

文章编号: 0254-5357(2013)03-0436-05

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中的三氧化二铝

刘晓杰<sup>1,2</sup>, 李玉梅<sup>1,2</sup>, 刘丽静<sup>3</sup>

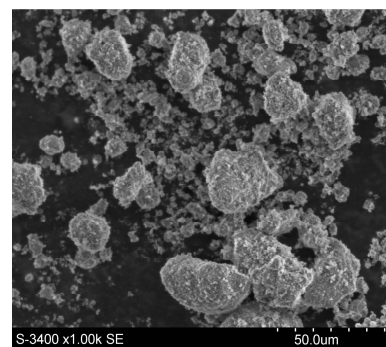
1. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;
2. 稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030;
3. 包头师范学院化学学院, 内蒙古 包头 014030)

**摘要:** 铝是稀土矿石常检的杂质元素, 目前采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)基体匹配校正模式测定矿石中的铝量, 对基体中铝的空白及基体量有一定的要求; 且稀土矿石的品种很多, 铝在其中的存在形式也较复杂, 简单的酸溶很难彻底地将铝转入溶液中进行准确测定。本文采用碱熔法处理样品, 滤液酸化后用 ICP-AES 测定稀土矿石中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。通过共存元素干扰实验发现样品中的稀土元素及钍对铝的测定产生严重的光谱干扰, 提出预先以碱分离除去消除干扰, 有效地降低了检测下限; 采用基体校正模式, 消除了盐分对测定的影响。方法检出限为 0.021 ~ 0.035 mg/g, 测定范围为 0.50% ~ 8.00%, 精密度(RSD) < 7.1%。对不同含量的样品进行分析, 测定值与化学容量法测定结果基本相符。该方法具有测定含量范围宽、分析速度快、结果准确等优点。

**关键词:** 稀土矿石; 三氧化二铝; 碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法

**中图分类号:** P618.7; O614.31; O657.31

**文献标识码:** B



我国的稀土矿产资源丰富, 是世界稀土矿产资源的 80%<sup>[1]</sup>。准确地分析评价稀土矿石的品位和杂质含量对于更好地开发和利用这种资源是至关重要的。稀土矿石中铝含量太高会使萃取效率降低, 对后续的冶炼工艺带来不利影响<sup>[2-3]</sup>, 因此快速、准确地测定稀土矿石中铝的含量对于生产和科研具有重要的指导意义。目前, 测定矿石中铝量的方法有分光光度法<sup>[4-6]</sup>、EDTA 容量法<sup>[7-13]</sup>, 这些方法操作繁琐, 耗时长, 分析效率低, 难以满足日常生产中快速检测的要求。也有利用电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)测定矿石中的铝量<sup>[14-19]</sup>, 一般采用基体匹配的方法进行测定, 当基体发生变化时, 测定有一定的局限性, 且要求基体中铝的空白含量尽量低; 样品的基体量应与标准曲线相匹配。

铝是稀土矿石常检的杂质元素, 且稀土矿石的品种很多, 铝在其中的存在形式也较复杂, 简单的酸溶很难彻底地将铝转入溶液中进行准确测定。针对 ICP-AES 分析中存在的问题, 本文采用碱熔法处理样品, 以碱分离的方式消除样品中的稀土元素及钍

对铝的测定干扰, 降低了方法的测定下限。因铝的激发温度受基体(盐分)影响较为明显, 本文考察了基体效应对测定的影响, 确立采用纯试剂校正与基体效应校正因子相结合的测定模式, 建立了 ICP-AES 法测定稀土矿石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

725ES 型全谱直读等离子体光谱仪(美国 Varian 公司)。仪器工作条件为: 射频功率 1.1 kW, 载气流量 0.72 L/min, 辅助气流量 0.5 L/min, 等离子气流量 15 L/min, 观测高度 10 mm。

### 1.2 标准溶液及主要试剂

La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Ca、Mg、Fe、Mn、Ni、P、Th 标准溶液(50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), Al 标准溶液(1.0 mg/mL): 按常规方法配制。

氢氧化钠、过氧化钠、过氧化氢(30%)、盐酸(试剂均为优级纯)。

收稿日期: 2012-10-12; 接受日期: 2013-01-24

作者简介: 刘晓杰, 高级工程师, 从事冶金分析。E-mail: lzq1232484@126.com。

### 1.3 实验方法

(1) 试样溶液的制备:称取试剂 0.5000 g 于预先已加入 4 g 氢氧化钠的镍坩埚中,样品上盖上 1 g 过氧化钠,低温烘去水分,置于马弗炉中,750℃ 熔融 7 min,取出,冷却至室温,将坩埚置于盛有约 70 mL 水的 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加热提取,以水洗出坩埚,加热至沸,取下,冷却,将其转移至 100 mL 塑料容量瓶中,以水定容,混匀。移取 2 mL 此液于预先盛有约 30 mL 20% 盐酸的 100 mL 烧杯中,加热煮沸,取下冷却,转移至 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,以水定容,混匀。

(2) 标准溶液的配制:将铝标准溶液稀释使铝含量分别为 0、1、2、5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,其酸度为 2% 的盐酸。

(3) ICP-AES 测定:将试样溶液与标准溶液同时进行氩等离子体光谱测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分解样品方法的确立

#### 2.1.1 分解样品熔融碱种类的确定

稀土矿石品种很多,而铝在其中的存在形式也较复杂,简单的酸溶法分解样品很不彻底,有大量残渣。本文采用碱熔法,对几类稀土矿石样品分别用氢氧化钠 + 过氧化钠于 750℃ 熔融、碳酸钠 + 硼酸(质量比 2:1)于 950℃ 熔融分解,进行对照试验,样品分解情况见表 1。结果表明采用氢氧化钠 + 过氧化钠于 750℃ 熔融样品,是分解稀土矿石测定铝量的最佳方案。

表 1 溶剂的选择

Table 1 Choice of alkali dissolution flux

稀土矿石 样品种类	氢氧化钠 + 过氧化钠	碳酸钠 + 硼酸 (质量比 2:1)
包头矿	清亮	清亮
四川矿	清亮	有不溶物(少量)
独居石	清亮	有不溶物(大量)

#### 2.1.2 熔剂配比的影响实验

分别采用不同配比的氢氧化钠 + 过氧化钠分解包头稀土矿,考察空白及矿石中铝的溶解情况,实验结果见表 2。不同配比的熔剂熔融样品,标准样品的测定值变化不大,且熔剂量对空白值影响不大,因此熔剂配比以氢氧化钠 + 过氧化钠(4 g + 2 g)即可。

#### 2.1.3 碱分离后滤液的讨论

按照实验方法测定铝量。有两种方案取得滤

液,第一种是碱分离过滤,用热碱液洗涤 5~6 次,再酸化滤液。第二种是水提熔块,冷却后直接定容于容量瓶中,干过滤取得滤液,分取再酸化,定容,待测。对比实验结果见表 3,两种方案测定结果的相对误差 < 10%;干过滤结果略高些,且操作方便简单快速。本文采用第二种方案。

表 2 熔剂配比的影响

Table 2 Effect of flux ratio

氢氧化钠 + 过氧化钠配比	空白测定值 $\rho(\text{Al})/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$
5 g + 1 g	0.007	2.03
5 g + 2 g	0.007	2.04
4 g + 1 g	0.007	2.09
4 g + 2 g	0.007	2.08

表 3 过滤条件选择

Table 3 Choice of filter conditions

稀土矿石 样品种类	碱分离,过滤洗涤测定		直接定容, 干过滤滤液中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量
	滤液中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量	残渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量	
包头矿	0.40	0.02	0.45
四川矿	1.47	0.07	1.62
独居石	4.12	0.05	4.34
包头矿标准样品	1.90	0.10	2.09

#### 2.1.4 碱分离干过滤的吸附讨论

样品碱熔并碱分离定容后,通过溶液放置时间不同,讨论氢氧化物沉淀对铝的吸附问题,实验结果见表 4。实验数据表明在碱分离过程中,氢氧化物沉淀对铝的吸附量随着放置时间的增加而增加,吸附现象比较明显,但放置 1 h 之内铝的吸附可忽略。因此碱分离后,溶液放置时间应小于 1 h,立即过滤测定。

表 4 放置时间的选择

Table 4 Choice of standing time

放置时间		放置时间	
$t/\text{h}$	包头稀土矿标准样品 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 测定值	$t/\text{h}$	包头稀土矿标准样品 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 测定值
0	2.09	1.0	1.97
0.25	2.07	2.0	1.81
0.50	2.09	3.0	1.69
0.75	2.00	24.0	1.50

### 2.2 分析波长的选择

采用全谱等离子体光谱仪测定样品中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量。考虑到测定下限,因此尽量选择灵敏度高、干扰少的谱线作为最佳分析线,本文初选分析线为:309.2 nm、308.2 nm、237.3 nm、394.4 nm、396.1 nm。

### 2.3 共存元素的干扰实验

将 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Ca、Mg、Fe、Mn、Ni、ThO<sub>2</sub>、P 等标准溶液(浓度为 50 μg/mL)在各分析谱线上进行光谱扫描,得到各共存元素的干扰限量(干扰量以待测元素下限的 10% 计),实验结果见表 5(“-”表示无干扰)。数据表明在铝所选的灵敏的分析谱线上,稀土矿石中的共存元素稀土元素及钍产生的光谱干扰较严重,且样品中稀土及钍的含量大多在干扰限量之上。例如,稀土精矿中大约含钍 2%,含铈 8%,在铝的 308.2 nm、237.3 nm、394.4 nm、396.1 nm 处有干扰,严重影响铝的测定。因此,提出须预先以碱分离除去稀土元素和钍。综合共存元素的干扰情况及谱线灵敏度等因素,本文选择铝的最佳分析波长为:308.2 nm、309.2 nm、237.3 nm、396.1 nm。

表 5 共存元素的干扰实验

Table 5 Interference test of co-existing ions

分析波长		干扰元素限量/%						
λ/nm	Ca	Mg	Fe	Mn	Th	P	Ni	
308.2	-	-	40	32	0.61	-	89	
309.2	-	-	40	56	-	-	89	
237.3	20	25	-	58	-	-	-	
394.4	26	80	10	64	-	-	23	
396.1	40	-	70	50	-	-	-	

分析波长		干扰元素限量/%						
λ/nm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
308.2	-	-	0	36	-	50	0.4	1.5
309.2	-	-	-	0	16	12	25	36
237.3	-	-	2	48	5	36	-	-
394.4	3	0	0.5	4	3	10	6	-
396.1	-	17	2	3	-	-	21	25

分析波长		干扰元素限量/%						
λ/nm	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
308.2	-	-	0	21	50	-	-	
309.2	36	6	32	-	-	13	36	
237.3	-	14	-	23	-	-	45	
394.4	-	13	-	-	-	-	-	
396.1	25	16	-	-	-	-	-	

### 2.4 基体效应的校正

由于碱分离后,滤液中含大量的盐分及磷,本文实验分别稀释 5 倍、10 倍、20 倍,考察测定各类稀土矿石中铝量的标加回收情况,测得基体效应校正因子。表 6 为不同基体量的基体校正因子。由于铝的激发温度受基体(盐分及磷)影响较明显,因此待测溶液的基体量应尽量小,在不影响测定稳定性的情况下,本文选择盐分稀释大于 10 倍;而每次测定时,

仪器稳定情况不同,基体效应校正因子也不恒定,因此每次测定要考察样品的标加回收情况,得到基体效应校正因子。

### 2.5 方法检测下限的确定

测定流程空白 11 次,计算分析结果的标准偏差  $s$ ,以  $3s$  为检出限, $30s$  为测定下限,数据见表 7。实验数据表明,本方法检出限为 0.021 ~ 0.035 mg/g,可满足生产和科研的分析要求。

表 6 基体效应

Table 6 Matrix effect

稀土矿石 样品种类	基体校正因子		
	盐分稀释 5 倍	盐分稀释 10 倍	盐分稀释 20 倍
包头矿	0.78	0.91	0.95
四川矿	0.82	0.92	0.95
独居石	0.85	0.91	0.96
铁矿石	0.81	0.91	0.95

表 7 方法测定下限

Table 7 Detection limits of the method

分析波长 λ/nm	标准偏差 s/(mg·g <sup>-1</sup> )	方法检出限 3s/(mg·g <sup>-1</sup> )	测定下限 30s/(mg·g <sup>-1</sup> )
308.2	0.012	0.035	0.35
309.2	0.0096	0.029	0.29
237.3	0.011	0.034	0.34
396.1	0.0070	0.021	0.21

### 2.6 方法精密度

选用包头稀土矿、四川稀土矿(加标,即为加入 4 mL 1 mg/mL 的 Al 标准溶液)、独居石三种稀土矿石,采用本文分析方法进行 11 次平行测定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量,结果见表 8,方法精密度(RSD)小于 7.1%。

表 8 方法精密度

Table 8 Precision tests of the method

稀土矿石 样品种类	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%							RSD/%	
	11 次测定值							平均值	
包头矿	0.51	0.48	0.46	0.44	0.42	0.49	0.457	7.1	
	0.47	0.48	0.45	0.42	0.41				
四川矿 (加标)	1.67	1.62	1.71	1.74	1.79	1.59	1.680	4.4	
	1.59	1.69	1.60	1.69	1.79				
独居石	4.35	4.34	4.38	4.24	4.24	4.35	4.310	1.4	
	4.30	4.29	4.33	4.21	4.38				

### 2.7 方法对照实验

将各类稀土矿石样品采用 ICP-AES 法与化学容量法进行测定,两种方法的对照结果基本吻合,相对偏差小于 4%(见表 9)。

表9 方法对照实验

Table 9 Comparison of analytical results of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by analytical methods

稀土矿石 样品种类	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$		相对偏差/%
	ICP-AES法	化学容量法	
独居石	4.310	4.280	0.70
包头矿	0.457	0.472	-3.18
四川矿(加标)	1.680	1.697	1.00

### 3 结语

由于稀土元素和钍对铝测定的干扰严重,样品的分解及干扰元素的分离成为 ICP-AES 法测定稀土矿石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的关键。本文对样品的分解方法及碱分离的条件进行了考察,实现了样品的彻底分解及共存元素干扰的消除;另外,铝在等离子体中较难激发,分析测定受基体的影响明显,本文采用基体校正模式消除了基体效应对测定的影响。

本文采用的分析仪器是全谱直读等离子体光谱仪,对于铝的测定下限较单道、高分辨仪器有一定的局限性。如果条件允许,采用高分辨 ICP-AES 测定稀土矿石中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,测定下限有望再降低一些,但也要考察仪器的稳定性对测定的影响。

### 4 参考文献

[1] 冯静. 稀土矿石成分分析标准物质的研制[J]. 化学分析计量,2005,14(4): 1-3,27.

[2] 孙肃,白立忠,于化琴. 降低氯化钼溶液中铝离子的工艺研究[J]. 无机盐工业,2007,39(11): 34-35.

[3] 程明焱,刘和连,吴伟明,罗飞扬,孙仙源,李安运,陈金清. 稀土分析检测方法标准述评[J]. 有色金属科学与工程,2012,3(4): 108-114.

[4] 黎香荣,陈永欣,吕泽娥,罗明贵,谢毓群,刘顺琼,阮贵武. 乳化剂增敏铬天青 S 分光光度法测定铜精矿中的铝[J]. 分析化学,2009,37(Z1): B142.

[5] 熊维巧,张霞铝. 试剂示差光度法测定砂岩矿中的三氧化二铝[J]. 中国非金属矿工业导刊,2005(6):

40-42.

[6] 刘建华. 分光光度法测定硅铝矿渣中铝的含量[J]. 武汉化工学院学报,2006,28(2): 20-21.

[7] 赵树宝. EDTA 络合滴定法连续测定铁矿石中铝铅锌[J]. 冶金分析,2011,31(11): 66-69.

[8] 孟亚东,孙洛新,傅晓强. 氟盐取代-EDTA 滴定法测定铝土矿中铝量[J]. 岩矿测试,2008,27(6): 475-476.

[9] 孙哲平. 高铝岩矿中 Fe、Al、Ti 的 EDTA 滴定[J]. 现代科学仪器,2005(5): 71-73.

[10] 殷凤玲. 铝镁尖晶石中铝、钛、钙、镁的测定[J]. 矿业快报,2008(12): 110-111.

[11] 周尚元,肖伟. 铝镁碳砖中三氧化二铝的测定[J]. 湖南冶金,2003,31(1): 44-45.

[12] 于永生,王艳蕊,王景霞. 珍珠岩矿中 Si、Al、Ti 含量的测定[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,2010,23(2): 278-280.

[13] 皮业华,光红琼,王啸群. 炉渣中铝的测定[J]. 资源环境与工程,2007,21(5): 613-614.

[14] 胡顺峰,王霞,郭合颜,金伟. 电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿中镍铬镁铝钴[J]. 岩矿测试,2011,30(4): 465-468.

[15] 张超,李享. 电感耦合等离子体发射光谱法测定镍矿石中镍铝磷镁钙[J]. 岩矿测试,2011,29(4): 473-476.

[16] 吕新明,贺国庆,赵晶晶. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅精矿中锌、铜、铝、镁含量[J]. 分析仪器,2010(1): 43.

[17] 孙喜顺,王彦茹,阎雪. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛铁精矿中的钒钛铝镁锰[J]. 冶金分析,2011,31(8): 79-82.

[18] 刘稚,丁仕兵,闵国华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍矿中镍铝铬镁钴[J]. 冶金分析,2008,28(Z1): 621-623.

[19] 金献忠,谢健梅,梁帆,朱丽辉,陈建国. 碱熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铬矿石中铬铝铁镁硅[J]. 冶金分析,2010,30(1): 29-33.

## Determination of Aluminum Oxide in Rare Earth Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

LIU Xiao-jie<sup>1,2</sup>, LI Yu-Mei<sup>1,2</sup>, LIU Li-jing<sup>3</sup>

(1. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Centre of Rare Earth Metallurgy and Function Materials, Baotou 014030, China;

3. Department of Chemistry, Baotou Teachers College, Baotou 014030, China)

**Abstract:** The element Al is determined frequently in rare earth ore since Al is a common impurity element in this ore. At present, the Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometric (ICP-AES) method, which has certain requirements of the Al blank and the matrix concentration, is used to determine the content of Al in ore with a matrix matching calibration. Because Al has complicated patterns in many kinds of rare earth ores, it is difficult to dissolve Al completely into solution for determination by a routine acid-leaching method. In this paper, a new method is described, whereby the sample is digested by alkali fusion and the filtrate acidulated before the content Al in rare earth ore is determined by ICP-AES. The effect of spectrum interferences of REEs and Th on the Al was studied. The detection limit was reduced effectively by eliminating the interferences of coexisting elements. The matrix correction mode was undertaken to eliminate the salt influence. The determination limit of the method was from 0.021 mg/g to 0.035 mg/g and the determination content range was from 0.50% to 8.00%. The RSD was less than 7.1%. The result of the samples with the presented method is consistent with the volumetric method. The method is fast with a wide measuring range and extremely high precision.

**Key words:** rare earth ore; aluminum oxide; alkali fusion; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry