

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^[1-3],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:1μg/g.

表 1 仪器工作条件

载气/%	载气流量/ (ml·min ⁻¹)	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.

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 CO₂ 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^[4]. 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 $\omega(\text{O})$, 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^[5~7]. 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. 选一氟化铈样品进行试验, 对加热功率, 加热时间, 称样量按三因素三水平 $L_9(3^3)$ 正交表安排^[8], 试验结果及其分析列于表 3.

表 3 氟化铈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		
II/3	0.11	0.13	0.15		
II2/3	0.15	0.12	0.13		
III3/3	0.13	0.13	0.10		

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. 氟化铈的

加热提取条件以“6.0kW/25s”为最佳.

对氟化铈, 氟化钪, 氟化钇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 氟化铈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		
II/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 氟化钪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		
II/2	0.113	0.123	0.139		
II2/2	0.138	0.128	0.112		

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		
II/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“6.0kW/25s”。

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 /%	标准偏差 S /%	相对标准偏差 /%
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 440.3×10^{-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 440.3×10^{-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 / μg	加入标样的含氧量 / μg	测得总氧量 / μg	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 毅. 岩石矿物分析[M]. 北京:地质出版社, 1986.