

离子交换纸富集、X—荧光光谱测定岩石中 痕量稀土元素及钍

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 安庆 驥

X—射线荧光光谱中，直接压饼或四硼酸锂熔饼法，具有简便、快速的优点，但测定 $\sim 10\text{ppm}$ 以下含量的稀土元素是相当困难的。

用离子交换纸制样，X—射线荧光光谱测定稀土元素及钍，可降低检测限至 $0.x\text{ppm}$ ，甚至更低。

与中子活化法，同位素稀释质谱法相比，本法价廉、方便、快速。与国内同类方法相比，本法取样少，分析周期短，易掌握。

第一部分 离子交换纸制样

离子交换纸的预处理 将离子交换纸冲成 $\phi 30$ 毫米圆片，用 3N HCl 洗至无 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 红色。水洗至中性，再用饱和 NaCl 溶液转型并洗至中性。最后水洗至无氯离子。

标准溶液的配制 称50毫克经 800°C 灼烧2小时的光谱纯稀土氧化物，加5毫升 6N HCl 溶解，移入100毫升容量瓶中，稀至刻度。

离子交换柱 南开大学化工厂生产的强酸一号阳离子交换树脂，粒度约80目。柱高 1.5×12 厘米。流速3毫升/分。

交换过滤装置 文献报导该装置有多种形式^[1-5]。但均庞杂、昂贵、不便仿制。经过试验，最后确定了一种价廉、简单、快速的装置。如图1

酸度的影响 取含 Ho_2O_3 （或 Lu_2O_3 ）50微克的溶液数份，于烧杯中、调至不同酸度，

总体积为25毫升，将离子交换纸圆片浸泡其中，不时摇动。数日后取出，测量 $\text{HoL}\alpha$ （或 $\text{LuL}\alpha$ ）X—射线强度。

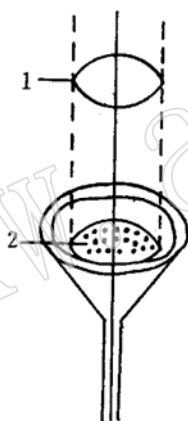


图1 交换过滤装置

1— $\phi 30$ 毫米离子交换纸圆片；
2—带有 $\phi 1$ 毫米小孔的有机玻璃圆片（ $\phi 33$ 毫米，厚1毫米）
用硅橡胶粘接于玻璃漏斗

从实验看出，酸度为 $0.1 \sim 0.01\text{N HCl}$ 时，离子交换纸的吸附量最大，酸度太低，将出现水解。确定了离子交换纸吸附酸度为 $\text{pH}2$ 。

交换方式的选择 把离子交换纸片浸泡（或悬置）在试液中，不时摇晃，使待测离子在溶液和离子交换纸之间，达到平衡方式叫静态方式。而把溶液反复通过离子交换纸的方式叫动态方式。

为比较这两种交换方式的优劣，进行如下实验：

取纯稀土氧化物标准溶液，使体积为25毫升、酸度为 $\text{pH}2$ ，分别含稀土氧化物：1、3、5、10、20、40、60、80、100微克的系列两套。用两种交换方式制备两套标准系列，测量其X—射线荧光强度。按路易斯公式^[6]，

计算它们的检测限,表明动态交换优于静态交换,且速度快近百倍。故选用动态交换方式。据试验交换15次足够满足要求。

关于流速和体积 稀土元素在低酸度下,分配系数很大。溶液又是反复多次通过离子交换纸片。流速的影响不予考虑。约为20—30毫升/分。

据文献^[9],当离子分配系数很大时,体积的影响可以忽略不计。

试样中杂质的分离 一般岩石中,主要成份为Si、Fe、Al、Ca、Mg。碱熔后,酸溶解沉淀,在离子交换分离中,Fe、Al、Ca、Mg的淋洗曲线对许多金属离子具有代表性^[7]。

为确定淋洗体积,进行如下试验:取含50微克Yb₂O₃、100毫克Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO和80毫克MgO的混合溶液,酸度为0.5N HCl,上柱。试验表明淋洗Fe、Al、Ca、Mg,消耗1.5N HCl 300毫升;仅存少量Ca不影响测定。确定淋洗体积为300毫升。经检查Yb₂O₃无损失。

稀土元素的洗提 稀土元素中(除P_m外)La的分配系数最大,以La为代表试验。

取含有50微克La₂O₃、100毫克Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO及80毫克MgO的混合溶液,调节酸度为0.5N HCl左右,上柱分离,最后测量LaLaX—射线强度。实验证明;用6N HCl洗提稀土元素的体积为400毫升。

制样误差试验 在钷和稀土元素中,钷的分配系数最小为24,在离子交换过程中比稀土元素易损失。以钷为代表进行试验。

取同一样品,平行称取十一份,按后面程序进行化学处理,制成样片。测量ScKα X—射线强度,计算误差。

1. 任取十一个样片中的一个,测正反两面,测十次。求出测量的相对标准偏差,该值为仪器误差和计数误差之和。以 $\sigma_{(R+H)}$ 表示,求得 $\sigma_{(R+H)}=0.0078$ 。

2. 测量十一个样片,测正、反两面,求出相对标准偏差为 $\sigma_{\#}=0.048$ 所以制样误差应为 $\sigma=\sqrt{0.048^2-0.0078^2}=0.05$ 此制样误差5%对痕量分析是允许的。

第二部分 X—射线荧光光谱测量

测量条件 Philips PW1212自动X—射线荧光光谱仪。Au靶X—射线管, LiF(220)晶体,气流式正比计数器,管电压60kv,管电流30mA,计数时间100秒。测YKα用闪烁计数器,计数时间40秒,测ScKα用Cr靶管、LiF(200)晶体^[9]。

含量计算 干扰线是稀土元素间的谱线重叠,扣除干抵,就是要从测得的元素量中,扣除干扰元素在分析线上所贡献的那部分相当于部分被测元素的含量。

$$C_{\#} = C_{\#} - K \cdot C_{\#}$$

$C_{\#}$ 所求的真实含量

$C_{\#}$ 实际测的含量

K 干扰系数——干扰元素在直接测得的分析元素含量中占的百分比。

用纯稀土氧化物标准溶液制备的样片,进行干扰系数测定,按下式计算:

$$K = \frac{m_b}{m_a}$$

m_b 干扰元素b,在a元素分析线上测得的强度(I_b)与其含量(C_b)的关系曲线的斜率

m_a 被测元素a工作曲线的斜率

背景的校正 在同一波长下,散射背景强度随纸的质量密度增加而增加。不同质量密度的离子交换纸片,散射背景强度不等。因此要尽可能取质量密度相近的离子交换纸片(相差±3毫克),作为空白和样片。还发现纯空白纸片的散射强度高于工作曲线的外推值,所以不能用空白纸片作本底扣除。

在本实验中,AuLβ₁线附近无任何谱线叠加干扰。对背景校正按下式进行:

$$I_{\text{样}} = I_{\text{样·分}} - I_{\text{样·Au}} \frac{I_{\text{空·分}}}{I_{\text{空·Au}}}$$

式中： $I_{\text{样·分}}$ 样片在分析线上的实测强度。

$I_{\text{样·Au}}$ 样片在 $\text{AuL}\beta_1$ 线上的实测强度。

$I_{\text{空·分}}$ 空白片在分析线上的实测强度。

$I_{\text{空·Au}}$ 空白片在 $\text{AuL}\beta$ 线上的实测强度。

为降低背景以利于检测限的降低。考虑到 Philips PW1212 仪器所带的样品盒较小，且为铝质。据以前的工作^[6]知道，这样的装置将产生相当强的散射线。为降低散射背景设计了以钢代铝、扩大内径，去掉 Mylar 膜，获得一定的效果。

样品分析

称取 1 克试样于刚玉坩锅中，坩底先铺一层 Na_2O_2 ，加 6~7 克 Na_2O_2 ，用玻棒搅匀，

定量滤纸擦玻棒，纸放入坩中，再覆盖一层 Na_2O_2 。置于炭精棒电炉上，700~800℃ 熔融，呈暗红色流体。取下冷却，放入 400 毫升烧杯中，加 80~100 毫升热水提取，煮沸片刻。洗出坩及盖，冷却，静置一段时间，用慢速滤纸过滤。1% NaOH 溶液洗 5~6 次，10 毫升 6N HCl 溶解沉淀，2% HCl 溶液洗 3~5 次，将溶液移入予先用 0.5N HCl 平衡过的离子交换柱上部的储液瓶中，上柱。溶液流完后，用 0.5N HCl 洗 3 次，用 300 毫升 1.5N HCl 淋洗杂质，再用 400 毫升 6N HCl 洗提稀土元素及钍。流速始终为 3 毫升/分。洗提液蒸发浓缩至近干（如蒸干了，加数滴 6N HCl 溶解），加 25~30 毫升水，其酸度为 $\text{pH}=q$ 。移入盛有离子交换纸的交换过滤装置中，动态交换 15 次，水洗，取下烘干，压平。测量 X-射线荧光强度，测两面取平均值。

一些样品的测定结果如表 1

一些地质标准样品及岩石样品的分析结果

单位：ppm 表 1

元素	GSD-1*		MRG-1**		218047***		218048***		GSD-5*		GSD-6*		GSD-7*	
	本法	推荐值	本法	推荐值	本法	ICP	本法	ICP	本法	推荐值	本法	推荐值	本法	推荐值
La	40.9	39	9.1	10	19.2	18.8	11.5	13.5	49.9	42.6	33.5	36	43.5	44
Ce	78.6	81	24.4	25	45.2	44.6	30.5	33	91.6	89	57.6	68	70.4	78
Pr	9.2	10.1	3.3		5.8	6.0	4.5	4.8	8.2	9.6	6.1	8.2	7.4	9.6
Nd	36.8	39	15.1	19	22.5	23.3	16.9	19.8	35.1	36	25.1	32	30.0	37
Sm	7.7	7.3	4.6	5	8.9	8.8	10.4	10.5	7.5	6.7	5.4	5.6	5.7	6.1
Eu	1.9	1.8	1.6	1.4	.3	.5	.4	.3	1.2	1.35	1.4	1.52	1.3	1.3
Gd	4.4	6	3.5		9.5	10.3	15.5	17.6	4.7	6.0	3.5	5.0	3.5	5.3
Tb	.1	.86	1.2		2.9	1.5	3.7	3	.4	.91	.6	.71	.2	.77
Dy	3.4	4.3	2.9	3	16.5	14	30.9	30	4.8	5	3.7	3.8	3.2	4.3
Ho	1	.94	.5	.5	4.2	3.8	8.1	8.7	1.5	1.14	.7	.75	1.1	1.06
Er	1.7	2.3	1		10.6	8.8	26.6	21	2.8	3.2	1.3	2.1	1.9	2.3
Tm		.43		.1	1.9	1.2	4.3	2.9	.2	.48		.38		.51
Yb	1.7	2.36	.4	1	12	10.7	30	27	2.6	2.87	1.3	2.05	1.6	2.63
Lu	.1	.45		.2	2.5	1.3	5.7	3.6	.5	.46	.3	.35	.2	.41
Y	23.6	22.7	13.8	16	96.1	87	220	211.1	29.1	26.2	20.5	20.5	22.4	23.7
Sc ⁽¹⁰⁾	15.1	15.6	51	48	5.7	5.1	1.4	1.83	14.7	14.5	15.0	17	13.1	14.6

* 是地矿部探化探标样

** 是加拿大国家地质标样

*** 是生产样品（层状灰岩、花岗岩）

参 考 文 献

- [1] Tackett, S. L., Anal. Chem. vol. 43, 972 (1971).
- [2] Bergmann, J. G., Ehehardt, C. H., Anal. Chem. vol. 39, 1258(1967).
- [3] Campbell, W. J., Spano, E. F., Grann, T. E., Anal. Chem. vol. 38, 987(1966)
- [4] Hooton, K. A. H., Parsons, M. L., Appl. Spect. vol. 27, 480 (1973)
- [5] Hooton K. A. H., Parsons, M. L., Anal. Chem. vol. 45, 436(1973)
- [6] Jenkins, R. 实用 X-射线光谱学, 中国金属学会理化检验委员会 (1981)
- [7] Strelow, F. W. E., Anal. Chim. Acta. vol. 34, 387(1966)
- [8] 王毅民、梁国立, “硅酸盐岩石中低含量稀土元素的 X-射线荧光光谱测定——测定条件的选择” 1981
- [9] 地质科学院地矿所 “便携式放射性同素 X-射线荧光分析仪实验” (1975)
- [10] 陈超英、安庆骥 “化学-X射线荧光光谱测定岩石中痕量钍” 武汉地院岩矿分析系毕业论文 1982,

X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Trace Amounts of REE in Ores by Ion Exchange paper

An Qing-xiang

A rapid and selective X-Ray fluorescence spectrometric method for determination of trace amounts of REE in ores is described. It is based on the pre-concentration with ion-exchange paper. Beer's law is obeyed for REE of 0-100ppm. The detection limit is 0. x ppm. The results obtained are in good agreement with those obtained by isotopic dilution measurement and neutron activation analysis.