

胡璇. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿中的稀土氧化物[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 954 - 960.

HU Xuan. Determination of Rare Earth Oxides in Bauxite by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 954 - 960.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201911260164】

电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿中的稀土氧化物

胡璇

(中国铝业集团郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041)

摘要: 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定铝土矿中的稀土氧化物时,酸溶往往造成溶样不彻底,高温碱熔时大量的熔剂会降低稀土元素的发射强度,同时由于稀土氧化物含量(0.0010%~0.050%)较低,存在铝、铁等基体干扰,难以准确测定。本文采用氢氧化钠熔融铝土矿样品,熔融物用热水浸取,三乙醇胺溶液掩蔽铝和铁,乙二胺四乙酸二钠溶液络合钙、镁等干扰元素,稀土氢氧化物留存于沉淀中,沉淀经盐酸溶解进入待测液,从而将稀土元素与熔剂和基体元素分离。实验结果表明:标准溶液无需基体匹配,各稀土氧化物标准曲线的线性相关系数均不小于0.9999,检出限在0.0002%~0.0015%之间;按照实验方法分析实际样品中稀土氧化物的含量,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为2.0%~4.6%,回收率为85.2%~104.4%。本方法与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)相比,两种方法的测定结果无显著性差异。

关键词: 铝土矿; 稀土氧化物; 氢氧化钠熔融; 沉淀分离; 基体干扰; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 铝土矿中的稀土元素在碱熔后经过滤被分离出来。
- (2) 基体和共存元素对稀土元素的干扰,通过加入三乙醇胺和乙二胺四乙酸二钠消除。
- (3) 标准溶液无需基体匹配。

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B

稀土元素是一类非常重要的战略资源,广泛应用于国民经济、国防、军事等至关重要的高科技领域。美国、日本、欧盟、韩国等国家和地区都非常重视稀土元素以及稀有金属的储备。从铝土矿石中提取稀土元素,开发高附加值产品,不仅可提高矿产资源的综合利用率,而且还可为企业的成功转型和高新技术的发展注入资源^[1]。由于矿石中的稀土元素一般以稀土氧化物的形式存在,为了更好地开发和利用稀土资源,准确地分析评价铝土矿石中稀土氧化物的含量是十分必要的,因此建立铝土矿石中稀土氧化物含量的准确定量分析方法具有重要意义。

目前,稀土的分析方法包括重量法^[2-4]、分光光度法^[5-7]和容量法^[8]等传统化学法及电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[9-13]、电感耦合等离

子体质谱法(ICP-MS)^[14-17]、X射线荧光光谱法(XRF)^[18-19]等现代仪器分析技术。由于稀土元素在化学性质上极其相似,传统的化学分析方法通常只能测定稀土氧化物总量(YS/T 575.14—2007)或少数含量较高的单一稀土元素^[20],过程冗繁。XRF法测定矿石中的稀土元素存在的主要问题是缺少基体匹配的标准物质,且灵敏度较低。ICP-OES和ICP-MS法是目前稀土元素分析的主要手段,ICP-OES具有检出限低、精密度好、动态范围宽等特点;相对于ICP-OES,ICP-MS灵敏度更高且干扰更低,但由于仪器成本较高,相当一部分实验室选择ICP-OES测定矿石中的稀土元素。

铝土矿中的稀土元素含量(0.0010%~0.050%)较低,且铝土矿中存在大量的铝和铁等基体元素,如何掩蔽基体元素对稀土元素的干扰是准

收稿日期: 2019-11-26; 修回日期: 2020-02-13; 接受日期: 2020-05-20

基金项目: 中国铝业股份有限公司技术标准项目(ZY2019GZC01)

作者简介: 胡璇, 硕士, 高级工程师, 主要从事电感耦合等离子体光谱分析工作。E-mail: hux19832003@aliyun.com。

确定量的关键。传统酸溶法^[21-24]会造成部分元素消解不完全,难以准确定量,回收率低;碱熔法^[25-27]则会由于引入大量的碱熔剂造成严重的基体干扰,同时还会堵塞雾化器。本文采用氢氧化钠熔融、热水浸取和盐酸酸化法测定铝土矿,同时经过滤洗涤消除大量碱熔剂,以及采用三乙醇胺掩蔽铝、铁,乙二胺四乙酸二钠溶液络合钙、镁等干扰元素,标准曲线无需基体匹配,利用 ICP-OES 实现了铝土矿中稀土氧化物的同时测定,为今后分析铝土矿中的稀土氧化物奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

IRIS Intrepid 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。仪器工作条件为:射频功率 1150W,雾化器压力 172kPa,冷却气流量 15L/min,辅助气流量 0.50L/min,冲洗泵速 100r/min (1.85mL/min),分析泵速 100r/min (1.85mL/min),积分时间 20s,清洗时间 15s,重复次数:2次。

AE-200 型电子分析天平(瑞士梅特勒公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

稀土氧化物标准储备溶液:分别称取 0.1000g 氧化镧 [$w(\text{La}_2\text{O}_3) \geq 99.99\%$]、氧化铈 [$w(\text{CeO}_2) \geq 99.99\%$]、氧化镨 [$w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) \geq 99.99\%$]、氧化钕 [$w(\text{Nd}_2\text{O}_3) \geq 99.99\%$]、氧化钪 [$w(\text{Sc}_2\text{O}_3) \geq 99.99\%$]、氧化钇 [$w(\text{Y}_2\text{O}_3) \geq 99.99\%$],预先盛于铂金皿中在 850℃ 灼烧 1h,置于干燥器中冷却,于 100mL 烧杯中加入 50mL 50% 的盐酸和几滴过氧化氢,盖上表面皿,置于电炉上缓慢加热至完全溶解,然后煮沸 5min,冷却,用少量水吹洗表面皿,移入 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钪、氧化钇的浓度均为 1.0mg/mL。

稀土氧化物标准溶液:移取 5.00mL 稀土氧化物标准储备溶液于 100mL 容量瓶中,加入 10mL 50% 的盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此溶液中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钪、氧化钇的浓度均为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

乙二胺四乙酸二钠溶液(40g/L),氢氧化钠洗液(20g/L)。

氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钪、氧化钇均为基准试剂;盐酸、氢氧化钠、三乙醇胺均为分析纯试剂;实验用水为二次蒸馏水。

1.3 实验样品

铝土矿样品来自于河南某铝厂,样品研磨混匀后通过 74 μm 标准筛,在 110 \pm 5℃ 烘箱中烘烤 2h,于干燥器中冷却至室温,备用。

1.4 实验方法

1.4.1 样品的制备

准确称取 0.50 \pm 0.0002g 铝土矿样品,放入预先装有 3g 氢氧化钠的 30mL 银坩锅中,混匀,再覆盖 3g 氢氧化钠,加盖,置于 750 \pm 20℃ 的高温炉中熔融 5min,取出冷却。将坩锅移入盛有 100mL 水的 300mL 烧杯中,加入 10~20mL 三乙醇胺溶液和 5~10mL 乙二胺四乙酸二钠溶液,待剧烈反应停止后,置于电炉上加热煮沸,使熔块脱落,洗出坩锅。待溶液稍冷后,用中速定量滤纸过滤,用氢氧化钠洗液洗涤烧杯及沉淀 3~4 次,再用热水洗滤液至近中性(用 pH 试纸检测),弃去滤液。用 20mL 50% 的热盐酸分次溶解滤纸上的沉淀于 100mL 容量瓶中,再用热水冲洗滤纸 7~8 次,最后用水稀释至刻度,混匀,上机待测。

1.4.2 系列标准溶液的配制

分别移取 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00mL 稀土氧化物标准溶液于 7 支 100mL 容量瓶中,加入 20mL 50% 的盐酸,用水稀释至刻度,混匀。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 溶样方法

白英彬等^[21]、吴伟明^[22]和王克勤等^[23]采用硝酸、盐酸、高氯酸和氢氟酸等酸溶法对铝厂赤泥中的稀土元素进行了初步试验研究,由于地质样品组分复杂,元素之间存在相互共生的现象,对于特殊元素、特殊样品用传统酸溶法处理会造成部分元素消解不完全,使测定结果不准确^[24]。胡璇等^[25]采用氢氧化钠提取赤泥中的稀土元素,该法的优点是没有过滤步骤,简单快捷,但引入了大量的碱熔剂容易堵塞雾化器,且大量的碱熔剂对稀土元素的测定造成一定的干扰。本文采用氢氧化钠对铝土矿样品进行熔融分解,同时,通过过滤洗涤除掉大量的碱熔剂。实验表明,该方法不仅对铝土矿的分解效果较好,溶液澄清透明,而且对雾化器起到了一定的保护作用。

2.1.2 称样量

称样量太大,样品溶解不彻底,测定结果偏低;称样量太小,称量误差较大,影响测定结果的代表

性。实验考察了0.25g、0.5g和1.0g铝土矿中加入氢氧化钠熔剂的熔融状况,结果表明:当铝土矿称样量为0.25g时,由于 Pr_6O_{11} 含量较低,测定结果的相对标准偏差稍大;当铝土矿称样量为1.0g时,由于称样量稍大,导致后续过滤和洗涤困难。因此,实验选择称样量为0.5g。

2.1.3 熔剂用量

熔剂用量也是影响分析结果的重要因素。熔剂加入量过多,燃烧剧烈,导致熔融物外溢;熔剂加入量过少,样品溶解不彻底。实验考察了4g、5g、6g、7g氢氧化钠熔剂对0.5g铝土矿的覆盖情况,结果表明:4g氢氧化钠不易将铝土矿覆盖完全,5g和6g氢氧化钠可完全覆盖铝土矿,7g氢氧化钠容易溢出坩埚。为了使熔剂较好地覆盖铝土矿,实验选择熔剂用量为6g。

2.1.4 熔融温度和时间

熔融温度和时间直接影响着样品的分解率。温度过低,时间过短,样品分解率低;温度过高,时间过长,加大其对坩埚的腐蚀性,并且样品挥发损失较多。实验考察了0.5g铝土矿与6g氢氧化钠分别在 $700^\circ\text{C}-5\text{min}$ 、 $700^\circ\text{C}-10\text{min}$ 、 $750^\circ\text{C}-5\text{min}$ 和 $750^\circ\text{C}-10\text{min}$ 四种熔融温度和时间条件下稀土氧化物的测定结果。结果表明,在这四种条件下稀土氧化物的测定结果没有明显差异。为了使复杂基体的铝土矿样品熔融完全,实验适当提高熔融温度,选择熔融温度为 750°C ,熔融时间为5min。

2.1.5 分析谱线

由于铝土矿中的稀土含量较低,考虑到稀土与稀土间、稀土与基体间的干扰,需选择灵敏度高、干扰小的谱线。由于La、Ce、Sc、Y受基体干扰较小,分别选择它们的最灵敏线,即La 408.672nm、Ce 418.660nm、Sc 361.384nm、Y 377.433nm。而选取Pr 414.3nm和Pr 417.9nm测试样品时发现主峰两侧均有明显的干扰峰,因此Pr选取410.072nm为宜。选取Nd 401.2nm和Nd 430.3nm测试时主峰较宽,峰形不规则,因此Nd选取406.109nm为宜。

2.2 共存元素的干扰

由于溶样过程中加入了大量的氢氧化钠熔剂,如此大量的熔剂会极大地降低稀土的发射强度,并且容易堵塞雾化器。同时,铝土矿中含有大量的铝和铁基体以及硅、钙、镁、钛等元素,其中 Al_2O_3 含量可达70%, Fe_2O_3 含量可达30%,这些基体和共存元素在一定程度上会降低稀土测定的灵敏度。如果采用传统稀释的方法,虽然干扰元素的影响会降低,但

也会导致待测溶液中的稀土元素含量低于检出限。

黎卫亮等^[26]和吴葆存等^[27]采用碱熔共沉淀和二次离心的方式实现了稀土元素与铁、镁、钙、钡等元素的快速分离,实验流程较短,并且通过共沉淀将碱熔引入的钠元素与待测溶液分离,减少了稀释倍数,提高了数据的准确度。本实验采用掩蔽和传统过滤多次洗涤的方式实现稀土与基体及杂质元素的分离,大大降低了待测液中的含盐量,有效降低了熔剂和基体的干扰。同时,铝土矿中的铝、硅、钛与过量的氢氧化钠反应生成铝酸钠、硅酸钠和钛酸钠,通过过滤和多次洗涤的方式除去。

铝土矿中的铁与适量的三乙醇胺络合,铝土矿中的钙和镁与乙二胺四乙酸二钠络合,通过形成稳定的配合物在过滤和多次洗涤的过程中被除去。实验考察了铝土矿经不同浓度的三乙醇胺和乙二胺四乙酸二钠络合后,溶液中铁、钙和镁的变化。结果表明,10~20mL三乙醇胺溶液可将最终溶液中的铁浓度降至 $10\mu\text{g}/\text{mL}$,且适量的三乙醇胺并不影响稀土氢氧化物沉淀^[28]。铝土矿中的钙、镁与适量的乙二胺四乙酸二钠溶液络合,一般而言,铝土矿中 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 含量小于5%,按照络合比1:1计算,5~10mL的乙二胺四乙酸二钠溶液可以将钙、镁络合完全。

2.3 分析方法评价

2.3.1 标准曲线和方法检出限

在仪器最佳工作条件下测定系列标准溶液,以待测元素质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,标准曲线的线性方程和相关系数见表1。在同样条件下对空白溶液连续测定20次,以3倍空白标准偏差计算待测元素的检出限,以10倍空白标准偏差计算方法的测定下限,测定结果见表1。

表1 稀土氧化物的线性方程、相关系数和检出限

Table 1 Linear equation, correlation coefficient and detection limit for rare earth oxides

稀土氧化物	线性方程	相关系数	检出限 (%)	测定下限 (%)
La_2O_3	$y = 51.91x + 0.85$	0.9999	0.0008	0.0027
CeO_2	$y = 8.35x + 0.097$	0.9999	0.0010	0.0033
Pr_6O_{11}	$y = 7.35x + 0.22$	0.9999	0.0012	0.0040
Nd_2O_3	$y = 7.39x - 0.32$	0.9999	0.0015	0.0050
Sc_2O_3	$y = 176.63x - 0.58$	1.0000	0.0002	0.0005
Y_2O_3	$y = 22.40x - 0.51$	0.9999	0.0002	0.0005

通过比较可以得知,相比于白英彬等^[21]采用硝酸-氢氟酸-高氯酸体系测定赤泥中的稀土元素,

以及门倩妮等^[24]采用氢氟酸-硝酸-硫酸体系测定多金属矿中的稀土元素,本方法消除了基体和杂质元素对稀土测定的干扰,其检出限得到一定程度的提高,满足了铝土矿中稀土氧化物检测的需要。

2.3.2 方法精密度和回收率

按照实验方法对铝土矿样品中的稀土元素平行测定6次,考察方法的精密度。由于目前的铝土矿标准样品均未对稀土氧化物进行定值,因此本实验对铝土矿样品进行了加标实验,考察加标回收率。从表2可以看出,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)在2.0%~4.6%之间,回收率在85.2%~104.4%之间,表明该方法测定结果稳定、准确可靠。

表2 方法精密度和回收率 ($n=6$)

Table 2 Precision and recovery tests of the method

稀土氧化物	本底值 (mg)	RSD (%)	加标量 (mg)	测定总量 (mg)	回收率 (%)
La ₂ O ₃	0.040	3.2	0.020	0.059	96.3
CeO ₂	0.10	3.9	0.050	0.15	94.9
Pr ₆ O ₁₁	0.021	4.6	0.011	0.030	85.2
Nd ₂ O ₃	0.033	4.5	0.016	0.047	87.6
Sc ₂ O ₃	0.029	2.0	0.015	0.045	104.4
Y ₂ O ₃	0.026	3.2	0.013	0.039	97.8

2.3.3 方法验证

由于质谱法已成为稀土分析中的主流分析方法^[14-17],相比于ICP-OES,ICP-MS法以八极杆去除干扰离子,以四极杆质谱精确分析检测目标离子,具有更好的稳定性,抗干扰能力更强,更加准确高效,其检出限较ICP-OES法通常低2~3数量级^[29]。本文按照实验方法采用ICP-MS对铝土矿样品中的稀土氧化物进行了测定,通过比较测定结果(表3)可知,本文ICP-OES法与ICP-MS法的测定结果基本一致,除了CeO₂的相对误差在25.0%(可能是由于仪器稳定性原因导致其相对误差稍大),其余稀土氧化物的相对误差在2.5%~7.8%,表明该实验方法具有较高的准确度。

表3 铝土矿中稀土氧化物的测定结果

Table 3 Analytical results of rare earth oxides in bauxite determined by ICP-OES and ICP-MS

测定方法	La ₂ O ₃ (%)	CeO ₂ (%)	Pr ₆ O ₁₁ (%)	Nd ₂ O ₃ (%)	Sc ₂ O ₃ (%)	Y ₂ O ₃ (%)
ICP-OES(本方法)	0.0080	0.020	0.0042	0.0065	0.0058	0.0051
ICP-MS	0.0078	0.025	0.0045	0.0060	0.0061	0.0055
相对误差(%)	2.50	25.0	7.14	7.69	5.17	7.84

3 结论

本文采用氢氧化钠熔融铝土矿样品,掩蔽和过滤多次洗涤的方法分离基体和共存元素,利用ICP-OES测定铝土矿中的稀土氧化物含量。标准溶液无需基体匹配,标准曲线线性较好,方法检出限、准确度、精密度和加标回收率均满足分析检测的要求。

由于采用碱熔和基体分离的方法,不仅铝土矿的分解效果较好,溶液澄清透明,而且对雾化器起到了一定的保护作用。该方法一次溶样,多元素同时测定,适合日常铝土矿样品中稀土氧化物的快速检测。而对于该实验方法测定氧化镨和氧化钕的回收率偏低的情况,在今后的实验中可尝试通过氨水多次沉淀分离干扰元素的方法加以改进。

4 参考文献

- [1] 李彬,王枝平,曲凡,等.赤泥中有价金属的回收现状与展望[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2019,44(2):1-10.
Li B, Wang Z P, Qu F, et al. Present situation and prospect of recovery of valuable metals from red mud [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 44(2): 1-10.
- [2] 王宝磊,吴玉锋,章启军,等.草酸盐重量法测定荧光粉废料中稀土氧化物的总量[J].稀土,2016,37(5):92-96.
Wang B L, Wu Y F, Zhang Q J, et al. Determination of total rare earth oxides content in waste phosphors with oxalate gravimetric method [J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(5): 92-96.
- [3] 刘叶平,李艳峰,高立红,等.重量法测定镧镍合金中稀土总量[J].冶金分析,2019,39(11):24-29.
Liu Y P, Li Y F, Gao L H, et al. Determination of total rare earth content in lanthanum-nickel alloy by gravimetric method [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(11): 24-29.
- [4] 徐思婷,施平.草酸盐重量法测定有机溶液中稀土氧化物总量[J].材料研究与应用,2017,11(1):55-58.
Xu S T, Shi P. Determination of total rare earth oxide contents in organic solution with oxalate gravimetric method [J]. Materials Research and Application, 2017, 11(1): 55-58.
- [5] 张燕辉,杜若冰,王振兴,等.氯乙酸缓冲体系在稀土测定中的应用研究[J].中国稀土学报,2013,21(5):636-640.
Zhang Y H, Du R B, Wang Z X, et al. Research on buffer solution of chloroacetic acid in rare earth detection [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013, 21(5): 636-640.

- (5):636-640.
- [6] 胡珊玲,邱瑾,吴志芳,等.三溴偶氮胂分光光度法测定镁合金中稀土总量[J].冶金分析,2016,36(10):85-88.
Hu S L, Qiu J, Wu Z F, et al. Determination of total earth in magnesium alloy by tribromoarsenazo spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36 (10): 85-88.
- [7] 潘福得,刘丽萍. PMBP 萃取-偶氮胂Ⅲ分光光度法测定茶叶中稀土元素总量[J].理化检验(化学分册),2016,52(1):93-95.
Pan F D, Liu L P. Determination of the total amount of rare earth elements in tea by PMBP extraction-azobium Ⅲ spectrophotometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52 (1): 93-95.
- [8] 孙志峰,张志刚,张翼明,等.镨铁合金中稀土总量的测定—EDTA容量法[J].稀土,2010,31(1):77-79.
Sun Z F, Zhang Z G, Zhang Y M, et al. Determination of total rare earth content in Dy-Fe alloy with EDTA volume method[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31 (1): 77-79.
- [9] Nuchdang S, Injarean U, Rattanaphra D. Evolution of rare earth elements, uranium and thorium in geological samples by ICP-OES and their characterization [C]// Proceedings of International Nuclear Science and Technology Conference, 2019.
- [10] 胡璇,刘万超,石磊.电感耦合等离子体发射光谱法测定赤泥浸出液中稀土元素[J].冶金分析,2015,35(12):46-50.
Hu X, Liu W C, Shi L. Determination of rare earth elements in leaching solution of red mud by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35 (12): 46-50.
- [11] 周凯红,张立锋,刘晓杰.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定钢化玻璃废粉中稀土元素总量及配分量[J].中国无机分析化学,2016,6(3):62-65.
Zhou K H, Zhang L F, Liu X J. Determination of total content and component contents of rare earth complex in waste powder of lanthanum glass by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6 (3): 62-65.
- [12] 潘春秀,王伟,李德军,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定球墨铸铁用稀土镁球化剂中硅、镁、钙、锰、铝、钛及稀土总量[J].理化检验(化学分册),2019,55(2):227-230.
Pan C X, Wang W, Li D J, et al. Simultaneous determination of the total amount of silicon, magnesium, calcium, manganese, aluminum, titanium and rare earths in rare earth magnesium spheres for ductile iron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55 (2): 227-230.
- [13] 张文娟,谢玲君,刘鸿. ICP-AES 法测定氟碳铈矿中低含量稀土总量[J].有色金属科学与工程,2016,7(6):141-146.
Zhang W J, Xie L J, Liu H. Determination of low content total rare earth in bastnaesite by ICP-AES [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7 (6): 141-146.
- [14] 宋旭东,樊小伟,陈文,等.电感耦合等离子体质谱法测定离子吸附型稀土矿中全相稀土含量[J].冶金分析,2018,38(6):19-24.
Song X D, Fan X W, Chen W, et al. Determination of total-phase rare earth content in ion-adsorption rare earth ore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38 (6): 19-24.
- [15] 倪文山,刘长森,姚明星,等.电感耦合等离子体质谱法测定磷灰石中稀土元素分量和总量[J].冶金分析,2016,36(7):69-73.
Ni W S, Liu C M, Yao M X, et al. Determination of the total amount of rare earth elements and its component in apatite by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36 (7): 69-73.
- [16] 董学林,何海洋,储涛,等.碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J].岩矿测试,2019,38(6):620-630.
Dong X L, He H Y, Chu Q, et al. Determination of rare earth elements in barite-associated rare earth ores by alkaline precipitation separation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (6): 620-630.
- [17] Satyanarayanan M, Balaram V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39 (1): 1-15.
- [18] 袁静,沈加林,刘建坤,等.高能偏振能量色散X射线荧光光谱仪测定地质样品中稀土元素[J].光谱学与光谱分析,2018,38(2):582-589.
Yuan J, Shen J L, Liu J K, et al. Determination of rare earth elements in geological samples by high energy

- polarized energy dispersive X - ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38 (2) : 582 - 589.
- [19] 蒋天怡, 吴文琪, 张术杰, 等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定轻稀土精矿中稀土总量 [J]. 冶金分析, 2017, 37 (12) : 27 - 32.
- Jiang T Y, Wu W Q, Zhang S J, et al. Determination of total rare earths in light rare earth concentrate by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37 (12) : 27 - 32.
- [20] 田春霞, 刘文华, 刘璟. 稀土元素分析 [J]. 分析试验室, 2018, 37 (2) : 222 - 248.
- Tian C X, Liu W H, Liu J. Rare earth elements analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37 (2) : 222 - 248.
- [21] 白英彬, 白英奇. ICP - OES 法测定铝厂赤泥中的稀土元素 [J]. 分析仪器, 2011 (6) : 30 - 33.
- Bai Y B, Bai Y Q. Determination of rare earth elements in red mud by ICP - OES [J]. Analytical Instrumentation, 2011 (6) : 30 - 33.
- [22] 吴伟明. 赤泥矿中的稀土元素测定方法的研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2 (3) : 76 - 80.
- Wu W M. Determination methods of rare earth elements in mud - mineral [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2 (3) : 76 - 80.
- [23] 王克勤, 于永波, 王皓, 等. 赤泥盐酸浸出提取钪的试验研究 [J]. 稀土, 2010, 31 (1) : 95 - 99.
- Wang K Q, Yu Y B, Wang H, et al. Experimental investigation on leaching scandium from red mud by hydrochloric acid [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31 (1) : 95 - 99.
- [24] 门倩妮, 沈平, 甘黎明, 等. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP - MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铌钽锆铪 [J]. 岩矿测试, 2020, 39 (1) : 59 - 67.
- Men Q N, Shen P, Gan L M, et al. Determination of rare earth elements and Nb, Ta, Zr, Hf in polymetallic mineral survey samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry coupled with open acid dissolution and lithium metaborate alkali fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39 (1) : 59 - 67.
- [25] 胡璇, 刘万超, 石磊. 电感耦合等离子体发射光谱法测定赤泥中 6 种稀土元素 [J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53 (11) : 1304 - 1307.
- Hu X, Liu W C, Shi L. ICP - AES determination of 6 rare earth elements in red mud [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53 (11) : 1304 - 1307.
- [26] 黎卫亮, 程秀花, 李忠煜, 等. 碱熔共沉淀 - 电感耦合等离子体质谱法测定橄榄岩中的稀土元素 [J]. 岩矿测试, 2017, 36 (5) : 468 - 473.
- Li W L, Cheng X H, Li Z Y, et al. Determination of rare earth elements in peridotite by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkali fusion and $Mg(OH)_2$ and $Fe(OH)_3$ coprecipitation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36 (5) : 468 - 473.
- [27] 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 等. 碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素 [J]. 冶金分析, 2016, 36 (7) : 39 - 45.
- Wu B C, Yu Y H, Yan H L, et al. Determination of rare earth elements in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36 (7) : 39 - 45.
- [28] 杜宝华, 盛迪波, 宋平. ICP - OES 法测定地质样品中稀土元素 [J]. 世界核地质科学, 2019, 36 (1) : 57 - 62.
- Du B H, Sheng D B, Song P. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP - OES [J]. World Nuclear Geoscience, 2019, 36 (1) : 57 - 62.
- [29] 李文玉. 代用茶稀土元素含量检测的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2017.
- Li W Y. Study on the content determination of rare earth elements in substitute tea [D]. Nanning: Guangxi University, 2017.

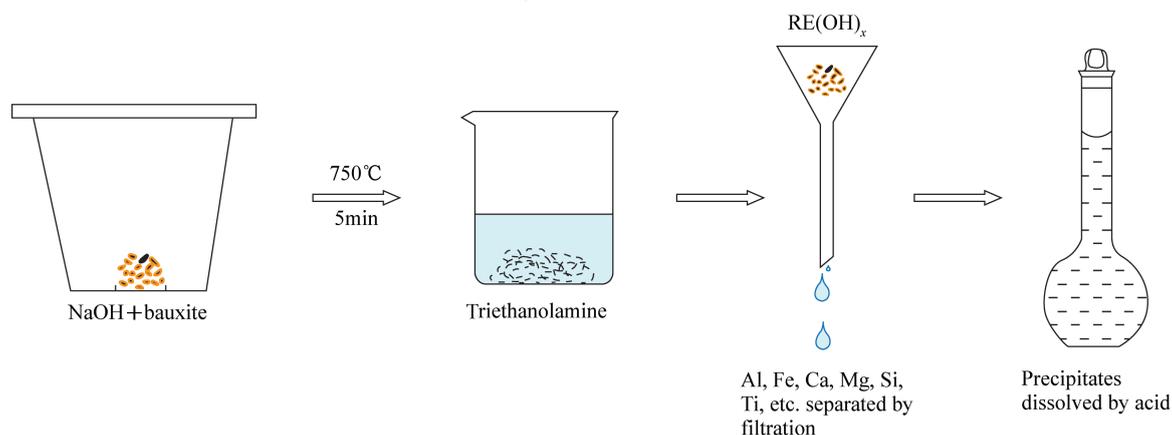
Determination of Rare Earth Oxides in Bauxite by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry

HU Xuan

(Chalco Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co. LTD, Zhengzhou 450041, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Rare earth elements in bauxite were separated after filtering and alkali fusion.
- (2) Triethanolamine and disodium ethylenediamine tetra acetic acid were used for eliminating the interferences of matrix and co-existing elements on rare earth elements.
- (3) Standard solution did not need matrix matching.



ABSTRACT

BACKGROUND: When the rare earth oxides in bauxite are determined by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES), acid dissolution often results in incomplete dissolution of samples, and a large amount of fluxes at high temperature alkali fusion will reduce the emission intensity of rare earth elements. Moreover, due to the low content of rare earth oxides (0.0010% – 0.050%) and the matrix interferences such as aluminum and iron, accurate determination of them is difficult.

OBJECTIVES: To develop an accurate method to determine the contents of rare earth oxides in bauxite by ICP – OES.

METHODS: The bauxite was fused with sodium hydroxide, and the melt was extracted with hot water. A triethanolamine solution was used to eliminate the interferences of aluminum and iron, and ethylenediamine tetraacetate disodium solution was used to complex with calcium, magnesium and other elements. Rare earth hydroxide was retained in the precipitation, which was dissolved into the liquid hydrochloric acid digestion. Rare earth elements can be effectively separated from fluxes and matrix elements by the proposed procedure.

RESULTS: The standard solution did not need matrix matching. The linear correlation coefficient of calibration curve was not less than 0.9999, and the detection limits were 0.0002% – 0.0015%. The relative standard deviations of rare earth elements in the sample were 2.0% – 4.6%, and recoveries were 85.2% – 104.4%.

CONCLUSIONS: There are no obvious differences for analytical results between ICP – OES and inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS).

KEY WORDS: bauxite; rare earth oxide; sodium hydroxide melting; precipitation separation; matrix interference; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry