

ICP-OES 法测定失效稀土催化剂中 氧化铝及二氧化硅含量

刘 春^{1,2}, 王 丹^{1,2}, 刘晓杰^{1,2}, 刘丹娜^{1,2}, 邢嵘嵘^{1,2}

- (1. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030;
2. 稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030)

摘 要:探讨了碱熔融分解、盐酸提取失效稀土催化剂的前处理方法,建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)同时测定试样中氧化铝及二氧化硅的方法。高温下,试样在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ 混合熔剂中分解,于盐酸介质中溶解,考虑待测溶液中的离子干扰,通过标准曲线法用等离子体发射光谱仪测定溶液中的氧化铝及二氧化硅的含量。干扰实验表明,共存元素对检测结果的影响可忽略不计。本方法可用于失效稀土催化剂中氧化铝及二氧化硅量的测定,结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)小于0.2%。

关键词:电感耦合等离子体发射光谱法;失效稀土催化剂;氧化铝;二氧化硅

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2021)01-0099-06

稀土催化剂是一种稳定性好、选择性高、加工周期短的活泼催化剂,可广泛用于石化催化、汽车尾气处理等领域。随着生产生活对稀土催化剂用量的日益增加,失效稀土催化剂也在不断增加^[1]。失效稀土催化剂含有大量铝、硅、稀土等不可再生资源,综合利用这些资源意义重大。本文针对含铝、硅的失效稀土催化剂展开研究,旨在建立准确、快速测定氧化铝及二氧化硅含量的检测方法,以指导铝、硅资源回收利用工艺。目前,氧化铝的测定可通过滴定法^[2]、分光光度法^[3]、原子吸收光谱法^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法^[5,6]等实现;二氧化硅的测定可通过X射线荧光光谱法^[7,8]、分光

光度法^[9,10]、氟硅酸钾容量法^[11]、重量法^[12]和电感耦合等离子体发射光谱法^[13,14]等完成。本文通过优化熔融、检测条件,研究碱熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定失效稀土催化剂中氧化铝、二氧化硅量的方法。本方法可用于实际样品的分析,测定值分别与EDTA滴定法测铝、重量法测硅结果一致。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

日本岛津公司 ICPS-8100 型光谱仪; RF 功率,

1.2 kW;冷却气流量,14 L/min;辅助气流量,1.2 L/min;

收稿日期:2019-06-28

作者简介:刘 春(1982-),男,内蒙古五原人,硕士,高级工程师,主要从事稀土产品质量检测工作,E-mail: liuchun2775@163.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202101012

载气流量,0.7 L/min;观测高度:11 mm。

Na₂CO₃, Na₂O₂, 盐酸, 氧化铝标准溶液为 1000 μg/mL, 产品编号 BW079818(北京万佳首化生物科技有限公司), 二氧化硅标准溶液为 1000 μg/mL, 产品编号 60214 (天津华特化研科技有限公司)。实验所用试剂除特殊说明外均为分析纯, 水为去离子水。

1.2 试样溶液的制备

称取 0.1 g 试样(精确至 0.0001 g)于预先盛有 3 g Na₂CO₃ 的镍坩埚中, 用 3 g Na₂O₂ 覆盖试样, 于 750 ℃ 马弗炉中熔融 15 min(中间取出摇动一次), 冷却至室温后, 将坩埚转入盛有 100 mL 水、20 mL 盐酸的烧杯中低温提取。熔融物完全溶解后, 煮沸 3 min, 溶液经流水冷却至室温后, 转入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。移取 5.00 mL 溶液于盛有 2 mL 盐酸的 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 待测。

1.3 工作曲线的配制

移取 5.00 mL 空白实验溶液于盛有 2 mL 盐酸的 100 mL 容量瓶中, 分别用氧化铝标准溶液、二氧化硅标准溶液配制浓度为 0、1.00 μg/mL、5.00 μg/mL、10.00 μg/mL、15.00 μg/mL 的系列混合标准溶液。用 ICP-OES 分别测定各混合标准溶液, 以待测元素浓度及对应分析波长强度绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 熔剂的选择

盐酸、硝酸溶解失效稀土催化剂会产生大量残渣, 检测结果偏低。为保证待测物质完全转入溶液中, 实验选择碱熔融法对样品进行前处理。称取 0.1 g 试样(精确至 0.0001 g)于分别盛有 3 g Na₂CO₃ 和 3 g NaOH 的镍坩埚中, 分别用 3 g Na₂O₂ 将其覆盖, 于 750 ℃ 马弗炉中熔融 15 min(中间取出摇动一次)。按照实验方法 1.2 完成试样溶液的制备, ICP-OES 上测定溶液中氧化铝、二氧化硅质量浓度, 计算待测元素含量, 实验结果见表 1。由表 1 可知, 经 Na₂CO₃+Na₂O₂ 混合熔剂处理后, 试样中氧

化铝、二氧化硅测定结果较 NaOH+Na₂O₂ 处理后的测定值高。这可能是 Na₂CO₃+Na₂O₂ 混合熔剂的熔点高于 NaOH+Na₂O₂ 混合熔剂的熔点, 样品在高温条件下分解更完全。因此, 实验选择 Na₂CO₃+Na₂O₂ 混合熔剂用于试样的分解。

表 1 选择不同熔剂熔解试样时氧化铝及二氧化硅的测定结果/%

Table 1 Content of aluminum oxide and silicon dioxide in sample/%		
Fusing agent	Content of aluminum oxide in sample	Content of silicon dioxide in sample
NaOH+Na ₂ O ₂	23.03	23.10
	23.31	23.02
	23.09	22.77
Na ₂ CO ₃ +Na ₂ O ₂	24.11	23.70
	24.01	23.76
	24.55	23.36

2.2 熔样温度和时间

熔样温度的高低和熔样时间的长短是试样能否被完全分解的关键因素, 因此有必要选择合适的熔样温度和时间用于试样的熔解。称取 0.1 g 试样(精确至 0.0001 g)于预先盛有 3 g Na₂CO₃ 的镍坩埚中, 用 3 g Na₂O₂ 将其覆盖, 按表 2 改变马弗炉温度和熔样时间, 制备试样溶液, ICP-OES 上测定待测元素的含量, 实验结果见表 2。由表 2 可知, 当马弗炉温度为 750 ℃~800 ℃, 熔融时间不低于 10 min 时, 测得的氧化铝、二氧化硅含量趋于稳定。实验确定马弗炉温度 750 ℃时熔融 15 min 分解试样。

2.3 分析谱线的选择

试样主要成分为铝、硅、钠、铁、钙、稀土等, 在选择被测元素的分析谱线时尽量避免共存元素对待测元素谱线的干扰。实验选择仪器软件谱线表中灵敏度高、光谱干扰少的 167.079 nm 和 251.612 nm, 分别作为氧化铝和二氧化硅的分析谱线。

2.4 共存元素的干扰

在选定的分析线波长下, 考查了试样溶液中共

存元素钙、镁、钠、铁、铜、锌、锰、镍、镧、铈对待测元素的谱线干扰情况。结果表明,浓度为 1 mg/mL 的共存元素在分析谱线波长处产生的干扰量均小于 0. 10 μg/mL,对于含量大于 20%的氧化铝、二氧化硅,共存元素产生的相对误差小于 2. 5% ,对测定结果造成的影响可忽略不计。

表 2 不同熔样温度和时间氧化铝及二氧化硅的测定结果

Table 2 Results of aluminum oxide and silicon dioxide with different fusion temperature and fusion time								
Fusion temperature/℃	Found/%							
	5 min		10 min		15 min		20 min	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
650	22. 70	21. 87	22. 98	22. 08	23. 87	22. 87	23. 79	22. 79
700	23. 29	22. 25	23. 41	22. 70	23. 81	22. 97	24. 01	23. 01
750	23. 58	23. 01	23. 89	23. 59	24. 31	23. 47	24. 26	23. 56
800	23. 90	23. 10	24. 06	23. 41	24. 09	23. 69	24. 27	23. 61

2. 5 基体效应

氧化铝和二氧化硅为试样中主体元素,含量较高的稀土、铁、钙等共存元素的光谱干扰可通过选择紫外光区谱线作为分析线进行抑制;碱熔融过程中,由钠产生的背景干扰,可通过统一系列标准混合溶液及试样溶液中钠离子浓度的方式进行控制。

2. 6 标准曲线及线性方程

在选定的分析谱线下,对标准系列溶液中氧化铝、二氧化硅进行测定,以待测元素的信号强度(I)为纵坐标,对应质量浓度值(ρ)为横坐标,绘制校准曲线。校准曲线线性回归方程、线性范围及线性相关系数如表 3 所示。

表 3 校准曲线及线性范围

Table 3 Calibration curve and linear range			
Component	Regression equation	Correlation coefficient	Linear range / (μg · mL ⁻¹)
Al ₂ O ₃	I = 0. 0229ρ + 0. 0022	0. 9998	0~15. 00
SiO ₂	I = 0. 0633ρ + 0. 0008	1. 0000	0~15. 00

2. 7 方法测定下限

在选定的检测条件下,对标准曲线的空白溶液进行 11 次平行测定,以 3 倍的标准偏差计算氧化

铝、二氧化硅的测定下限分别为 0. 50%、0. 25%。

2. 8 精密度实验

按照实验方法 1. 2 对样品进行处理,利用工作曲线 1. 3 在 ICP-OES 上进行精密度实验。实验结果见表 4。

表 4 试样中氧化铝及二氧化硅的测定/%

Table 4 Contents of aluminum oxide and silicon dioxide in the sample/%					
Component	Results			Average	RSD
Al ₂ O ₃	24. 11, 24. 01, 24. 35, 24. 46, 24. 35,			24. 26	0. 14
	24. 20, 24. 32, 24. 16, 24. 36, 24. 25				
SiO ₂	23. 51, 23. 50, 23. 70, 23. 76, 23. 56,			23. 56	0. 11
	23. 56, 23. 38, 23. 49, 23. 55, 23. 54				

2. 9 加标回收率实验

按照实验方法 1. 2 分解、提取试样并将其转入 250 mL 容量瓶中,以水定容,混匀后,移取 5. 00 mL 试样溶液于 100 mL 容量瓶中,按表 5 所示,分别向试液中加入定量的氧化铝、二氧化硅,定容、混匀后,在 ICP-OES 上进行测定,计算回收率。实验结果见表 5。

2. 10 方法比对实验

由于市售失效稀土催化剂标准样品不易获得,

用对照实验验证本方法的正确度。按照实验方法测定试样中氧化铝、二氧化硅,结果分别为 24.32%、23.38%;采用碱熔融-硫酸铜标准溶液滴

定法测定试样中氧化铝量,结果为 24.81%;采用高氯酸脱水-重量法^[14]测定试样中二氧化硅,结果为 23.76%,各检测方法测定结果一致。

表 5 加标回收率结果
Table 5 Recovery of elements in the sample

Added component		Component content		Total content of every		Recovery	
content/ μg		in sample/ μg		component/ μg		/%	
Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2
100	100	500.2	485.8	599.0	589.0	98.8	103.2
300	300	500.2	485.8	802.7	787.1	100.8	100.4
500	500	500.2	485.8	1024.7	983.9	104.9	99.6

碱熔融-硫酸铜标准溶液滴定法测定氧化铝实验方法如下:称取 0.25 g 试样(精确至 0.0001 g)于盛有 4 g Na_2CO_3 的镍坩埚中,用 3 g Na_2O_2 将其覆盖,在 750 ℃ 马弗炉中熔融 15 min(中间取出摇动一次)。冷却至室温后,在盛有 100 mL 水、20 mL 盐酸的烧杯中提取熔融物,并在电炉上煮沸 3 min 后,流水冷却至室温,转入 250 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。移取 25.00 mL 待测试液于 250 mL 烧杯中,滴加 NaOH 溶液(500 g/L)至沉淀析出后,再加 1 g NaOH,电炉上煮沸 3 min,稍冷,用中速滤纸过滤,收集滤液于 300 mL 烧杯中,用水洗涤原烧杯 2~3 次,洗涤沉淀及滤纸 7~8 次。向滤液中加入 20 mL EDTA 溶液(约为 0.01 mol/L),滴加 1 滴酚酞(2 g/L),用盐酸(6 mol/L)调节溶液由红色变为无色,加入 15 mL 醋酸-醋酸铵缓冲溶液($\text{pH} \approx 4.7$)及小块滤纸片,电炉上煮沸 3 min。加 3 滴 PAN 指示剂(2 g/L),趁热用硫酸铜标准溶液(约为 0.01 mol/L)滴定至溶液由黄色变为紫色。加 0.5 g 氟化钠于溶液中,继续煮沸 3 min,补加 1 滴 PAN 指示剂(2 g/L),趁热再用硫酸铜标准溶液(约为 0.01 mol/L)滴定至溶液由黄色变为紫色,记录硫酸铜标准溶液(约为 0.01 mol/L)滴定体积,计算试样中氧化铝的含量。

3 结论

采用碱熔融-盐酸提取的前处理方式可将试样

中的铝、硅元素完全转入溶液中;同滴定法测定铝、重量法测定硅相比较,ICP-OES 法实现了上述两种组分的快速检测,能够满足生产工艺对分析检测工作准确、快速的要求,具有在行业内推广的潜力。

参考文献:

[1] 许涛,彭会清,林忠,吕保义. 稀土固体废物的成因、成分分析及综合利用[J]. 稀土,2010,31(2): 34-39.
Xu T, Peng H Q, Lin Z, Lv B Y. Formation cause, composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid wastes[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(3):34-39.

[2] 宁新霞,程文康,王海军. EDTA 快速滴定法测定矿石中的氧化铝[J]. 化学分析计量,2017,26(2): 66-69.
Ning X X, Cheng W K, Wang H J. Rapid titration of aluminum in ores by EDTA [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(2): 66-69.

[3] 皮业华,光红琼,王啸群. 炉渣中铝的测定[J]. 资源环境与工程,2007,21(5): 613-614.
Pi Y H, Guang H Q, Wang X Q. The determination of aluminum in the slag [J]. Resources Environment & Engineering, 2007, 21(5): 613-614.

[4] 苏爱萍,海兰,石如祥. 石墨炉原子吸收光谱法测定锡铅焊料中铝[J]. 冶金分析,2015,35(4): 59-64.
Su A P, Hai L, Shi R X. Determination of aluminum in tin-lead solders by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015,35(4):

- 59-64.
- [5] 王应进,李秋莹,李玉萍,徐光,马媛,杨晓滔. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定辛酸铈催化剂中铂钨钼铁铜铝镍[J]. 冶金分析,2019 (6): 24-28.
- Wang Y J, Li Q Y, Li Y P, Xu G, Ma Y, Yang X T. Determination of platinum, palladium, lead, iron, copper, aluminum, nickel in rhodium octanoate dimer catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39 (6): 24-28.
- [6] 刘晓杰,李玉梅,刘丽静. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中的三氧化二铝[J]. 岩矿测试, 2013,32 (3): 436-440.
- Liu X J, Li Y M, Liu L J. Determination of aluminum oxide in rare earth ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013,32 (3): 436-440.
- [7] 乌静,戴学谦,刘伟,刘爱坤,王珺. X 射线荧光光谱法测定铁矾土中二氧化硅、氧化铝和氧化铁[J]. 冶金分析,2009,29 (7): 44-48.
- Wu J, Dai X Q, Liu W, Liu A K, Wang J. Determination of silicon dioxide, aluminum oxide and ferric oxide in laterite by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2009,29 (7): 44-48.
- [8] Yu H H, Xue X X, Huang D W. Preparation of precipitated silica powder from iron ore tailing [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008,8(2): 300-304.
- [9] 刘丽娟,张娜,刘瑜,李勇超,庄源益,金朝晖. 硅钼黄分光光度法测定硅微粉中二氧化硅[J]. 冶金分析,2009,29 (10): 63-65.
- Liu L J, Zhang N, Liu Y, Li Y C, Zhuang Y Y, Jin C H. Determination of silicon oxide in silica fume by molybdosilicate yellow spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2009,29 (10): 63-65.
- [10] 郑小敏,汪雪梅. 碱熔-加热显色-硅钼蓝分光光度法快速测定钒铁中全硅量[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(6): 724-727.
- Zheng X M, Wang X M. Rapid determination of total silicon concentration in ferro vanadium by alkali fusion-hotting developmen-molybdosilicate blue spectrophotometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2019, 55(6): 724-727.
- [11] 李环亭,董艳艳,刘晓毅,孙晓红,赵维平. 氟硅酸钾沉淀-酸碱滴定法测定硅质耐火材料中二氧化硅[J]. 冶金分析,2011,31(2): 67-70.
- Li H T, Dong Y Y, Liu X Y, Sun X C, Zhao W P. Determination of silicon dioxide in siliceous refractory materials by potassium fluosilicate precipitation-acidbase titration method [J]. Metallurgical Analysis, 2011,31 (2): 67-70.
- [12] 李玉梅,刘晓杰,郝茜,高励珍. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土精矿中二氧化硅的含量[J]. 稀土,2012,6(33):57-60.
- Li Y M, Liu X J, Hao Q, Gao L Z. Determination of silicon oxide content in rare earth concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Rare Earths, 2012,6(33):57-60.
- [13] 赵永莉,骆坤,李金宝. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定石灰中二氧化硅和磷含量[J]. 中国无机分析化学,2018,8 (5):51-52.
- Zhao Y L, Luo K, Li J B. Determination of silicon dioxide and phosphorus in lime by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8 (5):51-52.
- [14] 陆青,周伟,程大伟,唐晓林,刘银凯. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁-硅软磁合金中铝铬锰硅[J]. 冶金分析,2017,37(8):43-48.
- Lu Q, Zhou W, Cheng D W, Tang X L, Liu Y K. Determination of aluminum, chromium, manganese, silicon in iron-silicon magnetically soft alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017,37(8):43-48.
- [15] 刘春,王丹,张翼明,郭昱. 高氯酸脱水-重量法结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定富铌渣中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2014,34(9):29-33.
- Liu C, Wang D, Zhang Y M, Guo Y. Study of silicon dioxide content in niobium-enriched slags by perchloric acid dehydration-gravimetric method [J]. Metallurgical Analysis, 2014,34(9):29-33.

Determination of Aluminium Oxide and Silicon Dioxide in Waste Rare Earth Catalyst by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

LIU Chun^{1,2}, WANG Dan^{1,2}, LIU Xiao-jie^{1,2}, LIU Dan-na^{1,2}, XING Rong-rong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Research Centre of Rare Earth Metallurgy and Function Materials, Baotou 014030, China)

Abstract: After melted by alkali and leached in hydrochloric acid, aluminum oxide and silicon dioxide in waste rare earth catalyst were simultaneously detected by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). The sample was decomposed by $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ at 750 °C, and then dissolved in hydrochloric acid. Because of the spectral interference of co-existing elements, aluminum oxide and silicon dioxide contents were detected by the standard curve method. The interference test indicates that coexisting elements in the sample don't affect determination of aluminum oxide and silicon dioxide contents. The method can be successfully used to determine aluminum oxide and silicon dioxide contents in waste rare earth catalyst, and RSD is less than 0.2% ($n=10$).

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; waste rare earth catalyst; aluminum oxide; silicon dioxide