

ICP—AES 测定土壤中稀土元素预处理的研究

张宇峰¹, 邵春燕¹, 张雪英¹, 徐炎华¹, 王晓蓉²

(1. 南京工业大学, 城建与安全环境学院, 江苏 南京 210009; 2. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

摘要:系统地研究了树脂和熔解样品的方法对 ICP - AES 测定土壤中稀土元素的影响。结果表明,采用碱熔法熔解土壤样品和使用 Dowex 离子交换树脂对稀土元素进行分离与富集是一种准确可靠的预处理方法。

关键词: ICP - AES; 树脂; 稀土元素

中图分类号: S151.95 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2003)06-0707-04

Pretreatment for Determination of REEs in Soils by ICP—AES

ZHANG Yu-feng¹, SHAO Chun-yan¹, ZHANG Xue-ying¹, XU Yan-hua¹, WANG Xiao-rong²

(1. College of Urban Construction and Safety & Environmental Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Utilization of resin and different kinds of melting sample in pretreatment for determination rare earth elements (REEs) in soils by ICP - AES were investigated. The results showed that alkali - melting and using Dowex resin was an accurate pretreatment way for determination of rare earth elements(REEs) in soils by ICP - AES.

Keywords: ICP - AES; resin; rare earth element

自 20 世纪 80 年代中期稀土作为农用微肥大面积推广使用以来, 至今在我国施用面积已达到 1330 万 hm^2 。如此大面积的使用农用稀土, 必然带来其在环境中迁移、转化和归趋问题。稀土是否会造成土壤-植物体系的污染, 一直为学者所争论^[1,2], 为了搞清这一问题, 稀土元素的测定方法就显得尤其重要。稀土元素的测定方法很多, 如分光光度法^[3]、原子吸收和原子荧光法^[4]、中子活化分析法^[5]、电化学分析法^[6]、质谱法^[7]、X-射线荧光光谱法^[8]、等离子发射光谱法^[9,10]、ICP-MS 等。ICP-AES(电感藕荷等离子发射光谱)是具有高灵敏和快速、同时能分析多个元素的常规方法, 但在使用该方法测定矿石和土壤中稀土前, 须要先熔解样品。为了保证痕量分析的灵敏度, 稀土元素需要与样品中主要元素及其它痕量元素分离, 即须用树脂将含稀土的溶液进行分离富集后再用 ICP-AES 测定。因此, 预处理的工作在 ICP—AES 测

定稀土元素时至关重要。本文着重研究的是: 使用不同树脂对稀土元素的分离与富集的效果影响及确定淋溶曲线; 确定土壤中稀土元素的熔解方法, 为测定土壤中稀土元素提供依据。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

732 型阳离子交换树脂, Dowex 离子交换树脂。氢氟酸、高氯酸、硝酸、盐酸、氧化稀土均为优级纯。标样 GSS-5(由地矿部中国地质科学院物化探测研究所提供)。J. A110063 通道真空等离子光谱仪(美 Jarrell-Ash 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 淋溶曲线

共取 3 根离子交换柱, 其中 1 号为空白, 2 号和 3 号为平行样。清洗树脂(依次用乙醇、蒸馏水荡洗后浸泡, 静置 24 h)后, 装柱(赶出气泡、杂质), 依次使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 100 mL、 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 100 mL 洗柱, 再以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 100 mL 平衡后, 加入稀土标准液 40 mL, 调节流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 然后加入 1.8

收稿日期: 2002-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29890280-1)

作者简介: 张宇峰(1970—), 男, 博士, 讲师, 现主要从事污染物迁移、转化与污染防治的研究工作。E-mail: gorden.zh@sohu.com

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 80 mL 洗脱杂质离子, 30 mL 后每隔 10 mL 取样一次, 再以 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 150 mL (或 200 mL) 淋洗稀土元素, 每 20 mL 或 30 mL 取样一次, 浓缩, 用蒸馏水定容至 5 mL, 用 ICP - AES 测定其稀土含量。

1.2.2 样品溶解方法

酸熔法^[6, 12]: 土壤样品于 105°C 下烘干, 精确称取 0.320 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加 10 mL 浓盐酸, 加热浓缩, 再加 3 mL 浓硝酸低温加热消解, 待硝酸基本分解完毕后, 加入 10 mL 氢氟酸, 1 mL 高氯酸, 加热至冒烟, 蒸干后用少量水洗脱坩埚壁, 再加 1 滴高氯酸, 继续加热至蒸干, 加 1.75 mL 浓硝酸和少量水, 加热至残渣态溶解, 移入烧杯中, 以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸稀释至 40 mL, 过离子交换柱 (采用 1.2.1 中所确定的最佳条件), 浓缩以蒸馏水定容至 5 mL, 用 ICP - AES 测定其稀土元素的含量。每个样品重复两次。

碱熔法^[6, 13]: 土壤样品于 105°C 下烘干, 精确称取 1.000 g 已烘干土壤样品放入刚玉坩埚中, 加入 4 g Na_2O_2 搅拌均匀, 再覆盖一层 Na_2O_2 。将坩埚放入 700°C 马弗炉中熔融 10 min, 冷却后置于已加有 6 mL 的三乙醇胺 (1:1) 的 250 mL 烧杯中, 以沸水浸没坩埚并煮沸 15 min, 然后用蒸馏水洗出坩埚, 待烧杯中溶液冷却后, 用中速定性滤纸过滤, 沉淀以 1% NaOH 洗涤多次, 用热盐酸 (1:1) 溶解滤纸上的沉淀于烧杯中, 并用蒸馏水稀释至 40 mL, 过离子交换柱 (采用 1.2.1 中

所确定的最佳条件), 浓缩以蒸馏水定容至 10 mL, 用 ICP - AES 测定其稀土含量。每个样品重复两次。

2 结果与讨论

2.1 树脂的淋溶曲线

2.1.1 使用 732 型树脂

图 1 代表 732 型树脂吸附稀土元素后, 用 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸洗脱杂质离子时, 稀土元素的损失情况。图 2 代表 732 型树脂吸附稀土元素后, 用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸淋洗稀土元素时, 随淋溶液体积变化, 稀土元素回收的变化情况。图 3 表示使用 732 型树脂时稀土元素的回收率。由图 1 ~ 3 可知:

(1) $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸洗脱杂质离子: 732 型离子交换树脂对于轻、中稀土吸附性能很好, 在 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸淋洗下未见淋出 (测量值低于空白值), 重稀土中 Yb、Lu 在 70 mL 后均显著淋出。

(2) $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸淋洗稀土元素: 732 型离子交换树脂在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸解吸稀土元素时, 轻稀土的淋溶曲线呈现出正态峰状分布且均在 60 mL 左右出现极大值, 在 120 mL 后逐渐趋近于 0。而重稀土在淋洗之初就达到了极大值, 在 60 mL 以后便趋近于 0。相对应的中稀土的分布情况介于两者之间, 原子序数小的偏于轻稀土型分布 (Sm、Eu), 大的则偏于重稀土型分布 (Gd、Tb、Dy)。

(3) 稀土元素的回收范围在 65% ~ 115% 之内。

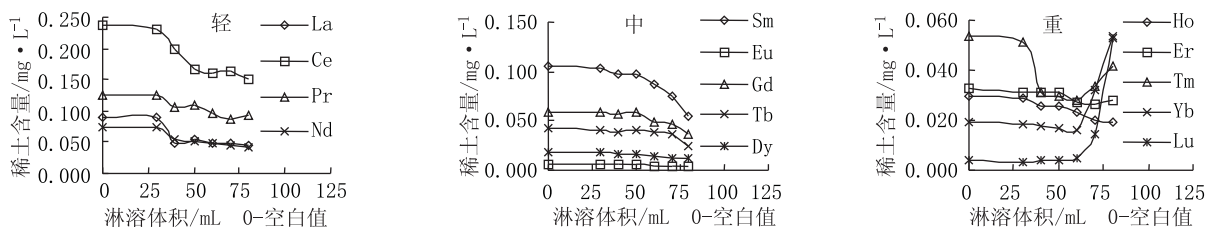


图 1 732 型树脂 ($1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl) 稀土淋洗曲线

Figure 1 The leaching curve of REEs from resin 732 ($1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl)

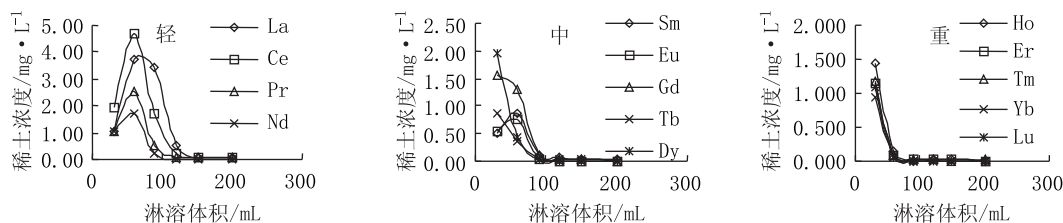


图 2 732 型树脂 ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl) 轻稀土淋洗曲线

Figure 2 The leaching curve of LREEs from resin 732 ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl)

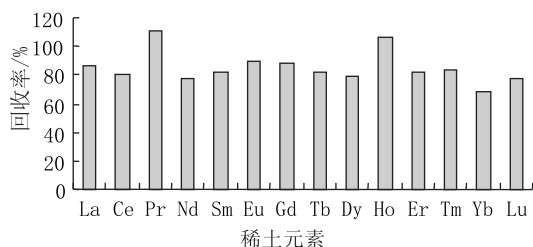


图 3 732 型树脂的回收率

Figure 3 The recovery of resin 732

2.1.2 使用 Dowex 树脂

图 4 代表 Dowex 树脂吸附稀土元素后, 用 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸洗脱杂质离子时, 稀土元素的损失情况; 图 5 代表 Dowex 树脂吸附稀土元素后, 用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸淋洗稀土元素时, 随淋溶液体积变化, 稀土元素回收的变化情况。图 6 表示使用 Dowex 树脂时稀土元素的回收率。由图 4~6 可知:

(1) $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸洗脱杂质离子: Dowex 离子交换树脂对于轻、中稀土吸附性能很好, 在 $1.8 \text{ mol} \cdot$

L^{-1} 盐酸淋洗下未见淋出 (测量值低于空白值), 重稀土中 Y、Yb、Lu 在 65 mL 后均显著淋出。

(2) $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸淋洗稀土元素: Dowex 离子交换树脂在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸解吸稀土元素时, 轻稀土的淋溶曲线呈现出正态分布且均在 40 mL 左右出现极大值, 在 80 mL 后逐渐趋近于 0。而重稀土在淋洗之初就达到了极大值, 在 40 mL 以后便趋近于 0。相对应的中稀土的分布情况介于两者之间, 原子序数小的偏于轻稀土型分布 (Sm、Eu), 大的则偏于重稀土型分布 (Gd、Tb、Dy)。

(3) 稀土元素的回收范围在 90% ~ 110% 之内。

2.1.3 两种树脂的使用效果差异

Dowex 树脂和 732 型树脂的淋洗曲线相似, 而在回收率方面 Dowex 树脂明显优于 732 型树脂, 对稀土有较好的回收性, 故选择其为实验用树脂, 并确定淋洗条件为: 稀土溶液过离子交换柱的酸度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸。 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸洗脱杂质体积为 65 mL;

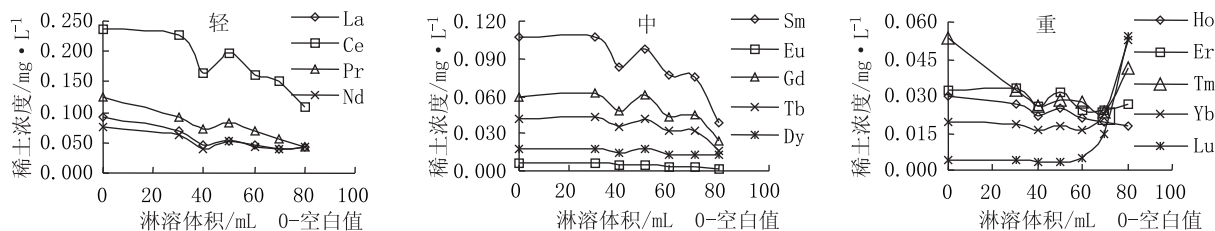
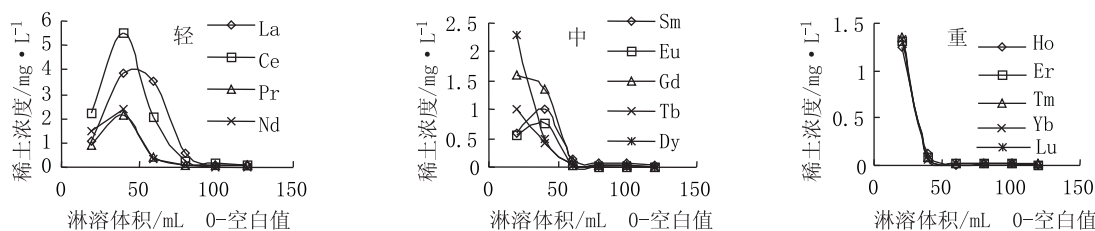
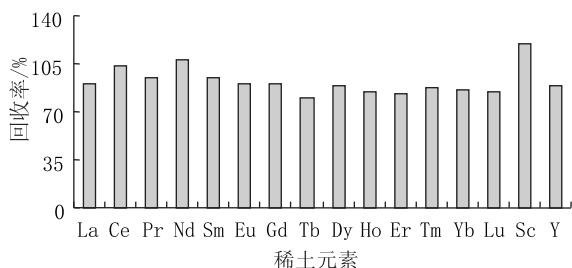
图 4 Dowex 型树脂 ($1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$) 稀土淋洗曲线Figure 4 The leaching curve of REEs from Dowex resin ($1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$)图 5 Dowex 型树脂 ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$) 稀土淋洗曲线Figure 5 The leaching curve of REEs from Dowex resin ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$)

图 6 Dowex 型树脂的回收率

Figure 6 The recovery from Dowex resin

$4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸淋洗稀土的体积为 110 mL。

2.2 样品的溶解方法

将土壤标样用酸熔法和碱熔法溶解后, 经过 Dowex 型树脂分离与富集, 再用 ICP-AES 测定稀土元素的含量, 并采用陨石曲线校正法对测定结果进行校正 (表 1)。由表 1 和图 7 可知在稀土回收率 (实测值除以标样参考值) 方面, 碱熔法的回收率在 90% ~ 110% 之间, 而酸熔法在 12% ~ 68% 之间, 并且用碱熔法的稀土实测值均在标样参考值范围内。在球粒陨

表 1 酸熔法与碱熔法的陨石曲线矫正

Table 1 The chondrite – normalized REEs for acid – melting and alkali – melting

原子序数	稀土元素	标样参考值	酸熔法实测值	碱熔法实测值	标样陨石矫正值	酸熔法陨石矫正值	碱熔法陨石矫正值
57	La	36.0 ± 6.00	17.7	32.1	2.06	1.76	2.02
58	Ce	91.0 ± 15.0	62.2	82.3	2.05	1.89	2.01
59	Pr	7.00 ± 1.30	4.18	8.12	1.76	1.53	1.82
60	Nd	24.0 ± 2.00	12.6	22.5	1.60	1.32	1.55
62	Sm	4.00 ± 0.60	2.65	4.41	1.31	1.13	1.35
63	Eu	0.82 ± 0.06	0.45	0.79	1.05	0.78	1.03
64	Gd	3.50 ± 0.30	1.52	3.46	1.13	0.77	1.13
65	Tb	0.70 ± 0.20	0.08	0.71	1.17	0.23	1.17
66	Dy	3.70 ± 0.60	1.55	3.56	1.06	0.68	1.04
67	Ho	0.80 ± 0.20	0.09	0.89	1.05	0.11	1.09
68	Er	2.40 ± 0.30	0.92	2.38	1.06	0.64	1.05
69	Tm	0.41 ± 0.05	0.14	0.46	1.10	0.65	1.17
70	Yb	2.80 ± 0.5	1.21	2.69	1.13	0.76	1.11
71	Lu	0.42 ± 0.07	0.19	0.39	1.10	0.75	1.07

石曲线方面,碱熔法的球粒陨石矫正值与标样参考值的球粒陨石矫正值相差较小,而酸熔法的球粒陨石矫正值均比标样参考值的球粒陨石矫正值低,其中 Tb、Ho 相差较大。这是因为在用酸熔法溶解样品时,土壤中的一些矿物成分没能溶解,因此测出的稀土元素含量偏低。

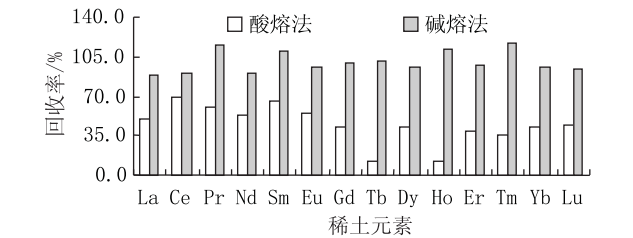


图 7 酸熔法与碱熔法的稀土元素回收率
Figure 7 The recovery of REEs for acid – melting and alkali – melting

3 结论

ICP – AES 测定土壤中稀土元素时,其预处理工作十分重要。试验表明采用碱熔的方法溶解样品可以较为完全地溶解土壤中的矿物,而酸熔法则不能较完全地溶解土壤中的矿物;用 Dowex 离子交换树脂对稀土元素的回收率,高于用 732 型离子交换树脂对稀土元素的回收率。因此采用碱熔的方法溶解土壤样品和使用 Dowex 离子交换树脂对稀土元素进行分离与富集是一种准确可靠的预处理方法。

参考文献:

[1] 常江,竺伟民. 稀土在土壤中吸附和解吸的研究[J]. 土壤通报 1996, 27(2):84 – 87.

[2] 章力干,竺伟民,张继秦,陈祖义. 同位素示踪法测定稀土在土壤中的吸附、解吸和扩散[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(3):250 – 253.

[3] Savvin S B, Petrv T v. Arsenazo III and its analogues – VII colour reactions of the rare earth elements with a new reagent – carboxynitrazo [J]. *Talanta*, 1972, 19 (1): 1437 – 1445.

[4] 马自成. 方钍石单矿物微量分析[A]. 全国岩矿分析经验交流文集[C]. 北京:科学出版社,1976.

[5] Potts P J, Thorpe O W, Watson J S. Determination of rare earth element abundances in 29 international rock standards by instrumental neutron activation analysis: a critical appraisal of calibration errors[J]. *Chem Geol*, 1981, 34: 331 – 352.

[6] 王中刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989.

[7] Thirlwall M F. A ripple – filament method for rapid and precise analysis of rare earth elements by isotope dilution[J]. *Chem Geol*, 1982, 35: 155 – 166.

[8] 丰梁垣,等. 离子交换薄膜 – X 射线荧光光谱法测定地质样品中的微量稀土元素[J]. 地球化学,1982, (1):35 – 41.

[9] Walsh J N, Buckley F, Barker J. The simultaneous determination of the rare – earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry[J]. *Chem Geol*, 1981, 33: 141 – 153.

[10] Brenner I B, Waston A E, Steele T W. Application of argon – nitrogen inductively – coupled radio frequency plasma (ICP) to the analysis of geological and related materials for the their rare earth contents[J]. *Spectrochim Acta*, 1984, 36B: 785 – 797.

[11] 江祖成,等. 稀土元素分析化学[M]. 北京:科学出版社,2000.

[12] 易宪武,黄春辉,等. 无机化学丛书,第七卷,1990.

[13] 长江水环境化学元素研究系列专著编辑委员会. 水环境化学元素分析方法[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,1990.

[14] 陈照喜. 稀土元素在土壤 – 植物系统中环境化学行为[D]. 南京:南京大学硕士毕业论文,1992.