

小型交换柱上稀土元素的选择性分离及其等离子炬光谱测定

湖北省地质矿产局实验室 陈仁逊 艾 军

岩矿中稀土总量及其分量的分离一般采用大型交换柱,本文试用强酸 1×8 阳离子交换树脂,置于 0.6×11 厘米的小柱子上,考察了钇与铝分离的可能性,以硝酸—酒石酸和盐酸作洗提剂,可使多元素连续洗提,提供了本方法的各项质量指标。经大批样品的生产考验,本法具有较高的分离选择性,效率有所提高,稀土回收完全,分析结果均较满意。

实验部分

一 仪器和主要试剂

仪器装置和工作条件(详见文献^[1])

强酸阳 1×8 (聚苯乙烯—二乙烯磺酸型),100—200网目, $\phi 0.6\times 11$ 厘米(水中高), H^+ 型,流速约0.32—0.36毫升/分。

盐酸 1.25N及3.0N(优级纯,须标定)

磷酸 1.25N(分析纯,须标定)

EGTA 0.1M(含1.6%氢氧化钠)

二 试验方法

根据样品含量,称取0.1—1克样品于刚玉坩埚中,加4—5倍样品量的过氧化钠,搅匀,再复盖一层。放入已升至700℃的高温炉中熔融片刻。取出稍冷,置于预先加有1:1三乙醇胺和0.1M EGTA溶液各10毫升以及100毫升水的250毫升烧杯中,加热至微沸。取下,洗出坩埚(若沉淀很少,可加入含10毫克氧化镁溶液),用水稀至200毫升,冷后过滤,以1—2%的氢氧化钠洗烧杯及沉淀7—8次,水洗1—2次,滤液弃去。用20毫升1.25N硝酸—4%酒石酸—0.1%抗坏血酸分次(每次1—2毫升)溶解烧杯及滤纸上的沉淀于50毫升小烧杯中,搅匀,然后进柱。

若滤纸上仍有棕褐色不溶物,再用含少量过氧化氢的4N热盐酸溶洗(另取小烧杯承接),低温蒸至近干,以2毫升混合酸浸取,

与主液合并后一起进柱。

待溶液流尽,用上述混合酸分次洗净烧杯及交换柱上端的漏斗,并洗至流出液达60毫升(包括交换液)。再加20毫升1.25N盐酸继续洗提,流出液弃去。

另一办法则是将氢氧化物沉淀用20毫升2.0N热盐酸(含0.2%过氧化氢)溶解,40毫升3%酒石酸(含少许抗坏血酸)洗涤,搅匀后进柱,并以少量3—4%酒石酸洗净烧杯。流完后依次以50毫升1.25N硝酸—2%酒石酸—0.1%抗坏血酸和20毫升1.25N盐酸洗净杂质。

柱上吸附的稀土用45毫升3.0N盐酸洗脱,以50毫升高型烧杯承接,低温浓缩至适当体积(使稀释后酸度为10%),取下,用水移入容量瓶中,稀至刻度,摇匀。在不同波段范围摄谱,求出各稀土元素的含量。

洗出稀土后的交换柱分别用水、5%氯化铵、水各10毫升交替洗涤,转成 NH_4 型,再以10毫升2%草酸铵洗脱留存的钍。必要时用偶氮胂Ⅲ比色法试之。最后依次加10毫升水和1.25N硝酸洗涤,使其转成 H^+ 型,即可进行下次交换。

三 条件试验

1. 钇和铝在小柱床上分离的可能性在 $\phi 0.6$ 厘米的柱床上,取5毫克 Al_2O_3 和200微克 Y_2O_3 所制成的溶液,进行动态交换,以盐酸—酒石酸作洗提剂,分别改变柱床高度4—7厘米和盐酸浓度(1.25—1.65N),分别收集流出液并测其中的铝和钇量。绘制洗提曲线,求出各条件下钇—铝的分辨率 R_s 。结果表明,6厘米柱高和1.25N盐酸的条件下,稀土氧化物的负载量在1毫克以下,与5毫克 Al_2O_3 的分辨率 $R_s=1.7\pm 0.1$,分离基本可以实现。分辨率随柱高而增加,随洗提酸度增大而减小,其它影响则很小。

2. 洗提剂的选择 由于钡锶与稀土在硝酸介质的分配系数差别较大,有可能将钡

锶及少量铝同时洗脱。我们验证了硝酸浓度的影响,并加入酒石酸以洗提锆(铪)铈^[2,3],实验证明是可行的。因此确定了用1.25N硝酸—4%酒石酸作为稀土与杂质元素分离的洗提剂。

3. 连续洗提及定量分离 取10毫升含有2mg的 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Ba^{2+} 、5mg的 MgO 、 Al_2O_3 、20 μg 的 Yb_2O_3 、 Eu_3O_3 、 Gd_2O_3 和30mg CaO 、100 μg La_2O_3 、40 μg Y_2O_3 、50 μg ThO_2 (另取5mg ZrO_2 单独处理)的1.25N硝酸—4%酒石酸(含少许抗坏血酸)标准溶液,按实验手续进行交换洗提,流出液分别收集测定。试验证实,用1.25N硝酸—4%酒石酸作洗提剂40毫升可将锆洗提完全,钡用60毫升1.25N硝酸可以洗净。数十毫克的钽、钙、镁、可在钡之前或随钡一起洗脱。铁可先用抗坏血酸还原后,再以含0.1%抗坏血酸的上述洗提液淋洗,只需80毫升就可洗完。铝是最难与稀土分离的元素,由于硝酸对铝的洗脱能力不及盐酸,因此,我们在铁钙钡等元素洗除后,改用20毫升1.25N盐酸继续洗提铝。残留的极少量铝不影响稀土的测定,而稀土(主要是铈和钪)的损失不到0.1%,即回收在99%以上。保留在柱上的稀土和大部分钪可用40毫升3.0N盐酸洗提完全,我们采用45毫升,此时钍仍留在柱上,将树脂转为铵型后,用10毫升2%草酸铵即可完全洗提。

4. 交换前样品的处理和预分离

由于岩石矿物中稀土元素的含量甚微,大量的是硅铝铁钙镁等造岩元素,特别是硅应在交换以前将其分离除去,或使其成阴离子状态通过交换柱。我们用过氧化钠分解试样,以三乙醇胺—EGTA溶液浸取,绝大部分硅铝铁等可分离除去,铈和钽由于有大量过氧化氢存在多数也被分离。EGTA能络合部分钙和相当量的钡锶,镁几乎定量沉淀。沉淀中残留的少量二氧化硅,经稀酸溶解后

进入溶液。

5. 标准加入法回收情况 制备五个含大量杂质元素与痕量稀土共存的人工合成样,按上述实验流程,并测定其稀土总量和钍,其回收率接近100%。

6. 方法的检出限及误差范围 分别选用15份空白溶液及两个管理样品和8个一级化探标样(GSD),按实验分析方法,摄谱测量,求出各稀土元素的检出限,测定下限,

列于表1。并对84个样品进行了误差统计,其含量及误差范围如下:

元素	含量范围 (ppm)	误差范围 RSD	元素	含量范围 (ppm)	误差范围 RSD
La	5.5—102	40.5—1.2	Dy	0.4—20	44.1—5.9
Ce	11.7—2.7	39.8—4.8	Ho	0.08—4.4	19.0—2.4
Pr	1.0—28	16.7—5.9	Er	0.3—15.4	26.2—10.7
Nd	4—98	36.9—1.2	Tm	0.03—2.0	20.2—17.8
Sm	0.7—20	18.5—7.4	Yb	0.26—10	32.2—7.1
Eu	0.08—2.53	25—8.3	Lu	0.03—2.0	23.8—9.5
Gd	0.4—20	31.3—2.5	Y	2.0—121	35.7—4.8
Tb	0.2—3.4	19.1—17.8			

检出限和测定下限

表1

元素	分析线 (Å)	检出限 (PPm)	测定限 (PPm)	测定范围 (PPm)	元素	分析线 (Å)	检出限 (PPm)	测定限 (PPm)	测定范围 (PPm)
La	4206	0.11	0.118	0.2—8	Dy	3532	0.02	0.04	0.04—1.4
Ce	4186	0.12	0.23	0.23—15	Ho	3456	0.014	0.03	0.03—1.4
Pr	4408	0.21	0.51	0.5—7	Er	3692	0.04	0.09	0.09—1.4
Nd	4061	0.08	0.16	0.16—7	Tm	3462	0.02	0.04	0.04—1.4
Sm	4424	0.08	0.19	0.2—7	Yb	3694	0.008	0.012	0.012—0.7
Eu	4129	0.003	0.009	0.01—7	Lu	3507	0.03	0.08	0.08—0.7
Gd	3422	0.03	0.06	0.06—2.6	Lu	2615	0.016	0.027	0.03—0.7
Tb	3509	0.01	0.05	0.05—1.4	Y	4398	0.07	0.18	0.18—14

分析结果

表2

样号 结果 ppm 元素	SGD-1			GSD-3			GSD-5			GSD-7		
	原法结果 ⁽¹⁾ (A)	本法结果		原法结果 (A)	本法结果		原法结果 (A)	本法结果		原法结果 (A)	本法结果	
		照相机法 (B)	光电直读		照相机法 (B)	光电直读		照相机法 (B)	光电直读		照相机法 (B)	光电直读
La	38.5	36.6	37.3	34.0	35.1	34.6	40.0	42.0	41.0	38.0	39.6	38.8
Ce	82.0	87.8	79.0	65.0	69.3	67.8	90.0	93.7	87.7	78.5	82.2	80.9
Pr	10.6	10.6	11.2	8.1	8.0	9.0	10.1	11.2	11.0	10.5	10.9	11.0
Nd	37.5	37.0	37.4	26.0	26.9	27.8	35.0	35.7	34.6	31.2	32.7	33.6
Sm	8.6	7.61	8.1	6.0	6.0	6.0	7.4	7.2	7.4	7.2	6.9	7.1
Eu	1.90	1.64	1.75	1.31	1.21	1.25	1.36	1.30	1.35	1.34	1.24	1.29
Gd	5.3	5.8	5.6	4.1	4.4	4.4	5.1	5.1	5.4	4.5	4.9	4.9
Tb	1.07	0.94	1.0	0.82	0.70	0.84	1.05	1.09	1.00	0.94	0.89	0.98
Dy	4.20	4.24	4.4	4.2	3.9	4.2	4.9	4.6	5.0	4.2	4.0	4.4
Ho	0.91	0.91	0.81	0.90	0.84	0.84	1.08	0.98	0.97	0.98	0.92	0.88
Er	2.5	2.2	2.2	2.8	2.4	2.4	3.2	2.7	2.8	2.8	2.5	2.6
Tm	0.47	0.44	0.44	0.54	0.43	0.46	0.58	0.50	0.53	0.55	0.48	0.50
Yb	2.42	2.29	2.40	2.62	2.44	2.50	2.95	2.62	2.90	2.60	2.34	2.60
Lu	0.35	0.33	0.36	0.36	0.42	0.40	0.39	0.48	0.43	0.35	0.42	0.38
Y	22.8	22.4	22.4	21.5	22.1	22.3	25.5	25.6	26.9	22.5	23.0	23.5
ΣRE ₂ O ₃	275	266	258	234	227	222	285	283	276	274	256	257

主要参考文献

1. 邹俊城等《湖北地质实验》No.2.1—20 (1979)。

2. 武汉大学《稀土元素分析化学》研究报告(1974)。

3. 湖北地质实验室《矿物岩石分析》(1972)。

**Selective Separation of R. E. on Small Cation
Exchange Column followed by ICP
Spectrometric Determination**

Chen Ren-xun

The miniaturization of column and the selective separation of R. E. are discussed in this paper. The rare earth elements are quantitatively separated from Zr, Ti, U(VI), Bi(III), Ba, Sr, Ca, Mg, Fe, Al, monovalent and some other divalent metals by elution with 1.25 N nitric acid-4% tartaric acid-0.1% ascorbic acid from a column (0.6-11cm) of cation exchange resin. The retained RE elements can be completely eluted with 3 N hydrochloric acid. The remained thorium can be finally eluted with 10 ml of 2% ammonium oxalate and determined. This method has been used for measuring the contents of fifteen RE elements in minerals and rocks with ICP-AES.