

共沉淀分离-ICP-MS 快速测定 卤水中稀土元素

李吉生^① 郭爱武 邢 谦 李邦民

(青海省地质矿产测试应用中心 西宁市盐湖巷 15 号 810008)

摘 要 在卤水中加入适量的铁盐,以氨水为沉淀剂生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,稀土同时也被沉淀,分离、富集卤水中的稀土元素,用 ICP-MS 测定稀土元素,加标回收率在 90.0%—110.0%,测定精密度 RSD 0.83%—3.21%,方法简单、快速、实用。

关键词 卤水;稀土元素;沉淀分离;富集;电感耦合等离子体-质谱

中图分类号:O 657.63

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2009)06-1676-03

1 前言

青藏高原地区由于独特的地质演变过程造就了大量的内陆咸水湖泊,因其富含大量的盐类,成分复杂,矿化度极高,习惯上将这种含高盐分的水质俗称卤水。卤水除其主要成分 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 外还含 B、Br、I、U、稀土等几十种微量元素。卤水中稀土元素含量的变化可以揭示高原湖泊的地质演化过程及形成原因,能反映区域地球化学特征。由于卤水固有的高盐、高矿化度特点,稀土元素含量相对较低,开发一个简单、快速、有效检测卤水中稀土的方法是很多分析人员的梦想,笔者结合自己多年从事卤水分析的经验及利用现代大型仪器所具备的分析测试手段,研究了针对高原内陆湖“高盐”卤水中稀土的测试方法,通过简单、快速、有效的分离富集手段,使卤水中稀土元素得以较好的检测,实验表明该方法有较好的应用前景。

2 实验部分

2.1 仪器及主要工作条件

ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司),仪器工作条件及参数见表 1。

表 1 Elan DRC-e ICP-MS 的仪器操作条件及参数

RF 功率(W)	1150	样品提升速度(mL/min)	0.5
雾化器	十字交叉	冷却气流量(L/min)	15
雾化室	Scott 双通道	辅助气流量(L/min)	1.2
进样管(2mm)	石英	雾化气流量(L/min)	0.84
扫描方式	跳峰	采样锥孔径(mm)	1.1
停留时间(ms/点)	50	截取锥孔径(mm)	0.9

2.2 试剂

15 种稀土元素混合标准溶液 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家标准物质中心);

① 联系人,手机: (0) 13997075478; E-mail: lijisheng0711@126.com

作者简介: 李吉生(1973—),男,西宁市人,实验测试工程师,主要从事化学分析及仪器分析方法研究和应用工作。

收稿日期: 2009-06-03; 接受日期: 2009-06-09

Fe 盐溶液 1mg/mL: 称取 1g FeCl₃ 溶于 100mL HCl(10+ 90) 溶液。
HNO₃ (1+ 9) 优级纯;
氨水(1+ 1) 优级纯;
实验用水为高纯去离子水。

2 3 实验方法

2 3 1 分析步骤

准确分取 100mL 卤水样品, 加入 1mg/mL Fe 盐溶液 4.5mL, 边搅拌边用 (1+ 1) 氨水调节至 Fe(OH)₃ 沉淀出现, 并过量 10mL, 控制溶液的 pH 约为 9.5, 放置 30min, 然后用中速的定量滤纸过滤, 使沉淀和溶液分离, 用 5% 的稀氨水溶液仔细洗沉淀 5—8 次, 弃去滤液使得大量的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 与稀土的沉淀分离, 然后用 100mL 烧杯接在漏斗下面, 用热的 10% HNO₃ 淋洗滤纸上沉淀, 直至沉淀完全溶解, 溶液在电热板上加热并浓缩至 2—3mL, 移入 10mL 比色管中。用去离子水定容, 摇匀, 上机和标准同时测定。

2 3 2 标准溶液的配制

将购买的 15 种稀土元素 (100μg/mL) 混合标准用 5% HNO₃ 逐级稀释, 配制成 0.00, 0.050, 0.100, 0.200, 0.500, 100ng/mL 标准系列。

3 结果与讨论

3 1 稀土元素的分离富集

卤水中的稀土元素一般含量为 0.00xx—x.xxng/mL 间, 尽管 ICP-MS 的检出限很低, 但由于卤水中有大量的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 离子, 溶液表面张力大, 基体太复杂, 会对仪器的进样及采样系统产生影响, 造成大量的多原子干扰^[1], 因此有必要进行适当的分离富集。

稀土元素的分离富集方法^[2]通常有色谱分离、沉淀分离、有机萃取分离、离子交换柱分离等, 各种方法各有优缺点, 相对液相色谱分离的昂贵仪器要求, 有机萃取的高污染性, 离子交换的繁琐性, 本法用氢氧化物共沉淀法^[2]分离富集显得简便、快速、有效, 尤其在卤水分析中优势尤为明显。

3 2 加标回收

为验证方法的准确性, 分别移取 100mL 卤水样品, 按 2.3.1 中实验方法, 根据各稀土元素含量的不同, 每份样品分别加入稀土单元素标准溶液, 进行标准回收试验, 回收率在 90.0%—110.0%, 见表 2。

表 2 加标回收试验

元素	原含量 (μg/L)	加入量 (μg/L)	加标后测得量 (μg/L)	回收率 (%)	元素	原含量 (μg/L)	加入 (μg/L)	加标后测得量 (μg/L)	回收率 (%)
Y	0.43	0.50	0.92	98.0	Tb	0.050	0.050	0.101	102.0
La	0.34	0.50	0.83	98.8	Dy	0.052	0.050	0.100	96.1
Ce	0.46	0.50	0.97	102.0	Ho	0.058	0.050	0.110	104.0
Pr	0.043	0.050	0.091	96.0	Er	0.0043	0.005	0.0092	98.0
Nd	0.009	0.010	0.018	90.0	Tm	0.0073	0.005	0.0118	90.0
Sm	0.0045	0.0050	0.0094	98.0	Yb	0.0047	0.005	0.0100	106.0
Eu	0.017	0.010	0.028	110.0	Lu	0.014	0.010	0.023	90.0
Gd	0.080	0.050	0.129	98.0					

3 3 各元素的线性方程及方法检出限

见表 3。

表 3 各元素的线性方程及方法检出限

元素	<i>m</i> / <i>Z</i>	线性方程	检出限 (ng/mL)	元素	<i>m</i> / <i>Z</i>	线性方程	检出限 (ng/mL)
Y	89	$y = 0.05647x - 0.004126$	0.010	Tb	159	$y = 0.07030x - 0.005533$	0.012
La	139	$y = 0.05346x - 0.01138$	0.021	Dy	163	$y = 0.01700x - 0.0006996$	0.0081
Ce	140	$y = 0.05614x - 0.01037$	0.027	Ho	165	$y = 0.006792x - 0.01238$	0.0065
Pr	141	$y = 0.06880x - 0.01474$	0.0014	Er	166	$y = 0.02208x - 0.001476$	0.0039
Nd	146	$y = 0.01128x - 0.001396$	0.041	Tm	169	$y = 0.06801x - 0.005277$	0.0049
Sm	147	$y = 0.009435x - 0.000433$	0.0039	Yb	174	$y = 0.01449x - 0.0000041$	0.0056
Eu	151	$y = 0.03570x - 0.002482$	0.0098	Lu	175	$y = 0.06278x - 0.001109$	0.0102
Gd	157	$y = 0.01198x - 0.001506$	0.0070				

3 4 精密度实验

按实验方法 2 3 1, 分别移取 3 份原卤水样品, 每份样品分别连续测定 8 次, 各元素测得结果的相对标准偏差在 0.83%—3.21% 间。本法测试精密度主要取决于样品的富集分离过程, 操作的准确程度。

3 5 共沉淀剂 Fe 盐溶液的加入量

试验发现, 在共沉淀过程加入浓度为 1mg/mL 共沉淀剂 Fe 盐溶液 2—3mL 比较合适, 少于 1mL 时, 由于卤水的矿化度高, 稀土分离不完全, 大于 4mL 时, 由于氢氧化铁沉淀太多, 影响沉淀的过滤。

3 6 干扰因素^[3]

卤水中大量 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子对稀土各元素的干扰基本不存在多原子干扰, 主要是大量密集的离子群在 ICP-MS 接口系统采样锥和截取锥上氧化物的堆积, 以及存在的空间电荷效应, 高盐溶液对进样系统、雾化系统的堵塞等问题, 试验表明样品中稀土元素与氢氧化铁共沉淀后, 以上主要的离子已被分离, 对测量的干扰基本消除。

4 结论

试验表明, 本方法分析卤水中稀土元素, 简单、快速、有效, 充分发挥了 ICP-MS 在稀土分析的仪器优势, 能完全满足盐湖卤水研究及开发的分析工作要求。

参考文献

[1] 李冰, 杨红霞 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005 145—149
[2] 张毅 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1986 282—296
[3] 张海政, 阎新, 王秀丽等 萃取色谱富集-电感耦合等离子体质谱测定海水中超痕量稀土[J]. 岩矿测试, 1997, 16(3): 201—206

Separation and Determination of Rare Earth Element
in the Halogenatehal Water by ICP-MS with Precipitation

LI Ji-Sheng GUO Ai-Wu XING Qian LI Bang-Min
(Qinghai Geology Mineral Testing Application Center, Xining 810008, P. R. China)

Abstract The coprecipitates of iron salt in the halogenatehal water by the ammonia of $Fe(OH)_3$ and the rare earth element, and measured by the ICP-MS. The standard recovery is in the range of 90.0%—110.0% with the RSD of 0.83%—3.21%. The method is simple, quick and practicality.

Key words The Halogenatehal Water; Rare Earth Element; Precipitate to Separate; Enrich; ICP-MS

