3 顾全福,周朝雁. *分析实验室*, 1991, 10:48
- 4 Boumans P W J M, Kraking J J A M, Heijms Q H M. *Spectrochim Acta*, 1988, 43B, 1365
- 5 Boumans P W J M, He Zhi Zhuang, Kraking J J A M, Tilrooy J A, Masson F J M j. *Spectrochim Acta*, 1989, 44B, 31
- 6 Hassan S M, Loax N T. *Spectrochim Acta*, 1990, 45B, 719

(收稿日期:1994.6.30)

## Semi-intelligent Determination of Rare-earth Oxides by ICP-AES

He Bolin, Pan Jianming, He Ping, Li Jinzhi

(Guangdong Import and Export Commodity Inspection Bureau, Guangzhou, 510060)

Yang Pengyuan\*, Wang Xiaoru, Huang Benli

(Department to Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

#### Abstract

A semi-intelligent method for the direct determination of rare-earth oxides by ICP-AES is described. The interference spectra of matrix rare-earth elements were prescanned at the analytical wavelength of each rare-earth element, and stored in the interference spectra database. During real sample analyses, the interference spectra in the database were retrieved for interference correction. Results indicated that this correction method is satisfactory.

**Keywords:** Rare-earth oxides, ICP-AES, Semi-intelligent method, Interference spectra.

\* Correspondence address