

P₅₀₇--萃取树脂分离偶氮氯磷—PN光度法测定矿石中稀土总量

广东省地质矿产局第九实验室 叶年咏

萃取树脂作为一种化学分离手段，国外七十年代就有报导^[1]，近年国内兄弟单位研制合成了各类型萃取树脂，并相继用于分析工作中，P₅₀₇萃取树脂最近问世，给稀土元素的分离富集带来了佳音。该树脂是在P₅₀₇萃取色层的基础上研制而成的，并具有离子交换的优点。

本文研究了P₅₀₇萃取树脂分离稀土的条件及偶氮氯磷—PN与稀土元素的显色反应，拟定了一个分离效果良好、简便、灵敏度比偶氮胍Ⅲ高一倍的稀土总量的分析流程，可作为稀土分析的新方法。

实验部分

一、设备及试剂

色谱柱 $\phi 8 \times 120\text{m/m}$ 柱下镶有 80 目玻璃砂滤片。

P₅₀₇ 萃取树脂 (80目) (上海稀土研究所)

洗液 5% NH₄Cl + 1% 抗坏血酸 + 2% 磺基水杨酸 (pH 2~3)

偶氮氯磷—PN 0.02% 水溶液

稀土标准: 称取纯稀土氧化物用 1:1 HCl 溶解, 制备成每毫升相当于 1 毫克稀土氧化物的 0.1 NHCl 溶液 (母液)

按矿区稀土元素之间的比例配制成 1 毫升含 10 微克的稀土总量标准溶液 pH 2~3 的 HCl 水溶液。

二、实验方法

在 25 毫升容量瓶中, 分别加入 1N HCl 2.5 毫升, 稀土总量标准溶液 10 毫升, 0.02% 偶氮氮磷—PN 5 毫升, 放置 5 分钟, 以水稀至刻度, 摆匀, 在 721 型比色计上, 680 毫微米处, 1 厘米比色池, 试剂空白为参比, 测定其消光值。

三、显色条件试验

偶氮氮磷—PN 在 730—740 毫微米处对钇的灵敏度较高, 我们将波长移至 680 毫微米处, 15 个稀土吸光度基本一致; 借以测定矿石中总稀土。

通过试验我们找到了显色时的最佳条件。在 680 毫微米处, 试剂吸光度最低, 而稀土元素与试剂的络合物有最大吸收值; 显色剂用量在 2—6 毫升消光一致; 络合物稳定时间为 3.5 小时。

四、柱上色层分离试验

在一系列色层柱上, 分别称取 3.0 克 P₅₀₇ 萃取树脂 (固体) 干法装柱, 在树脂上辅一层玻璃毛, 然后用 6N HCl 20 毫升淋洗柱子, 再用 pH 2—3 的 HCl 水溶液平衡柱子备用。

1. 洗脱酸度的影响

分别取 20 微克稀土总量标准溶液, 调节 pH 2—3 上各柱, 流速 0.5 毫升/分, 待试液洗齐柱床时, 各柱分别用不同酸度淋洗稀土总量, 流速 0.5 毫升/分, 收集 20 毫升洗脱液于 50 毫升小烧杯中, 于电热板上蒸至约 10 毫升, 转入 25 毫升容量瓶中, 调节 pH 2—3, 以下操作同实验方法。

测定结果表明, 洗脱酸度在 3.5N HCl 至 6N HCl 酸度内, 稀土回收最高且一致, 实验选用 4.0N HCl 作洗脱酸。

2. 镨的洗脱曲线

文献^[2]指出镨为稀土之尾, 镨的洗脱完毕即为稀土全部洗脱的重要标志。

在已平衡好的色谱柱上, 将含有 10 微克 Ln₂O₃ 溶液上柱, 以 4.0N HCl 洗脱分步收集, 按实验方法绘制镨的洗脱曲线。

实验表明, 4.0N HCl 18 毫升, 镨洗脱完毕, 此时其它稀土即洗脱完毕, 实验选用 4.0N HCl 20 毫升洗脱总稀土。

3. 共存元素的影响及分离

在 20 微克稀土总量的色层柱上, 采用洗液 10 毫升洗除杂质, 然后用 4.0N HCl 20 毫升洗脱总稀土, 铁 20 毫克、铝、钙、镁 10 毫克, 铜、钴、镍、铅、锌、铀、锆、钛、铈 2 毫克、钍 3 毫克、钽 1 毫克、硫酸根 10 毫克和磷酸根 5 毫克不影响测定。

五、矿石分析流程

称取 0.1—0.5 克样品于刚玉坩埚中, 加 3—4 克 Na₂O₂ 拌匀, 放入 700℃ 马福炉中焙烧 10 分钟取出冷却, 移入盛有 2 毫升 H₂O 和 1 毫升 10% 氯化镁的 250 毫升烧杯中, 用 10% 三乙醇胺 100 毫升提取, 加入 0.1M EDTA 1 毫升和乙二胺 (浓) 1 毫升摇匀, 在电热板上煮沸 10 分钟, 加少许纸浆, 沉淀冷至室温, 用中速滤纸以 2% 三乙醇胺和 2% NaOH 混合液洗涤烧杯及沉淀 3—5 次, 水洗 2 次。

沉淀以热的 1:4 HCl 溶解于 100 毫升容量瓶中, 体积约 70 毫升左右, 冷却后加 2 滴 0.5% 甲酚红, 用 1:1 NH₄OH 和 1:9 HCl 调至红色刚退, 加 10%—1 氯乙酸调节 pH 至 2.4, 以水冲至刻度摇匀备用。

分取上述工作液于已平衡好的色谱柱上, 以 0.5 毫升/分流速上柱, 待试液流齐柱床时用 pH 2—3 的水 2 毫升洗柱壁一次, 然后用 10 毫升洗液洗除杂质, 再用 4.0N HCl 20 毫升洗脱稀土。洗脱液置于 50 毫升烧杯中, 在电热板上蒸至 10 毫升左右转入 25 毫升容量瓶中调节 pH 2—3, 加入 1N HCl 2.5 毫升, 0.02% 偶氮氮磷—PN 5 毫升, 摇匀显色, 5 分钟后用水冲至刻度, 在 721 型比色计上, 以试剂空白为参比, 1 厘米比色池, 在 680 毫微米处测定其吸光度。

六、标准曲线的绘制

1. 直接法

吸取 RE₂O₃ 标准液 0、5、10、20、30 微克于 25 毫升容量瓶中, 按实验方法测定其吸光度。

2. 柱上色层分离法

吸取 RE₂O₃ 标准液 0、5、10、20、30 微克于已平衡好的色层柱上, 按色层分离的洗脱曲线分离手续, 分别洗脱, 将各点洗脱液置于 50 毫升烧杯中, 在电热板上蒸至 10 毫升左右, 转入 25 毫升容量瓶中, 按实验方法测定吸光度。

测定数据表明, 直接法和柱上色层分离法标准曲线斜率一致, 吸光度十分接近, 工作曲线可采用直接法绘制。

矿石分析结果对照

样品号码	本法%	光度法%*	光谱法%
试 378	0.500	0.496	0.491
试 380	0.079	0.083	0.083
试 389	0.029	0.030	0.028

系 PMBP 萃取偶氮氮磷 III 光度法。

参考文献

1. R. Kroobei et. al Ger Offem 2162951 (1973)
2. 李纹浪等《辽宁地质实验》1. (73) 1981

**Spectrophotometric Determination of Micro amounts of Rare
Earths in Minerals with CPA—PN after the Separation
with P₅₀₇ Extraction Resin**

Ye Nian-yong

An extraction chromatographic method for determination of rare earths in minerals with P₅₀₇ resin at pH 2-3 hydrochloric acid medium was studied. By using a mixture solution of ammonium chloride, ascorbic acid and sulfosalicylic acid as eluates, REE was determined with chlorophosphonazo-PN.

www.yskw.ac.cn