

文章编号 :1005-2712(2010)01-0043-03

# 脉冲 - 红外吸收法测定氟化稀土中的氧量

邝 静, 林 庆

(赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341000)

**摘要** 采用脉冲 - 红外吸收法测定氟化稀土中氧的质量分数。实验确定了测定氧量的最佳分析条件: 采用石墨坩埚, 以镍箔为助熔剂, 在“6.0kW/25s”的最佳条件下进行定量分析。回收率达到 103.45%~105.9%, 相对标准偏差为 3.98%~5.69%。

**关键词** 脉冲 - 红外吸收法; 氟化稀土; 氧的质量分数

中图分类号: O657 文献标识码: A

## Determination of Oxygen Content in Fluorinated Rare Earth by Pulse-infrared Absorption Method

KUANG Jing, LIN Qing

(Ganzhou Nonferrous Metallurgy Institute, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** This paper studies the determination of mass fraction of oxygen in fluorinated rare earth by pulse infrared absorption method. experiments showed the following optimized conditions: graphite crucibles as vessel and nickel foil as flux in 6.0kW/25s. The recovery rate reached 103.45 % ~ 105.9 % and the relative standard deviation falls between 3.98 % and 5.69 % .

**Key words:** pulse-infrared absorption method; fluorinated rare earth; mass fraction of oxygen

## 0 引言

金属中氧的测定已有不少成熟的方法<sup>[1-3]</sup>, 但是氟化稀土粉末样品中测定氧的方法还不见报道。稀土氟化物是制取稀土金属的直接原料, 稀土氟化物中氧的含量多少直接影响稀土金属的质量, 利用日本 HORIBA 公司 EMGA-620W 氧氮分析仪, 采用国产石墨坩埚, 以镍箔为助熔剂, 通过分析研究, 成功的解决了氟化稀土中氧的测定。

## 1 试验部分

### 1.1 分析仪器及试剂

EMGA-620W 氧氮分析仪 (日本 HORIBA 公司)。仪器工作条件见表 1。

脉冲加热炉功率 不小于 7 kW, 灵敏度 1 μg/g。

表 1 仪器工作条件

载气/%	载气流量/(ml·min <sup>-1</sup> )	脱气功率/kW	脱气时间/s	分析功率/kW	分析时间/s
氦气 ≥99.99	400	7.0	30	6.0	25

氧化铜; 石英棉; 无水高氯酸镁; 碱石棉; 光谱纯石墨坩埚; 冰乙酸-硝酸-盐酸混合液 500 mL 冰乙酸(密度 1.05 g/mL), 187 mL 硝酸(密度 1.42 g/mL) 与盐酸 10 mL (密度 1.19 g/mL) 混匀。

镍箔 将镍箔置于冰乙酸-硝酸-盐酸混合液中常温浸泡 15 min 后, 在冷水流中冲洗 2-3 min, 再在丙酮中清洗, 用冷风干燥置于干燥器中备用。

### 1.2 实验方法

按表 1 确定的条件, 准备好仪器。对可能影响氟化稀土中氧元素含量的各种因素进行条件实验,

收稿日期 2009-12-24

作者简介 邝 静(1970- ), 女, 工程师。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

选择最佳分析条件。称取 0.1 g 样品封闭于镍箔中，投入已脱好气的石墨坩埚中，在“6.0 kW/25s”的最佳条件下抽取出 CO<sub>2</sub> 进行红外定量分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 空白的测定

石墨坩埚是空白的主要来源之一，当脱气功率大于 5.5 kW 时，空白值比较低并且稳定<sup>[4]</sup>。为使脱气时

间和分析时间一致，选择脱气功率为 5.5 kW，脱气时间为 25 s。镍箔经过预处理干净后按实验方法测定 ω(O)，结果分别为 0.0016%、0.0020%、0.0018%，0.0019%、0.0016%、0.0017%，平均值为 0.0018%。助熔剂的空白值低并且稳定，可以满足测定要求。

### 2.2 助熔剂用量试验

以 1 g 镍箔为助熔剂，探讨镍箔与样品量的合适比例，结果见表 2。

表 2 助熔剂用量试验

样品重 /g	0.0131	0.0237	0.0387	0.0495	0.0639	0.0863	0.1040	0.1163	0.1300
结果 /%	0.270	0.220	0.200	0.144	0.141	0.144	0.147	0.142	0.150

上述试验结果表明，当镍箔量在样品量的 7~20 倍范围内测定结果稳定，试样中的氧提取完全，析出曲线平稳。

### 2.3 最佳提取条件选择

加热功率是影响试样中熔融氧完全释放的关键因素<sup>[5-7]</sup>。加热功率较低时，试样中的氧释放不完全，加热功率越高时，样品中的氧越易释放。但加热功率太高，坩埚的石墨挥发严重，容易造成结果偏低。选一氟化镝样品进行试验，对加热功率、加热时间、称样量按三因素三水平 L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>) 正交表安排<sup>[8]</sup>，试验结果及其分析列于表 3。

表 3 氟化镝中氧提取条件试验结果表

试验号	加热功率 /kW	加热时间 /s	称样量 /g	称样量 /g	氧结果 /%
1	5	25	0.07	0.0746	0.13
2	5	35	0.10	0.0991	0.10
3	5	40	0.15	0.1623	0.089
4	6	25	0.10	0.1009	0.16
5	6	35	0.15	0.1571	0.11
6	6	40	0.07	0.0710	0.17
7	6.25	25	0.15	0.1502	0.10
8	6.25	35	0.07	0.0750	0.15
9	6.25	40	0.10	0.1008	0.14
I	0.32	0.39	0.45		
II2	0.44	0.36	0.40		
III3	0.39	0.40	0.30		
II1/3	0.11	0.13	0.15		
II2/3	0.15	0.12	0.13		
III3/3	0.13	0.13	0.10		

加热提取条件以“6.0 kW/25s”为最佳。

对氟化铽、氟化钬、氟化钆等氟化稀土分别做了最佳提取条件试验，试验结果及结果的分析分别见表 4、表 5、表 6。

表 4 氟化铽中氧提取条件试验结果

试验号	加热功率 /kW	加热时间 /s	称样量 /g	称样量 /g	氧结果 /%
1	5	25	0.07	0.0827	0.115
2	5	35	0.15	0.1304	0.124
3	6	25	0.15	0.1299	0.121
4	6	35	0.07	0.0720	0.121
I	0.239	0.236	0.236		
II2	0.242	0.245	0.245		
II1/2	0.120	0.118	0.118		
II2/2	0.121	0.122	0.122		

其中每个因素的 2 个水平差别不大，可任取其中之一。

表 5 氟化钬中氧提取条件试验结果

试验号	加热功率 /kW	加热时间 /s	称样量 /g	称样量 /g	氧结果 /%
1	5	25	0.07	0.0795	0.124
2	5	35	0.13	0.1305	0.102
3	6	25	0.13	0.1375	0.122
4	6	35	0.07	0.0698	0.154
I	0.226	0.246	0.278		
II2	0.276	0.256	0.224		
II1/2	0.113	0.123	0.139		
II2/2	0.138	0.128	0.112		

正交试验结果分析：选择的三因素中，加热功率、称样量影响较大，加热时间影响最小。氟化镝的

结果表明,加热功率为 6.0 kW 较好,加热时间可选其中之一。

表 6 氟化中氧提取条件试验结果表

试验号	加热功率 /kW	加热时间 /s	称样量 /g	称样量 /g	氧结果 /%
1	5	25	0.07	0.0772	0.152
2	5	35	0.10	0.1075	0.131
3	6	25	0.10	0.1103	0.154
4	6	35	0.07	0.0779	0.156
I	0.283	0.306	0.308		
II2	0.310	0.287	0.285		
II1/2	0.142	0.153	0.154		
II2/2	0.155	0.144	0.142		

结果表明,加热功率为 6.0 kW,加热时间为 25 s 的提取条件更佳。

综合上述试验结论,氟化稀土测氧的提取条件为“6.0 kW/25 s”。

## 2.4 精密度试验

用上述试验选定的最佳提取条件,以  $DyF_3$ ,  $TbF_3$  样品进行精密度试验结果见表 7。

表 7 精密度试验结果

样品	测定结果 /%	测定平 均值 /%			相对标准 偏差 /%
		标准偏 差 S /%	偏 差 /%		
$DyF_3$	0.322, 0.312, 0.288, 0.286, 0.298, 0.305, 0.275	0.298	0.0163	5.45	
36Y/ $DyF_3$ - 581	0.131, 0.138, 0.137, 0.144, 0. 141, 0.144, 0.147, 0.142, 0.150	0.142	0.00563	3.98	
$TbF_3$	0.156, 0.166, 0.170, 0.156, 0.147	0.159	0.00905	5.69	

## 2.5 准确度试验

(1) 取日本标准样品 SS-1-30(氧含量为  $440.3 \times 10^{-6}$ ) 0.4987 g 和经过多次测定有分析结果的  $DyF_3$

样品 0.0946 g, 用镍箔包裹, 按分析步骤测其氧质量分数为 0.085809 %, 计算标准回收率。

(2) 取日本标准样品 SS-1-30(氧含量为  $440.3 \times 10^{-6}$ ) 0.4980 g 和经过多次测定有分析结果的  $TbF_3$  样品 0.0816 g, 用镍箔包裹, 按分析步骤测其氧质量分数为 0.062486 %, 计算标准回收率, 见表 8。

表 8 标准回收试验数据结果

试验号	试样基体中 含氧量 / $\mu$ g	加入标样的 含氧量 / $\mu$ g	测得总 氧量 / $\mu$ g	回收率 /%
$DyF_3$	281.86	219.6	509	103.45
$TbF_3$	129.79	219.36	362.2	105.9

(3) 不同单位、不同方法之间的对比试验见表 9。

表 9 不同单位、不同方法之间对比试验数据结果

样品编号	镍囊法 O /%	镍箔法 O /%	外单位库仑法 O /%
36Y/ $DyF_3$ -134	0.147	/	0.140
36Y/ $DyF_3$ -581	0.148	0.142	/

## 参考文献:

- [1] GB/T12690.4-2003 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质法氧氮的测定:脉冲-红外吸收法脉冲热导法[S].
- [2] 王 峰, 杨红忠. 脉冲红外法测定钼半分中氧含量及其分量研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 205-206.
- [3] 王剑秋, 钱 铭, 周海收, 等. 脉冲惰性熔化法同时测定金属中氧氮[J]. 分析试验室, 1998, 17(5): 75-77.
- [4] 卞 敏, 李英秋, 刘 钧. 脉冲熔融红外法测定钽、钨涂层中的氧[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(1): 61-64.
- [5] 朱跃进. 金属气体分析进展[J]. 冶金分析, 2003, 23(2): 11-13.
- [6] 何季麟. 钽铌工业的进步与展望[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 23-27.
- [7] 张之翔. 金属中氧的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(2): 62-65.
- [8] 张 豪. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1986.