

沉淀分离富集—电感耦合等离子体原子发射光谱 测定土壤中可溶态稀土元素*

曹心德 赵贵文 查立新 方能虎 汪建飞

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要 研究电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定土壤中微量可溶态稀土元素(SREEs)的方法. 在适宜的 $\text{pH} = 10\text{—}11$ 条件下, 以 MgCl_2 为载体沉淀分离除去浸提液中的大部分基体杂质如 Na^+ , Ac^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等, 有效地消除了这些杂质的干扰, 提高了测定方法的准确度; 同时, 待测可溶态稀土元素被沉淀富集, 样品中总稀土及各单一稀土加标回收率为88%—110%, 样品测定结果满意, 方法简便快速.

关键词 可溶态稀土元素(SREEs), 土壤, 沉淀分离富集, 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES).

A Method for Determination of Soluble Rare Earth Elements in Soils by Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectrometry

Cao Xinde Zhao Guiwen Zha Lixin Fang Nenghu Wang Jianfei

(Dept. of Chem., Univ. of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A method was described for the determination of soluble rare earth elements (SREEs) in soils by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). Separation and preconcentration of SREEs from extraction solutions of soils were achieved with MgCl_2 as a carrier at $\text{pH} = 10\text{—}11$. The influences of pH and MgCl_2 on SREEs recovery were investigated. Matrix components of Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} and Ac^- were removed to minimize interferences and improve sensitivities. The recoveries of SREEs are 88%—110%. Results of sample determination are satisfactory.

Keywords soluble rare earth elements (SREEs), soil, coprecipitation and separation, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES).

随着稀土工业的发展和应用领域的开拓, 特别是农用稀土微肥的大面积推广, 进入土壤环境中的稀土正在迅速增加^[1,2]. 外源性稀土进入土壤后主要以可溶态存在^[3,4]. 目前, 测定土壤中可溶态稀土元素主要是分光光度法^[5-7], 这类方法受基体Ca元素严重干扰, 准确度较差, 而且它们只能测得可溶态稀土总量, 但实际上稀土对生态环境的影响还因单一稀土元素的不同而不同^[4].

电感耦合等离子体原子发射光谱法具有灵敏度高、检出限低、稳定性好、可同时测定多种

元素并且方法简便快速等优点, 现已广泛用于生态环境体系(包括土壤、水、大气等)中微量元素的测定^[8-11]. 土壤可溶态稀土采用 1mol/L NaAc-HAc ($\text{pH} 4.8$) 浸提^[7], 含量很低, 而且浸提液中还含有大量基体杂质如 Na^+ 、 Ac^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 这些杂质的存在会严重干扰稀土的测定, 为提高方法的准确度, 本研究在测定之前对样品进行沉淀分离富集, 在一定的 pH 值时, 以

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China)

曹心德: 男, 30岁, 博士生

收稿日期: 1997-07-28

MgCl₂为载体,稀土被沉淀富集,Mg²⁺却发生少量沉淀而分离.测定结果准确可靠,方法简单快速.

1 试验部分

1.1 仪器和主要试剂

表1 实验条件和参数							
条 件	参 数	元 素	分析波长 / nm	检出限 ¹⁾ / μg·g ⁻¹	元 素	分析波长 / nm	检出限 ¹⁾ / μg·g ⁻¹
入射功率	0.65kW	La	398.85	0.007	Dy	353.17	0.003
冷却气	15L/min	Ce	418.66	0.03	Ho	345.60	0.003
辅助气	0.3L/min	Pr	417.84	0.03	Er	369.27	0.01
载气	1.0L/min	Nd	406.11	0.02	Tm	313.13	0.004
观测高度	圈上15mm	Sm	442.43	0.02	Yb	328.94	0.0009
进样速度	1.4ml/min	Eu	381.97	0.001	Lu	261.54	0.001
积分时间	1 s	Gd	342.25	0.01	Y	371.03	0.0007
寻峰步数	标准24步,样品10步	Tb	350.92	0.01	Sc	361.38	0.0007

1)lg 样品定容到10ml
用前按待测元素含量稀释混合配制,用盐酸控制酸度为1mol/L.

土壤样品:黄褐土,黄红壤.

1.2 实验步骤

(1)SREEs 浸提液制备 称取一定量的干土壤样品(20目),按1:5的比例加 pH4.8NaAc-HAc 缓冲溶液,在振荡器上振荡30min(1860r/min),用双层定量滤纸过滤,所得溶液即为土壤可溶态稀土浸提液.

(2)样品分析 准确移取相当于10g 土壤的浸提液50ml,加10mg MgCl₂,2.5ml20% 三乙醇胺,用4%NaOH 调pH= 11,即可看到乳白色乳状沉淀,加热煮沸一定的时间,使沉淀聚沉,冷却后用砂芯漏斗(孔径0.45μm)过滤,用2% NaOH 洗涤2次,水洗3次,使被吸附在沉淀上Na⁺,Mg²⁺,Ca²⁺洗去,沉淀物用煮沸的2mol/L HCl 溶解,将所得溶液加热浓缩近干,冷却后用1mol/L HCl 稀释定容至10ml,待测 ICP-AES.

2 结果与讨论

2.1 基本成分的分离

pH4.8 NaAc-HAc 土壤浸提液中含有大量的Ca²⁺,Mg²⁺,Na⁺和Ac⁻等基体成分.当用ICP-AES 测定其中的REEs 时,高盐基体的存

(1)仪器 ICP/6500型单通道扫描式等离子体光谱仪(PE 公司).实验条件及参数见表1.

(2)试剂 NaOH,NaAc,HAc,HCl,MgCl₂,三乙醇胺(所有试剂均为分析纯).

稀土标准溶液:用光谱纯稀土氧化物制备浓度为1.0mg/ml的各单一元素的储备液,使

在一方面会引起信号漂移,甚至会使进样毛细管圆孔堵塞;另一方面Ca 的强发射线会引起杂散光效应.ICP-AES 中的干扰及其校正已进行了不少的研究^[12,13].为消除这些干扰因素,本实验采用了沉淀分离,在pH= 11时,以MgCl₂为载体,稀土元素由于其沉淀物的溶解度较小优先以氢氧化物共沉淀而富集,Mg²⁺只发生很小部分沉淀^[14],通过过滤,Na⁺,Ac⁻,Ca²⁺和大部分Mg²⁺随滤液而分离,基体中微量存在的Fe³⁺,Al³⁺在碱性条件下被三乙醇胺配合,同时,用蒸馏水洗涤可除去吸附在沉淀上的Na⁺,Ca²⁺和Mg²⁺.

表2 合成液中Ca,Mg,Na 的分离因子及REE 的回收率

元 素	Ca ¹⁾	Mg ¹⁾	Na ¹⁾	∑REE ²⁾
分离前/μg·ml ⁻¹	400	80	1500	4
分离后/μg·ml ⁻¹	18.2	17.7	8.5	4.08
分离因子(回收率)%	95.45	77.87	99.43	102

1)ICP-AES 测定 2)分光光度测定^[7]

项 目	黄褐土			黄红壤		
	Ca	Na	Mg	Ca	Na	Mg
分离前/μg·ml ⁻¹	370	1439	74.5	330	1399	47.6
分离后/μg·ml ⁻¹	26.1	3.9	29.5	14.0	3.2	29.2
分离因子%	92.95	99.71	60.40	95.76	99.77	38.24

1)ICP-AES 测定

表2和表3分别给出了合成模拟液和实际样品中杂质离子的分离因子. 模拟液的组成与实际样品相匹配, 即移取一定量的混合稀土标准溶液, 根据样品中 ICP-AES 测得的值加相应量的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 用 pH4.8 NaAc-HAc 溶液稀释到 50ml. 从表2和表3可以看出, 稀土的回收率大于 95%, 效果较好, Na^+ , Ca^{2+} 基本全部被除去, Mg^{2+} 的回收相对较差, 但通过样品回收率实验证明, 一定量的 Mg^{2+} 对测定结果影响不大, 与文献[15]相吻合.

2.2 不同的 pH 值对沉淀回收的影响

根据2.1合成模拟液, 调节不同的 pH 值, 按样品的分析方法测定 REE 的沉淀回收, 结果如图1. 图1表明, 随着 pH 值的增大, 稀土元素沉淀回收率越来越高. 当 $\text{pH} < 11$ 时, 稀土元素由于未完全定量沉淀下来, 回收率较小; 当 pH

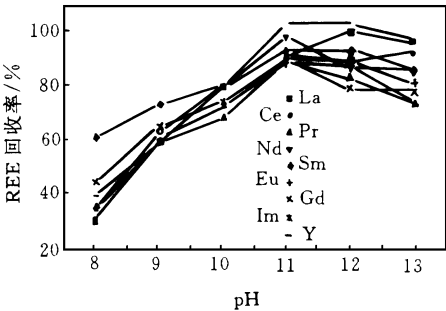


图1 不同的 pH 值对合成液中稀土的回收率的影响

= 11 时, 所有的稀土元素基本全部回收(88%—103%); 当继续增大时, 可能有大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀下来, 干扰了稀土元素的发射, 使回收率减小, 如 $\text{pH} = 12, 13$ 时, Ce, Nd 的回收率相对较低, 这与较多 Ca 的干扰有关^[16], 总之, 盐分增大测得结果一般偏低. 实验选用 $\text{pH} = 11$.

2.3 载体镁对沉淀回收的影响

由图2可知, Mg 不仅是稀土的沉淀载体而且又促进了稀土的回收. 当 MgCl_2 为 10mg 时, 回收最好, 但是当 Mg 的量增大时, 回收反而下降, 其可能的原因是 Mg 量增大, 其沉淀也增大, 大量的 Mg 必然干扰稀土的雾化及发射, 使回收率减小, 另外, 大量的絮状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀难以过滤和洗涤, 本实验选用 10mg.

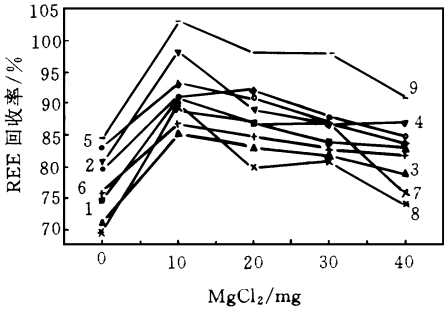


图2 不同量的 MgCl_2 对合成液中稀土的回收率的影响

1. La 2. Ce 3. Pr 4. Nd 5. Sm 6. Eu 7. Gd 8. Tm 9. Y

表4 样品添加标样回收实验结果

黄褐土					黄红壤				
元	样品中	加入量	测定值	回收率	元	样品中	加入量	测定值	回收率
素	含量/ μg	/ μg	/ μg	/%	素	含量/ μg	/ μg	/ μg	/%
La	11.88	2.16	14.2	99.07	La	47.45	10.78	57.78	95.88
Ce	13.64	2.37	15.74	88.61	Ce	53.43	11.86	63.78	87.26
Pr	2.32	2.74	4.90	94.16	Pr	6.53	13.70	18.68	88.68
Nd	6.52	2.50	9.17	106	Nd	34.40	12.51	46.33	97.76
Sm	1.64	1.55	3.05	91	Sm	5.50	7.73	13.60	104.8
Eu	0.43	1.36	1.68	91.91	Eu	2.55	6.80	8.68	90.15
Gd	1.69	1.56	3.10	90.38	Gd	6.00	7.80	13.03	90.13
Tm	0.068	1.20	1.19	93.50	Tm	1.00	6.01	6.70	94.84
Y	5.58	1.66	7.39	109	Y	32.35	8.30	40.75	101.2
$\sum \text{REE}$	46.73	17.1	63.52	98.19	$\sum \text{REE}$	201.1	85.50	281.39	93.91

2. 4 样品加标回收

取相当于10g 土壤的浸提液50ml, 加一定量的各单一稀土, 按样品的分析方法测定稀土的回收率, 结果如表4.

由表4可以看出, 样品加标回收效果较好(87%—109%), 表明所研究的方法准确可靠.

2. 5 测定酸度的影响

研究了不同浓度的 HCl, HNO₃对1μg/g La 谱线强度的影响(如图3). 在以蠕动泵保持提升容量相同的条件下, 当酸度由0增至0.8mol/L 时, 谱线强度明显降低, 随后酸度继续增加, 谱线强度缓慢减小. 在实际分析中, 使标准溶液与样品溶液的酸度一致. 实验选用1mol/L HCl 作为测定介质.

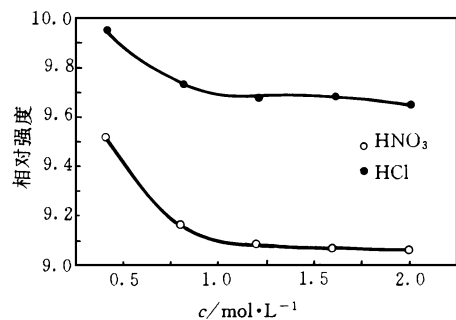


图3 不同浓度的 HCl, HNO₃对1μg/g La 的发射强度的影响

2. 6 样品测定结果

由于基体中的 Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 和 Ac⁻ 被分离掉, 所以直接进样光谱仪测定样品中的 SREE. 根据图4和表5, 土壤中 SREEs 含量差异很大, 酸性土壤(黄红壤)中 SREEs 较多, 中

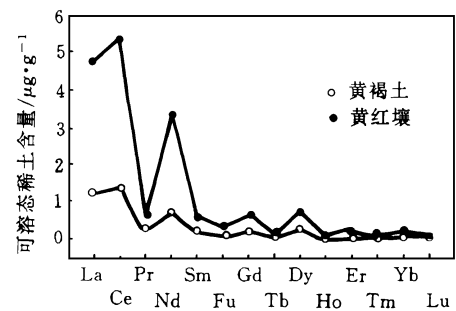


图4 土壤中可溶态稀土元素的含量及其分布

性(黄褐土) 土壤中SREEs 较低, 且三波长分光光度法与 ICP-AES 测定值相接近, (相对偏差 < 8%), 同时还可以看到土壤中 SREEs 主要是以轻稀土为主组成, 且也符合克拉克值分布.

表5 土壤中可溶态稀土(SREEs)测定结果/μg·g⁻¹

黄褐土		黄红壤	
元素	测值 ¹⁾	元素	测值 ¹⁾
La	1.19	La	4.75
Ce	1.36	Ce	5.34
Pr	0.23	Pr	0.65
Nd	0.65	Nd	3.41
Sm	0.16	Sm	0.55
Eu	0.043	Eu	0.26
Gd	0.17	Gd	0.60
Tb	0.01	Tb	0.10
Dy	0.23	Dy	0.65
Ho	0.008	Ho	0.078
Er	0.007	Er	0.16
Tm	0.0068	Tm	0.10
Yb	0.023	Yb	0.15
Lu	0.007	Lu	0.02
Y	0.56	Y	3.24
Sc	0.013	Sc	0.048
REE	4.67	REE	20.11
∑ SREE ¹⁾	4.67		20.11
∑ SREE ²⁾	5.02		21.07
相对偏差/ %	7.7		4.7

1) ICP-AES 测定 2) 三波长分光光度法测定^[7]

3 结论

化学沉淀分离富集-电感耦合等离子体原子发射光谱测定土壤可溶态稀土元素, 方法准确可靠, 总量与三波长分光光度法测得的值比较相对偏差小于8%. 不同类型的土壤中可溶态稀土元素的含量各不相同, 一般地, 酸性土壤中可溶态稀土含量较高, 中性或碱性土壤中含量较低, 且主要是以轻稀土为主组成, 各单一可溶态稀土符合克拉克值分布.

参 考 文 献

1 Essington M C et al. . Aplication of Trace Rare Earth Elements in Agriculture. Soil Sci. Soc. Am. J. , 1990, 54: 385
2 章世沪. 稀土的生物效应. 稀土, 1987, 8(4) : 42

3 陈照喜等. 外源可溶性稀土在土壤中的形态及有效性研究. 中国稀土学报, 1995, **13**(1): 74

4 王晓蓉. 稀土元素的环境化学研究现状及发展趋势. 环境化学, 1991, **10**(6): 73

5 冉勇, 刘铮. 三氯偶氮胂分光光度法测定土壤中的可溶态稀土元素. 分析化学, 1993, **21**(3): 370

6 章力干, 胡正义, 陆翠珍等. 土壤中可溶态稀土总量的双波长分光光度法测定. 土壤通报, 1994, **25**(3): 138

7 朱其清. 三波长分光光度法测定土壤中可溶态稀土总量. 土壤, 1992, **24**(4): 219

8 Walsh J N. The Simultaneous Determination of the Major, Minor and Constituents of Silicate Rocks Using ICP-AES. Spectrochim. Acta, 1980, **35**(2): 107

9 Hoyd M A, Floyd M A, Fassal V A. Computer-Controlled Scanning Monochromator for the Determination of 50 Elements in Geochemical and Environmental Samples by ICP-AES. Anal. Chem., 1980, **52**(13): 2168

10 McLaren J W, Berman S S. Simultaneous Determination of Major, Minor and Trace Elements in Marine Sediments by ICP-AES. Anal. Chem., 1981, **53**(12): 1802

11 Crock J G, Lichte F E et al. Determination of REEs in Geological Samples by ICP-AES. Anal. Chem., 1982, **54**: 1329

12 Larson G F, Fassal V A. Zr-Coprecipitation for Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP-AES. Applied Spectrosc., 1976, **30**: 385

13 Maessen F J M J, Balke J and MdeBer J M. Preservation of Accuracy and Precision in the Analytical of Low Power ICP-AES. Spectrochim. Acta. part B, 1982, **37**(6): 517

14 Buchanan A S, Hannaker P. Inductively Coupled Plasma Spectrometric Determination of Minor Elements in Concentrated Brines Following Precipitation. Anal. Chem., 1984, **56**: 1379

15 Stanley E C. Multielement Analysis of 54 Geochemical Standard Samples by ICP-AES. Geostandards Newsletter, 1981, **5**(2): 133

16 曾宪津等. 土壤和沉积物样品 ICP-AES 多元素同时分析基体元素的干扰及其校正. 分析化学, 1986, **14**(7): 486

(上接第65页)

illuminated titanium dioxide. J. Catal. Lett., 1990, **4**: 345—354

10 Dibble L A et al. Fluidezed-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams. Environ. Sci. Technol., 1992, **26**: 492—495

11 Nimble M R et al. Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 2. Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene Over TiO₂: Products and Mechanism. Environ. Sci. Technol., 1993, **27**: 732—740

12 Yamazaki-Nishida S et al. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets. J. Photochem. photobiol. A: Chem., 1993, **70**: 95—99

13 田中启一, 久永辉明. 有机卤化物的光分解. 环境技术(日), 1993, **22**(4): 59—62

14 Peral J et al. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and *m*-Xylene Oxidation. J. Catal., 1992, **136**: 554—565

15 Yunfu Sun et al. Evidence for a Surface Dual Hole-Radiical Mechanism in the TiO₂ Photocatalytic Oxidation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Environ. Sci. Technol., 1995, (29): 2065—2072

16 Mao Y et al. Identification of Organic Acids and Other Interminates in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on TiO₂ Surfaces en Route to Mineralization. A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study. J. Phys. Chem., 1991, (95): 10080—10089