

www.yskw.ac.cn

## 偶氮氯膦 I 分光光度法测定矿石中高中含量稀土总量

广东省地质矿产局第九实验室 袁锡英

偶氮氯膦 I 被推荐为铈试剂<sup>[1]</sup>，对稀土元素显色反应灵敏度低，一直被人们忽视。

为测定矿石中高中含量稀土。研究了偶

氮氯膦 I 与稀土元素之间反应的各种条件。试验确定偶氮氯膦 I 与稀土元素络合反应的适宜 pH 范围为 9.5—13。络合物最大吸收在

620毫微米波长处,  $\epsilon_{620}=9.2 \times 10^3$ , 络合物组成为铈:偶氮氯磷 I = 2:1。线性范围为0—24 微克稀土/毫升。络合物稳定, 适用矿石中高中含量稀土测定。本法对  $RE_2O_3$  9.94% 的样品进行15次测定, 标准偏差为0.134。

为消除共存离子干扰, 采用PMBP—苯萃取分离<sup>[2]</sup>, 用于一般矿石及复杂稀土矿的测定获得满意结果。

### 试验部分

#### 一、试剂

稀土标准溶液: 用提纯稀土氧化物(经光谱检查纯度)配制1毫升含100微克  $RE_2O_3$  (盐酸介质)。

甲酸反萃取液, 0.5%水溶液。

pH5.5的乙酸—乙酸钠缓冲溶液: 取无水乙酸钠164克溶于水, 加入冰乙酸16毫升, 加水至1升。

偶氮氯磷I: 0.2%水溶液。

混合指示剂: 0.1%溴甲酚绿水溶液和0.1%甲基红水溶液以3:1比例混合。

氯化铵—氨水pH 10.5缓冲溶液: 取67克氯化铵溶于少量水中, 加入600毫升浓氨

水, 再加水至1升。

#### 二、光度测定条件试验

试验方法: 于25毫升比色管中加入300微克稀土标准溶液, 用1:1氨水和1:5盐酸调至pH2—3, 加入10毫升0.5%甲酸, 依次加入3毫升0.2%偶氮氯磷I、8毫升pH10.5氯化铵—氨水缓冲溶液, 加水至刻度, 摇匀。在72型分光光度计上, 用1厘米比色皿, 于波长620毫微米处对试剂空白测量吸光度。

通过试验测得稀土与偶氮氯磷I的络合物的最大吸收在波长620毫微米处, 试剂最大吸收在550毫微米处。测得络合物反应的最佳酸度为pH9.5—13, 氯化铵—氨水缓冲溶液用量为4—10毫升, 0.2%偶氮氯磷I用量为2毫升。络合物组成Nb:偶氮氯磷I=2:1。络合物可稳定16小时。

共存离子对测定的影响: 综上所述的最佳测定条件, 直接加入不同的干扰离子, 数据列于表1 (加入300 $\mu$ g  $RE_2O_3$ )。

共存离子的分离及测定: 为提高方法的选择性。采用PMBP—苯萃取分离干扰元素, 其分离情况列表2

共存离子对测定的影响

表 1

加入离子	加入量 (mg)	回收 ( $\mu$ g)	误差 ( $\mu$ g)	加入离子	加入量 (mg)	回收 ( $\mu$ g)	误差 ( $\mu$ g)
Ca <sup>2+</sup>	1.0	305	+5	Ni <sup>2+</sup>	0.1*	296	-4
Mg <sup>2+</sup>	1.0	308	+8	Th <sup>4+</sup>	0.010	310	+10
SiO <sub>2</sub>	5.0	296	-4	Sn <sup>4+</sup>	0.2	300	0
Mn <sup>2+</sup>	0.1*	300	0	Zr <sup>4+</sup>	0.05	309	+9
Cr <sup>6+</sup>	0.1*	294	-6	Ti <sup>4+</sup>	0.05	310	+10
Cu <sup>2+</sup>	0.1*	289	-11	Nb <sup>5+</sup>	0.05	300	0
Pb <sup>2+</sup>	0.1*	290	-10	Ta <sup>5+</sup>	0.05	300	0
Zn <sup>2+</sup>	0.1*	295	-5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2	298	-2

\* 表示不是最大允许量。

#### 三、分析手续

1. 工作曲线绘制: 分取含0、100、200、……1200微克稀土标准溶液于一系列60毫升分液漏斗中, 加入2毫升1%抗坏血

酸, 2毫升20%磺基水杨酸, 1滴混合指示剂, 以氨水(1:1)调至黄色, 再用盐酸(1:5)调至红色。加入5毫升pH=5.5缓冲液含重金属的则加入2毫升2%铜试剂、25毫升0.01M PMBP—苯萃取1分钟, 分

共存离子的分离及测定(加入 $600\mu\text{gRE}_2\text{O}_3$ )

表 2

加入离子	加入量 (mg)	回收 ( $\mu\text{g}$ )	误差 ( $\mu\text{g}$ )	加入离子	加入量 (mg)	回收 ( $\mu\text{g}$ )	误差 ( $\mu\text{g}$ )
Th <sup>4+</sup>	2*	595	-5	Pb <sup>3+</sup>	10**	595	-5
Zr <sup>4+</sup>	5	595	-5	Fe <sup>3+</sup>	5*	605	+5
Ti <sup>4+</sup>	1*	610	+10	Sn <sup>4+</sup>	2**	598	-2
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1*	610	+10	Nb <sup>5+</sup>	2*	620	+20
Ca <sup>2+</sup>	500*	610	+10	Ta <sup>5+</sup>	2*	598	-2
Mg <sup>2+</sup>	500*	615	+15	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10*	600	0
Cd <sup>2+</sup>	5	590	-10	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	10 <sup>PH2</sup>	602	+2
Ni <sup>2+</sup>	5	602	+2	Al <sup>3+</sup>	50*	620	+20
Co <sup>2+</sup>	2	610	+10				

\* 萃取前加入 2 毫升 2% 铜试剂

\* 不是最大允许量

层后, 去水相, 再振摇分液漏斗, 放净残余水相, 加入 25 毫升甲酸反萃取液。反萃取 1 分钟, 分层后, 放出少许溶液洗分液漏斗颈下部, 放出 5—10 毫升反萃取液于 25 毫升比色管中, 加入 3 毫升 0.2% 偶氮氯磷 I, 摇匀, 加入 8 毫升 pH10.5 氯化铵—氢氧化铵缓冲溶液, 加水至刻度, 摇匀, 在 72 型分光光度计上, 用 1 厘米比色皿, 于 620 毫微米处对试剂空白测量吸光度。

2. 萃取容量: 按工作曲线操作, 说明 0.01M PMBP—苯 25 毫升可萃取 6 毫克以内的稀土(不是最大量)。

3. 矿样分析手续:

称取样品 0.1—0.5 克于刚玉坩埚中, 加入过氧化钠于 700℃ 高温炉中熔融 5 分钟, 取出, 稍冷。用 80 毫升 5% 三乙醇胺提取, 煮沸, 冷却过滤, 用 1% 氢氧化钠溶液洗涤烧杯

及沉淀 3—5 次, 用 70—80℃ 1:2 的盐酸溶解于 100 毫升容量瓶中, 加水至刻度。分取部份溶液于 60 毫升分液漏斗中, 以下按工作曲线操作。

4. 样品分析结果:

按矿样分析手续和上述所选最佳条件对一些样品的测定, 列于表 3。

样品分析结果 表 3

样品编号	本法结果 (%)	原结果 (%)	样品编号	本法结果 (%)	原结果 (%)
78AB <sub>6</sub> -A			78AB <sub>6</sub> -A		
192	28.00	27.72	304	25.00	24.60
193	29.70	29.55	320	10.14	9.94
194	39.80	40.64	321	10.00	9.76
240	38.80	38.65	358	8.76	8.39

## 参考文献

1. 刘恒禄等, 理化检验第二期 26 (1979)
2. 刘恒禄等, 理化检验第二期 31 (1979)

## Spectrophotometric Determination of Total Rare Earth in Minerals and Rocks with Chlorophosphonazo I

Yuan Xi-ying

Rare earth element form complex with chlorophosphonazo I at pH 9.5-13 in ammoniacal buffer solution. The maximum absorption of the complex is 620nm, The calibration curve for REE was linear within a range of 0-600  $\mu\text{g}/25\text{ml}$ . The interferences of foreign ions were separated by extration with PMBP.