

文章编号: 1003-7837(2000)02-0153-04

发射光谱法测定氧化镨中的14个稀土元素

施 平

(广州有色金属研究院分析测试研究中心, 广东 广州 510651)

摘 要: 用发射光谱法测定氧化镨中的14个稀土元素, 其中Ce, Pr, Tb的检出限为0.03% (质量分数, 下同); La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tm, Lu的为0.01%; Er, Yb, Y的为0.005%。该方法的相对标准偏差为7.42%~21.22% ($n=25$)。

关键词: 发射光谱分析; 氧化镨; 稀土元素

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

对单一稀土氧化物中稀土杂质的测定, 发射光谱法是一种常用的测定方法。对高纯氧化镨的光谱分析通常先用化学萃取法富集杂质, 再用控制气氛的发射光谱法测定, 这样可满足99.99%级别的纯度分析, 但手续繁琐。实际分析中, 有许多样品的纯度较低, 用上述方法就不够经济。因此, 有必要进行用直接发射光谱法代替上述方法的研究。本方法可分析纯度98%~99.9%的氧化镨, 并且分析手续简单、流程较短, 成本低。

1 试验部分

1.1 仪器装置及操作条件

摄谱仪: GE-340型日本岛津平面光栅光谱仪, 光栅刻度为1200条/mm, 一级光谱; 狭缝14 μm , 光源为CS-1组合光源, 直流电弧220 V, 10 A, 阳极激发, 曝光时间为50 s。电极: 上电极为圆锥尖电极, 下电极为杯型, 其直径3.2 mm, 长4.5 mm。测光仪: 上海产蔡司Ⅱ型微光度计。相板和相板处理: 天津紫外Ⅰ型, A+B型显影液与等量水混合, 25℃时显影3 min, F-5定影液定影10 min, 然后水洗, 干燥。工作曲线: 以 $\Delta S = S_{\text{试}} - S_{\text{背}}$ 为纵坐标, $\log w_{\text{RE}}$ 为横坐标, 绘制工作曲线。

1.2 主要试剂

氧化镨基体(光谱纯或含量 w 不小于99.995%); 14种稀土元素氧化物(含量 w 不小于99.9%); 碳粉(光谱纯); 硝酸(分析纯); 高氯酸(分析纯)。

1.3 标样的配制

先将氧化镨基体和14种稀土元素的氧化物在850℃灼烧1 h, 然后按计算量往基体中分

收稿日期: 2000-03-09

作者简介: 施平(1963-), 男, 浙江永康人, 工程师, 学士。

别加入 14 种稀土元素的氧化物和与稀土氧化物相同量的碳粉,先配制成稀土元素含量 w 为 1% 的标样,然后用氧化镱基体和碳粉逐步稀释,配制成稀土元素含量 w 分别为 0.3%,0.1%,0.03%,0.01%,0.005% 和空白的标样,得到标样系列。

1.4 分析样品的制备

(1)若以金属镱为原测试样,取金属镱约 1 g,加入体积比为 1:1 的硝酸 15 mL,加热使其完全溶解后,再加 5 mL 硝酸,继续加热直到蒸干,然后转入马弗炉,加热到 850℃,并保温 30 min,这样可将硝酸盐转化为稀土氧化物。

(2)若以氟化镱为原测试样,取氟化镱约 0.5 g,放入铂金器皿中,加入高氯酸约 15 mL,加热直到冒浓烟,使样品完全溶解并呈清亮色,继续加热至干,使氟化稀土转化为高氯酸盐类,以下步骤同(1),可制成稀土氧化物。经这种方法处理,所测得 F^- 离子的含量低于 0.01%,表明氟化物已完全转化为氧化物。

1.5 分析结果的处理

本方法所测的结果是稀土元素的氧化物在氧化镱中的含量,对于测定金属镱或镱的其它化合物中的稀土元素,可用本方法所测得的数据乘以相应的换算系数获得。

2 结果与讨论

2.1 光谱缓冲剂的选择

如果用稀土氧化物直接进行摄谱,会因弧焰不稳定而严重影响分析结果。根据文献[1]和试验所得的结果表明:碳粉是稀土元素分析中一种较理想的缓冲剂,具有较理想的缓冲效果。它可能有以下几方面的作用:(1)稳定燃弧和弧温;(2)将较难挥发的稀土氧化物还原为较易挥发的稀土金属,反应方程式为 $Me_2O_{3(s)} + 3C_{(g)} = 2Me_{(g)} + 3CO_{(g)}$;(3)在碳粉存在的条件下,试样不易形成熔珠,这样,既可避免试样的喷溅,又有利于稀土元素从试样中均匀蒸发,消除分馏效应。另外,在研磨样品过程中碳粉还可起润滑剂的作用,有利于试样均匀地研磨。实践表明,试样和碳粉的质量比取 1:1 较好。如碳粉量少,则易引起试样喷溅;反之,则灵敏度受影响。

试验也表明,铈盐对增强某些稀土谱线虽有比较明显的作用,但没有根本性的改善,并会使测量误差增大。因此,本方法最终选择碳粉为缓冲剂。

2.2 蒸发曲线试验

选用稀土元素含量为 1% 的标样,在电流 10 A 的条件下,以 5 s 为间隔连续摄谱,分别测定所有元素的黑度值,作蒸发曲线。由此得知,所有稀土元素分析线的最大黑度值在曝光后 15~35 s 之间出现,这样可确定曝光时间为 45 s。

2.3 电流和电极的选择试验

以提高 Ce,Pr,Tb 元素的灵敏度为前提,确定电流和电极。根据试验结果确定电流为 10A,电极均为杯型,其直径 3.2 mm,长 4.5 mm。

2.4 分析线的选择及测定范围

对各元素分析线的选择,要符合两点要求:(1)确保分析线不受干扰,其方法是将各元素的纯氧化物和氧化镱基体分别摄在同一块光谱板上,然后进行直观的比较来选择;(2)每个分析元素最好选择 2 条灵敏度不同的分析线,使待测元素的分析线黑度尽量落在其中一条工作曲线的线性范围内,有利于减小测量的相对标准偏差,并可增大测量范围。其中,灵敏度高的分析

线适合低含量的测定,反之适合高含量的测定.各元素的分析线波长和测定范围(质量分数)如表 1 所示.

表 1 分析线及测定范围

Table 1 Analytical lines and measurement ranges

元素	分析线/nm	背景方向 ¹⁾	测定范围/%	元素	分析线/nm	背景方向	测定范围/%
La	① 394.91	L	0.010~0.10	Ho	① 389.10	S	0.011~0.10
	② 338.09	S	0.10~1.0		② 345.60	L	0.10~1.0
Ce	428.99	S	0.030~1.0	Er	① 369.27	S	0.0050~0.10
Pr	422.3	S	0.030~1.0		② 390.63	L	0.10~1.0
Nd	① 430.36	L	0.010~0.10	Tm	① 424.22	L	0.010~0.10
	② 397.39	S	0.10~1.0		② 346.22	S	0.10~1.0
Sm	① 443.43	S	0.010~0.10	Yb	① 398.80	L	0.005~0.10
	② 398.32	S	0.10~1.0		② 346.44	L	0.10~1.0
Eu	① 397.22	S	0.010~0.10	Lu	① 412.47	S	0.010~0.10
	② 412.97	L	0.10~1.0		② 418.42	S	0.10~1.0
Gd	① 364.62	S	0.010~0.10	Y	① 371.03	S	0.0050~0.10
	② 432.71	S	0.010~1.0		② 430.91	L	0.10~1.0
Tb	397.68	L	0.030~1.0				

注:1) S 表示短波方向;L 表示长波方向

2.5 准确度和精密度试验

为了验证该方法的准确性,对实际样品中的重要元素进行了与 ICP 光谱法的对照试验,结果见表 2. 根据实际分析中大多数样品的组成,配制了低含量的试样,进行了误差统计试验,结果见表 3. 从表 2 可看出,对 8 个元素的分析结果,本方法和 ICP 光谱法所测结果基本相吻合;从表 3 可看出,14 个元素相对标准偏差最大为 21.22%,平均为 12.54%,基本上达到了光谱常规分析的要求($\leq 20\%$). 另外,如选用合适的基体谱线作内标线,可能会降低上述的相对标准偏差,这有待于今后的改进.

表 2 发射光谱法和 ICP 光谱法测定结果对照

Table 2 Comparison of determination results between emission spectrographic method and ICP methods

方法	元素含量 $w/\%$							
	Sm	Eu	Gd	Tb	Er	Ho	Y	Yb
发射光谱法	0.45	0.022	0.23	0.15	0.015	0.23	0.023	0.0082
ICP 光谱法 ¹⁾	0.49	0.026	0.22	0.16	0.018	0.22	0.021	0.0090

注:1)该数据来自珠江冶炼厂

表3 误差统计数据($n=25$)Table 3 Statistical data of errors ($n=25$)

样品组成	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
理论值/%	0.030	0.10	0.10	0.030	0.030	0.030	0.030	0.10
测定平均值/%	0.031	0.080	0.13	0.029	0.027	0.029	0.026	0.092
相对偏差/%	3.33	20.0	30.0	3.33	10.0	3.33	13.33	8.00
相对标准偏差/%	13.24	16.25	15.82	9.74	12.47	8.25	14.98	21.22
样品组成	Er	Ho	Tm	Yb	Lu	Y		
理论值/%	0.030	0.10	0.030	0.030	0.030	0.030		
测定平均值/%	0.031	0.11	0.029	0.031	0.033	0.030		
相对偏差/%	3.33	10.0	3.33	3.33	10.0	0		
相对标准偏差/%	11.84	7.42	10.62	10.22	13.12	10.34		

3 结 论

经两年多的实践证明,本方法具有分析手续简单、流程较短(一般为一天半)、成本低的特点,14个稀土元素中,Ce,Pr,Tb的检出限为0.03%,La,Nd,Sm,Eu,Gd,Ho,Tm,Lu的为0.01%;Er,Yb,Y的为0.005%。该方法的相对标准偏差的范围是7.42%~21.22%,可满足纯度98%~99.9%的氧化镱的分析要求。

参考文献:

- [1] 武汉大学化学系, *et al.* 稀土元素分析化学(上)[M], 北京: 科学出版社, 1981. 383~425.

Determination of 14 rare earth elements in dysprosium by emission spectroscopy

SHI Ping

(Analytical Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Emission spectroscopy was used in the determination of 14 rare earth elements in dysprosium oxid. The test results show that the limit of detection is 0.030% (mass percentage) for Ce, Pr and Tb, 0.010% for La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tm and Lu, 0.005% for Er, Yb and Y, respectively. The relative standard deviation is 7.42%~21.22% ($n=25$).

Key words: emission spectrographic analysis; dysprosium oxide; rare earth elements