

高压密闭-ICP-OES法测定氟碳铈矿的15种稀土元素

梁玉仪¹, 李兵^{2*}, 孔翔飞¹, 秦文忠², 胡振光¹

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541006;
2. 中铝广西有色稀土开发有限公司, 广西 南宁 530000)

摘要: 试样通过高压密闭消溶前处理后, 采取 ICP-OES 法直接测定氟碳铈矿的稀土元素。考察了酸度以及共存离子的干扰, 探究实验的准确性和精密度, 采用干扰系数校正法消除氟碳铈矿中主量稀土元素 Ce、La 对其他元素的影响。在最适的工作条件下, 检出限为 0.000 24~0.055 26, 样品的加标回收率在 95.25%~109.72%, 相对标准偏差 $RSD < 2\%$ 。该方法可用于氟碳铈矿日常检测分析稀土元素。

关键词: ICP-OES; 高压密闭; 干扰系数; 氟碳铈矿; 稀土

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0223-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.047

Determination of 15 rare earth elements in bastnaesite by high pressure airtight-ICP-OES

LIANG Yu-yi¹, LI Bing^{2*}, KONG Xiang-fei¹, QIN Wen-zhong², HU Zhen-guang¹

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Guangxi Nonferrous Rare Earth Development Co., Ltd., Aluminum Corporation of China, Nanning 530000, China)

Abstract: The inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES) method is employed to directly determine rare earth elements in bastnaesite after the sample is pretreated by high-pressure airtight dissolution. The acidity and the interference of coexisting ions are investigated, and the accuracy and precision of the experiment are explored. The interference coefficient correction method is utilized to eliminate the influences of main rare earth elements in bastnaesite such as cerium and lanthanum on other elements. Under the most suitable working conditions, the detection limit is 0.000 24~0.055 26, the sample recovery rate is 95.25%~109.72%, and relative standard deviation is less than 2%. It is indicated that this method can be used to determine daily rare earth elements in bastnaesite.

Key words: ICP-OES; high-pressure airtight; interference coefficient; bastnaesite; rare earth

氟碳铈矿是我国不可再生的稀土矿产资源, 通常与一些稀土元素矿物褐帘石、硅铈石、氟铈矿等共存, 其中的稀土是以稀土碳酸盐的形式存在^[1-3]。由于该矿物稀土储存量大(1%~20%)以及矿床易开采的特点, 准确测定氟碳铈矿中稀土元素的总量对我国稀土工业的发展具有重要的意义^[4-5]。目前大多数采用草酸沉淀法、X射线荧光光谱法测定氟碳铈矿中的稀土元素, 但是过程烦琐, 而电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)能快速满足工业生产分析要求, 该方法准确度高、线性范围宽、基体干扰少, 对于测定低含量的稀土元素灵敏度极高, 能够完全满足氟碳铈矿同时测定15种稀土元素的要求^[6-12]。此外, 相比用过氧化钠熔融, 试样采用高

压密闭消溶法处理, 耗酸量小, 省时, 消解效果好, 不易被污染^[12-15]。实验分析采取 ICP-OES 法, 通过选择最佳分析谱线, 对待测元素的共存离子影响、酸度的影响以及基体元素干扰的影响进行了研究, 为进一步开发利用该稀土矿产资源提供重要数据参考。

1 实验

1.1 仪器及工作条件

仪器: 电感耦合等离子体发射光谱仪, Ultima 型 Expert LTICP-OES (HORIBA JY 公司), 该仪器工作参数见表 1。移液枪: 100~1 000 μL , 10~100 μL (瑞士 SOCOREX)。DHG-9071A 电子恒温干燥箱。

收稿日期: 2020-12-10; 修回日期: 2021-08-25

作者简介: 梁玉仪(1996-), 女, 硕士生; 李兵(1962-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为稀土冶金, 通讯联系人, 1126705185@qq.com。

表 1 ICP-OES 的工作参数

项目	工作参数
入射狭缝/mm	0.12
雾化器压力/MPa	3.01
辅助气体流量/(L·min ⁻¹)	0.94
蠕动泵泵速/(mL·min ⁻¹)	12
等离子体气流量/(L·min ⁻¹)	12.62
护套气流量/(L·min ⁻¹)	0.28
反射功率/W	1000
观测高度/mm	6

1.2 主要试剂

稀土单元素标准储备溶液:(1 000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)均采用国家标准物质光谱标准溶液。68%硝酸(GR)、40%氢氟酸(AR)、70%高氯酸(GR)、36%盐酸(GR)、氩气(纯度>5 N)。所用的 PTFE 消解罐用王水浸泡 2~4 h, 用超纯水冲洗, 烘干备用。实验室用水均为电阻率小于 18 MΩ·cm 的超纯水。

1.3 实验步骤

试样的粒度经过研磨通过 200 目的筛网, 置于 105~110℃ 烘箱烘干, 冷却到室温备用。实验所用 PTFE 消解罐用王水浸泡, 去离子水清洗干净, 放入烘箱烘干, 备用。准确称量 0.200 0 g 氟碳铈矿(山东某铝厂) 于 PTFE 消解罐, 分别向消解罐内加入 6 mL HCl、3 mL HNO₃ 和 0.5 mL HF, 放入磁子, 用磁力搅拌器搅拌, 静置后密闭; 将样品装入不锈钢套中置于 100℃ 烘箱中预热 1 h, 再继续升温到 170℃ 消解, 温度保持 5 h。待样品消解完冷却取出加入 2 mL HClO₄, 继续加热消解罐内溶液至 1 mL 左右, 再加入 6 mL 硝酸, 溶解试样中的盐类物质。趁热过滤, 用 2% 的 HNO₃ 溶液洗消解罐及滤纸 5~6 次(滤纸上的滤渣经烘干后质量小于 0.001 g), 滤液转移至 100 mL 容量瓶, 用 ICP-OES 法测定稀土含量。

混合标准溶液的配制: 根据测定稀土含量的需要, 依次加入各单个元素标液, 用 2% HNO₃ 逐级稀释, 与待测样品的基体酸度都要保持一致。

2 结果与讨论

2.1 样品处理

2.1.1 样品前处理的方法优化

样品的称样应选择在 0.1~0.2 g, 反之样品量

过多, 含量高的元素需要稀释而引起测定误差。在 ICP-OES 分析中, 无机酸黏度的影响大小为 H₂SO₄>H₃PO₄>HCl>HNO₃, 不采用 H₂SO₄ 是因为黏度过大会导致样品溶液提升量发生变化。样品进样采取液体进样, 元素以离子状态存在, 为了消除各元素从固体样品中因蒸发而产生的分馏现象, 在 ICP 中, 用雾化法引入光源, 提高分析的准确性和精密度。

2.1.2 样品消溶方法的选择

采用高压密闭法消溶样品是因为在密闭的环境中可以防止酸挥发造成测定结果误差, 提高消解效率和精密度。该方法的基体干扰少, 能够直接进行多元素测定, 传统所用的电热板法不仅用酸量高, 而且加热过程中元素会有所损失。采用过氧化钠熔融过程烦琐, 具有用酸量高的缺点。综合考虑, 实验采用高压密闭消解氟碳铈矿。

2.2 最佳分析谱线选择和方法检出限

分析线的选择直接影响测定含量的准确性、方法的可信度。为了避免谱线干扰, 可通过干扰系数校正方法进行校正, 根据线性拟合程度、元素含量、峰形确定灵敏度高、干扰少、信背比小、检出限低的最佳分析谱线。而对于低含量元素的分析采用灵敏线; 对于高含量元素的分析, 则采用弱线。微量元素用灵敏线。在设定的实验条件下测定空白 10 次及标准样校准, 计算标准偏差 SD, 以 3 倍的标准偏差为检出限, 按 DL=KS 计算得到各元素的检出限值。最佳分析谱线和方法检出限见表 2。

表 2 分析谱线波长、标准曲线的 R² 及检出限

元素	分析线/nm	相关系数	标准偏差	检出限/(mg·L ⁻¹)
La	379.478	0.999926	0.00245	0.00736
Ce	413.739	0.999969	0.00102	0.00306
Pr	422.283	0.999836	0.00758	0.02274
Nd	401.207	0.999858	0.00216	0.00648
Sm	443.423	0.999829	0.01465	0.04395
Eu	412.969	0.999982	0.00097	0.00291
Gd	310.061	0.999996	0.00804	0.02412
Tb	332.442	0.999816	0.00715	0.02145
Dy	353.183	0.999928	0.00062	0.00186
Ho	341.651	0.999846	0.00012	0.00036
Er	326.485	0.999698	0.00008	0.00024
Tm	313.134	0.999763	0.00017	0.00051
Yb	289.147	0.999870	0.00379	0.01137
Lu	261.529	0.999992	0.00479	0.01437
Y	242.202	0.999989	0.01842	0.05526

2.3 酸度影响

样品以 HNO_3 和 HCl 混合酸溶解。考察了 HCl 存在下 HNO_3 用量对被测元素的影响。因此选取氟碳铈矿中的主要元素 Ce 作为检测元素,取浓度为 5 g/mL 的 Ce 的标准溶液,实验了硝酸体积分数 0% 、 0.5% 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0% 、 2.5% 、 3.0% 对其测定的影响,如图 1 所示,结果表明 2.0% 、 1.5% 时对各元素的测定基本无影响,同时考虑酸度大溶液能保存时间长,药品损耗少,故选择 2% 的 HNO_3 作为介质。

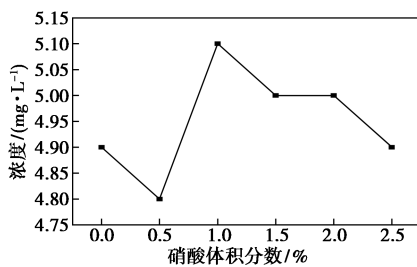


图 1 浓度随介质酸度的影响

2.4 共存离子干扰试验

考察了氟碳铈矿主次量元素相互之间干扰的影响。取已知质量浓度稀土元素混合溶液,以单一标准溶液做标准曲线,进行元素之间共存离子干扰实验,结果见表 3。在 $\pm 5\%$ 的允许误差范围内,按选定的分析方法,共存元素对测定结果的干扰可忽略不计。

表 3 共存离子干扰实验 mg/L

元素	配制浓度	测定浓度	元素	配制浓度	测定浓度
La	20	19.876	Dy	5	5.127
Ce	20	19.903	Ho	5	5.238
Pr	10	9.863	Er	10	9.657
Nd	20	20.003	Tm	5	5.018
Sm	5	5.016	Yb	5	4.865
Eu	5	4.932	Lu	5	5.214
Gd	10	10.236	Y	10	9.965
Tb	5	4.996			

2.5 基体干扰及校正

ICP-OES 中的基体干扰效应存在的干扰较少,但是基体干扰的产生来源于分析样品与标准溶液之间的黏度差别,为避免系列中各标准样品可溶性固

体差别太大同时能降低基体效应影响,配制标准溶液可以采用高低搭配法。另外,选择做校准曲线的标准样品要与试样的基体大致相同,能有效消除基体效应的影响。

2.6 背景干扰及校正

ICP-OES 仪器的工作参数与背景干扰相关,当温度较低时,仪器的功率过小,观测高度不够高,载气量小的时候产生的背景干扰大,可以通过调节仪器的参数减少干扰。若谱线的背景在分析通道中引起背景干扰,则可以通过干扰系数校正或扣背景的方法进行校正,背景校正系数见表 4。

2.7 干扰系数校正法

干扰系数也称为 K 系数,是指含量为 1% 的干扰元素在待测样品的分析线中所产生的相当于待测样品含量的干扰量。其校正方法是一种在峰的校正法,为了计算干扰系数 K 值,首先通过喷入试样的标准溶液对待测溶液分析通道进行校正,再加入一定浓度的干扰元素溶液。主要考察 Ce、La 对待测元素的干扰。在分辨率相同的仪器上,干扰元素 Ce、La 的干扰影响基本一致,采用 1 g/L 的 Ce、La 可以进行该方法检测,开机进入元素干扰测量程序,干扰系数校正自动进行,干扰系数见表 4。

表 4 元素干扰系数及背景干扰系数

待测元素	基体元素		背景校正系数
	Ce	La	
Pr	-0.0068	-0.0002	0.98
Nd	-0.0012	-0.000032	0.85
Sm	0.0064	0.0004	1.41
Eu	0.0490	-0.000006	0.90
Gd	0.0002	-0.000181	1.21
Tb	-0.0076	-0.000026	0.87
Dy	0.1023	0.000032	1.09
Ho	-0.0992	-0.000528	0.89
Er	-0.2431	-0.000471	0.91
Tm	0.0462	-0.000001	1.18
Yb	-0.0476	-0.000102	0.88
Lu	-0.0037	-0.000383	0.93
Ce	—	0.0000292	0.98
Y	-0.0542	-0.000071	1.24
La	-0.0238	—	1.17

2.8 氟碳铈矿样品分析

氟碳铈矿样品平行测定 3 次,测定各元素含量的平均值,测定结果见表 5。

表 5 氟碳铈矿中稀土元素的质量分数分析结果 %

元素	质量分数	元素	质量分数
Pr	6.255	Er	0.055
Nd	18.547	Tm	0.00021
Sm	0.666	Yb	0.007
Eu	0.120	Lu	0.009
Gd	1.251	Ce	43.039
Tb	0.050	Y	0.265
Dy	0.414	La	28.935
Ho	0.387		

2.9 加标回收试验

为了准确验证该方法的可行性,在试样中加入一定量的国家标准溶液进行考察,平行测定 3 次,加标回收试验结果见表 6,加标回收率在 95.25% ~ 109.72%。

2.10 精密度实验 (n=6)

按照该实验相同的方法进行多次独立测试,各

表 6 加标回收试验

元素	原始测定值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	平均回收率/ %
Pr	36.777	20	56.149	98.89
Nd	109.052	60	170.026	100.58
Sm	3.917	2	5.846	98.80
Eu	0.7037	0.5	1.211	100.61
Gd	7.355	5	12.282	99.41
Tb	0.2963	0.2	0.4921	99.15
Dy	2.431	1	3.356	97.81
Ho	2.275	1	3.125	95.42
Er	0.3253	0.2	0.5132	97.70
Tm	0.0012	0.2	0.2047	101.74
Yb	0.0410	0.2	0.2362	98.01
Lu	0.0512	0.1	0.1659	109.72
Ce	253.066	100	352.983	99.98
Y	1.559	2	3.390	95.25
La	170.141	100	270.256	100.04

元素的实验相对偏差 0.06% ~ 1.95%,方法准确且精密性高,氟碳铈矿中稀土元素的含量分析结果见表 7。

表 7 精密度试验

元素	样品质量分数/%						平均值/%	相对标准偏差 RSD/%
Pr	6.255	6.271	6.258	6.249	6.262	6.195	6.248	0.44
Nd	18.547	18.496	18.428	18.262	18.506	18.372	18.435	0.57
Sm	0.666	0.658	0.648	0.652	0.661	0.647	0.6553	1.16
Eu	0.12	0.122	0.118	0.124	0.121	0.119	0.1207	1.79
Gd	1.251	1.253	1.258	1.264	1.272	1.229	1.2545	1.17
Tb	0.05	0.0521	0.0499	0.0495	0.0507	0.0512	0.0506	1.91
Dy	0.414	0.407	0.418	0.42	0.411	0.398	0.4113	1.95
Ho	0.387	0.376	0.391	0.377	0.385	0.373	0.3815	1.87
Er	0.055	0.0544	0.056	0.0543	0.0549	0.0552	0.0550	1.12
Tm	0.00021	0.000208	0.000216	0.000215	0.000217	0.000214	0.0002	1.67
Yb	0.007	0.00698	0.00714	0.00692	0.00701	0.00711	0.0070	1.18
Lu	0.009	0.00935	0.00923	0.0094	0.00899	0.00912	0.0092	1.90
Ce	43.039	43.028	43.042	43.028	43.034	43.126	43.0495	0.09
Y	0.265	0.26	0.268	0.259	0.269	0.258	0.2632	1.82
La	28.935	28.942	28.973	28.968	28.982	28.954	28.9590	0.06

3 结论

方法经过实验验证,采用 HCl-HNO₃-HF 混酸体系和高压密闭的方法对样品进行消溶,通过 ICP-OES 法直接测定氟碳铈矿中的 15 种稀土元素。该消溶方法容易操作,试剂消耗少而且实验分析速度快,具有强抗干扰性且相关系数 $r > 0.9995$,可以获得良好的精密密度。同时实验选择了干扰最少的分析线作为最佳谱线。探究酸度、共存离子带来的影响,应用干扰系数校正法对基体产生的干扰进行校正,消除各类因素的干扰。该方法检出限低,线性范围高,分析质量满足氟碳铈矿的综合利用和样品分析的要求。

参考文献

- [1] 黄小卫,李红卫,彩凤,等.我国稀土工业发展现状及进展[J].稀有金属,2007,31(3):279-288.
- [2] 李向东,雷树涛,李树胜,等.四川矿和包头矿混合硫酸焙烧工艺研究[J].稀土,2015,(5):119-122.
- [3] 张丽清,张凤春,姚淑华,等.加碳氯化-氧化反应方法从氟碳铈矿-独居石混合精矿中提取稀土[J].过程工程学报,2007,7(1):75-78.
- [4] 严伟平,曾小波,杨耀辉.四川某稀土尾矿综合回收利用的选矿试验研究[J].有色金属:选矿部分,2019,(4):9-15.
- [5] 贺洋,邓涛,郝雪峰,等.冕西稀土成矿带氟碳铈矿自然重砂特征及其找矿意义[J].四川地质学报,2019,(4):246-246.
- [6] 张文娟,谢玲君,刘鸿.ICP-AES法测定氟碳铈矿中低含量稀土总量[J].有色金属科学与工程,2016,7(6):141-146.
- [7] 张其春,邱克辉,张配聪,等.碱法转化氟碳铈矿制备混合氯化稀土及其机理研究[J].矿冶工程,2000,20(3):47-50.
- [8] 丁海萍,侯泽建,周筱.ICP-OES法测定粉煤灰中化学元素的4种前处理方法比较[J].化学试剂,2019,41(1):68-71.
- [9] 王艳娇,谢锋,李占彬,等.高压密封消解-ICP-OES法测定土壤中铅锌铜铬锰镍[J].贵州科学,2016,34(1):84-86.
- [10] 吴博,陈俊明,李卫领,等.ICP-OES测试塑料中四项重金属(镉,铅,汞,铬)总量的影响因素研究[J].现代测量与实验室管理,2018,26(4):9-13.
- [11] 于钦,许龙妹,崔秀菊,等.ICP-OES法测定金属催化剂中7种元素[J].河北化工,2019,42(2):147-148.
- [12] 杨开放.ICP-OES常见干扰类型及校正方法探讨[J].化学分析计量,2016,25(3):73-76.
- [13] 刘宏,钱蜀,秦青,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定环境水样中总磷的干扰及消除[J].四川环境,2014,33(1):71-76.
- [14] Chao M A. Correction of matrix effect in determination of heavy metal elements in iron dextran by icp-oes internal standard method [J]. Drug Evaluation Research, 2017, 32(6): 16-21.
- [15] Barbora Ticová. Comparison of different spectral resolution ICP-OES spectrometers for the determination of rare earth elements [J]. Chemical Papers, 2019, 24(8): 24-28. ■
- [14] Kinashi K, Horiguchi T, Tsutsui K, et al. Reversible multi-coloring reaction of spironaphthooxazine controlled by long-chain molecule [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2010, 213(2/3): 189-193.
- [15] Xiong Y, Su L, He X, et al. Colorimetric determination of copper ions based on regulation of the enzyme-mimicking activity of covalent triazine frameworks [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 253: 384-391.
- [16] Ren S J, Michael J, Dawson M R, et al. Porous, fluorescent, covalent triazine-based frameworks via room-temperature and microwave-assisted synthesis [J]. Advanced Materials, 2012, 24(17): 2357-2361.
- [17] Na L, Du J, Di W, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 221(15): 236-239.
- [18] Liu J, Zong E, Fu H, et al. Adsorption of aromatic compounds on porous covalent triazine-based framework [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2012, 372(1): 99-107.
- [19] Zhang Y, Liao W L, Dai Y Y, et al. Covalent organic framework schiff base network-I-based pipette tip solid phase extraction of sulfonamides from milk and honey [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1634: 461665-461699.
- [20] Chen L, He Y, Lei Z, et al. Preparation of core-shell structured magnetic covalent organic framework nanocomposites for magnetic solid-phase extraction of bisphenols from human serum sample [J]. Talanta, 2018, 181: 296-304.
- [21] Yan Z, He M, Chen B, et al. Magnetic covalent triazine framework for rapid extraction of phthalate esters in plastic packaging materials followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1525: 32-41. ■

(上接第 222 页)