

高纯稀土氧化物中的非稀土杂质的测定

——流动注射微柱预富集 ICP-AES法

吉红念

江祖成

(无锡轻工大学化工系,无锡 214036) (武汉大学化工系,武汉 430072)

摘要 利用自合成的碳硅凝胶为吸附材料,以铜试剂[二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDTC)]为柱前衍生化试剂。在优化的实验条件下,于 pH4.6 的缓冲介质中在线预富集 Al(III), Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Pb(II), V(V) 和 Zn(II)。采用停流技术洗脱,富集倍数可达 8.1~12.6 倍,检出限为 ng/mL 级。对高纯氧化铈(CeO_2)中的非稀土杂质进行测定,可避免大量稀土基体对测定的干扰。

关键词 流动注射; ICP-AES; 二乙基二硫代氨基甲酸钠; 碳硅凝胶; 高纯氧化铈; 非稀土杂质测定

分类号 O655.11

0 前 言

高纯稀土化合物在光学、发光材料、超导及磁性材料中的应用日益广泛,对其纯度的要求越来越高,直接光谱法已不能满足荧光级稀土化合物分析的要求。流动注射(FI)作为一种高速自动化的溶液连续进样技术和原子光谱相结合,大大扩展了原子光谱分析方法的能力。在环境、生物和高纯材料分析中,由于待测物的含量很低和存在基体干扰效应,测定前需借助分离富集技术。Olsen等利用 Chelex-100树脂填充微柱富集,用 AAS法测定了海水中的痕量 Pb、Cd、Cu、Zn。被广泛采用的柱材料还有硅胶、活性炭、活性氧化铝和多孔玻璃微球等。但 FI微柱预富集在高纯稀土中的测定报道很少。笔者利用自合成碳硅凝胶作吸附材料,选择铜试剂作络合试剂,FI微柱预富集 ICP-AES法测定高纯氧化铈中的非稀土杂质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器为 PGS-2型平面光栅摄谱仪,光栅刻线 1300条/mm,闪耀波长 290.0 nm,中心波长 300.0 nm; 2 kW 高频等离子体发生器(北京广播器材厂),工作电压 4.4 kV(阳压),载气压力 118 kPa,观察高度 8 mm; 常规石英炬管,同轴型气动雾化器,双层玻璃雾化室; Zeiss GII 型测微光度计, S标尺; 天津紫外 I 型干板, 18~20℃ 显影 4 min; LZ-1010型蠕动

泵; PTFE传输管(\varnothing 0.5 mm);自制有机玻璃微柱: \varnothing 3.0 mm \times 40 mm.

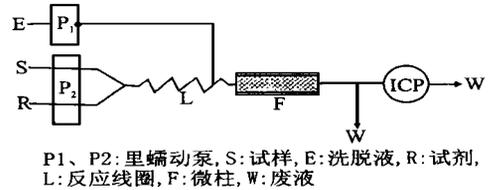
NaDDTC 1.0 g/L水溶液(现配): Al(III), Cu(II), Cr(VI), Fe(III), Pb(II), V(V) 和 Zn(II) 离子标准储备液均为 1.0 mg/mL,分析时稀释到所需浓度;氨水;盐酸;高纯氧化钪(光谱纯);二次蒸馏水;其余试剂为优级纯或分析纯.

1.2 流动注射-ICP检测联用装置

采用双道 FI合并带富集体系,基于体积控制采样.见图 1.碳硅凝胶的制备见文献 [1].

1.3 分析步骤

0.100 0 g 碳硅凝胶,用 10 g/L HNO₃ 溶液浸泡 4 h,以水洗涤至中性,以淤浆状凝胶装柱.柱两头分别填以少量玻璃棉,填充柱用水平衡后备用.以 pH4.6 的缓冲液对柱预平衡.开启泵 P1,采入混合金属离子溶液 25 mL(含单一元素 0.1~0.3 μ g/mL)及 NaDDTC 溶液,在反应线圈中充分混合反应,形成的不溶性金属螯合物通过碳硅凝胶柱并保留.用 5 mL 二次水洗涤柱.关泵 P1,启动泵 P2,泵入 4.5 mol/L 的 HNO₃,在柱中停流 1 min,再连续洗脱,洗脱液蒸干,干渣用 2 mL 1 mol/L 的 HNO₃ 溶解,ICP-AES 测定其中待测物含量.



P1、P2: 蠕动泵; S: 试样; E: 洗脱液; R: 试剂; L: 反应线圈; F: 微柱; W: 废液

图 1 流动注射微柱-ICP体系示意图

2 结果与讨论

2.1 金属离子的保留效率和富集倍数

保留效率是考察分离、富集效果的主要指标.由表 1 看出,在实验条件下,各元素保留效率皆高于 85%,富集倍数为 8.1~12.6.其差异的原因是各离子与 DDTC 反应形成的金属螯合物稳定性不同.

表 1 金属离子的保留效率和富集倍数

离子	保留效率 /%	富集倍数	离子	保留效率 /%	富集倍数
Al(III)	94.5	10.9	Pb(II)	90.0	8.7
Cu(II)	97.4	10.4	V(V)	87.8	10.8
Cr(VI)	96.5	12.6	Zn(II)	85.3	8.1
Fe(III)	88.8	9.6			

2.2 pH 的影响

试验了溶液 pH 对配位反应及吸附的影响.在 pH3~6 之间,保留吸附率大于 85%,且吸附量为常数.金属离子与 DDTC 反应皆生成溶解度极小的非电荷饱和配合物,与 Me⁺ 相比,显示出一种与有机分子更为接近的吸附性质;且在结构上,此配合物与凝胶表面具有 π 轨道重叠相互作用,吸附能较大.所以,在较大 pH 范围内,皆能定量保留.

2.3 铜试剂浓度对保留吸附率的影响

以 0.5~50 g/L DDTC 与 Me⁺ 反应,考察吸附率的变化,结果见表 2.可以看出,DDTC 浓度增大时,保留吸附率略有下降.当 DDTC 达到一定量时,吸附率下降很多.此结果与文献 [2] 一致.这是由于 DDTC 本身具有 π 轨道,也吸附

表 2 Cu(II), Fe(III) 的保留效率 %

d(NaDDTC)/(g/L)	Cu(II) %	Fe(III) %
0.5	97.4	89.0
5	97.0	84.6
10	95.0	84.6
50	87.0	79.0

于凝胶上。DDTC⁻量较大时,过量的 DDTC⁻在富集过程中与配合物竞争吸附,使得金属离子配合物的保留吸附率下降。

2.4 柱上操作条件的优化

2.4.1 流速与反应管长 试验了富集阶段试样流速及反应管长对信号强度的影响,结果表明,试样流速为 1.70~5.00 mL/min,反应管长为 100~175 cm,信号值恒定。笔者选择上柱流速为 2.60 mL/min,反应管长为 125 cm。

2.4.2 洗脱酸度与速率 分别以 2.8, 3.5, 4.5, 7.0 mol/L HNO₃ 作洗脱剂,停留 1 min 后,以 5.10 mL/min 速度洗脱,得图 2 所示曲线。结果表明,峰值皆出现于 0~10 mL 内,洗脱速率在 4.20~6.20 mL/min 内,所得信号值基本恒定。笔者选择酸度为 4.5 mol/L,洗脱速率为 5.10 mL/min。

2.5 基体干扰研究

表 3 结果表明, Eu₂O₃ 含量 ≤ 10 mg/mL 时,非稀

表 3 待测元素的回收率 %

待测元素	d(Eu ₂ O ₃)/(mg/mL)	
	10	20
Al	88.3	64.8
Cu	83.1	73.6
Cr	92.1	80.1
Fe	100.8	69.2
Pb	90.4	-
V	85.0	75.2
Zn	92.7	80.6

土元素回收率

> 85%; 当

Eu₂O₃ 含量增

大时,回收率下降。这是因为 Eu(III) 浓度增大时, Eu

(III) 倾向于占据凝胶表面的吸附点,与 DDTC 配合物

发生竞争吸附,使得配合物反应进行得不完全。此外,

从 Eu(III) 残留量看, Eu₂O₃ 含量 ≤ 10 mg/mL 时, Eu

(III) 残留量 < 1.0 mg, Eu₂O₃ 含量为 20 mg/mL 时,

Eu(III) 残留量明显增大。基体残留增大可能对下一步

的测定产生基体效应,使得分析结果偏低。笔者选择含 10 mg/mL, Eu₂O₃ 的试液作为进样溶液。

2.6 方法的检出限及精密度

对 Al, Cu, Cr, Fe, Pb, V 和 Zn, 检出限 (DL) 分别为 2.6, 4.9, 3.1, 5.4, 5.1, 1.2, 9.2 ng/mL, 相对标准偏差 (RSD) (n=7) 分别为 2.6%, 4.8%, 5.0%, 3.8%, 2.5%, 2.3% 和 3.7%。

2.7 试样测定及回收实验

称取 1.000 g 高纯 Eu₂O₃, 加入 5 mL 2 mol/L HCl, 微热溶解, 定容到 100 mL, 取 25.00 mL 作试液, 分析结果见表 4, 回收率在 84%~103%。

表 4 高纯 Eu₂O₃ 的分析结果及回收率

元素	加入值 μg	测得值 μg	回收率 %	元素	加入值 μg	测得值 μg	回收率 %
Al	0	3.9		Pb	0	9.7	
	12.5	13.7	84		25	32.8	94
	15.0	15.9	84		30	38.5	96
Cu	0	1.1		V	0	0.9	
	2.5	3.3	92		7.5	7.7	92
	5.0	5.6	92		10.0	10.5	96

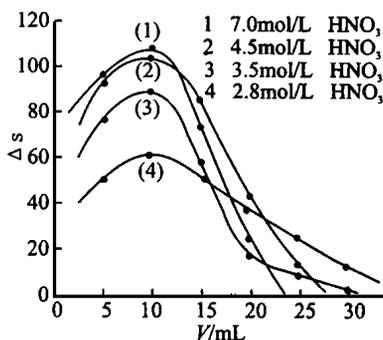


图 2 Cu²⁺ 的洗脱曲线

续表 4 高纯 Eu_2O_3 的分析结果及回收率

元素	加入值 μg	测得值 μg	回收率 %	元素	加入值 μg	测得值 μg	回收率 %
Cr	0	3.0		Zn	0	4.9	
	7.5	9.5	91		25	26.2	87
	10.0	12.0	92		30	30.9	88
Fe	0	1.9					
	12.5	14.4	100				
	15.0	17.4	103				

注:上柱流速 2.60 mL/min;反应管长 125 cm;洗脱液酸度 4.5 mol/L HNO_3 ,洗脱液流速 5.10 mL/min

3 结 论

利用流动注射-微柱体系对高纯 Eu_2O_3 中的 Al, Cu, Cr, Fe, Pb, V 和 Zn 等元素进行了在线分离-预富集,在优化的实验条件下,富集倍数达 8.1~12 倍,检出限为 ng/mL 级,具有快速、不易沾污等特点。方法可用于 4~5 级高纯氧化铕中痕量非稀土金属元素的同时测定。

参 考 文 献

- 1 彭学军. T(4-TAP) P 柱内衍生物流动注射在线预富集 ICP-AES 及其在痕量分析中的应用. 高等学校化学学报, 1993, (9): 1218
- 2 王子树,张伊莎. 复合螯合剂-活性碳柱现场富集天然水中痕量元素. 分析化学, 1992, 20: 1

Determination of Trace Non-Rare Earth Elements in High Purity Rare Earth Oxides by ICP-AES

Ji Hongnian

Jiang Zucheng

(Dept. of Chemical Engineering, Wuxi 214036)

(Dept. of Chem. Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract A new method for the determination of trace non-rare earth elements in high purity rare earth oxides by ICP-AES with preconcentration on an active carbon-silica gel microcolumn in a flow injection system is described in this paper. Experimental parameters such as pH, flow rate, reagent concentration, length of reaction coil, eluent acidity, etc. were optimized. In the buffer solution at pH 4.6, Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V and Zn can be preconcentrated and then eluted with 4.5 mol/L nitric acid utilizing stop-flow technique. The enrichment factors were in range of 8.1~12.6 with detection limits of $\mu\text{g/mL}$ level, and the RSD with metals at $\mu\text{g/g}$ level were 2.3~5.0% ($n=7$). The method proposed can reduce the matrix interference effectively, and has been applied satisfactory to the determination of non-rare earth metals at $\mu\text{g/g}$ level in high purity Eu_2O_3 .

Key words flow injection; Active carbon-silica gel; sodium diethyldithiocarbamate; ICP-AES; stop-flow technique; microcolumn preconcentration; high purity Eu_2O_3

(责任编辑:陈 娇)