

P₅₀₇ 萃淋树脂分离富集发射光谱测定 矿石中15个微量稀土元素

广东省地质矿产局第九实验室

骆相池 叶年咏 姚洁槐

萃淋树脂作为一种化学分离手段,国外七十年代已有报导⁽⁷⁾。上海最近合成的P₅₀₇ 萃淋树脂,具有溶剂萃取和离子交换的双重优点,该树脂对稀土元素有良好的萃取性能,柱上分离周期短而简便,是目前较好的稀土分离试剂之一。

本文研究了P₅₀₇ 萃淋树脂分离富集稀土元素的条件,采用大色散率的光栅摄谱仪,着重选择了对稀土元素有较高灵敏度的缓冲剂,在柱上色层制备的总稀土氯化物中测定15个微量稀土分量。拟定的矿石分析流程简便、柱上分离只需2小时。单一稀土的检测下限为0.3—0.001微克、均方误差为±0.2—13.2%。

实 验 部 分

一、柱上色谱分离试验

称取3克80目P₅₀₇ 萃淋树脂,干法装在8×120mm色谱柱上,在树脂上铺一层玻璃毛,用6N HCl 20毫升淋洗柱子,再用pH2—3的盐酸溶液平衡柱子备用。

1. 洗脱酸度的影响

文献⁽¹¹⁾指出P₅₀₇-HCl体系萃取色谱实验中,稀土的上柱酸度以pH2—3为宜,本法选用此酸度上柱。

分别取pH2—3的20微克稀土总量标准液,移于一系列备用的色谱柱上,流速为0.5毫升/分待流齐柱床时,各柱分别用不同酸度的盐酸以1.5毫升/分的流速洗脱稀土总量,收集20毫升洗脱液,用化学方法分别测定稀土总量。

我们试验了洗脱稀土总量的酸度在3.5N盐酸以上回收一致。选用4.0N盐酸为洗脱液。

2. 镨的洗脱曲线

文献⁽¹⁰⁾指出在P₅₀₇-HCl体系的萃取色谱中,镨的洗脱完毕是稀土元素全部洗脱完毕的重要标志。在已平衡好的色谱柱上,以10微克氧化镨标准液上柱,用4.0N HCl洗脱,分步收集洗脱液并用化

学方法测定其镨的绝对量。绘制镨的洗脱曲线。试验表明洗脱镨的酸度以4.0N盐酸18毫升可以全部洗脱,本法选用20毫升。

3. 杂质洗涤液

文献⁽⁹⁾指出,将5%NH₄Cl、1%抗坏血酸、2%磺基水杨酸混合液调至pH2—3时作为色层柱上的非稀土杂质的洗涤液,以洗除钍、铀、钍以外的20多种常见元素的干扰。本法采用此洗涤液后,制取了较纯的稀土氯化物以利光谱分析。

4. 萃取容量

采用P₅₀₇ 萃淋树脂萃取稀土的容量,文献⁽¹²⁾介绍为1.7毫克当量/克干树脂,本法测定结果是1.5毫克RE₂O₃/克干树脂。根据我们的实验条件,其稀土总量的测定上限为133微克,采用每柱子3克树脂,足以把样品中的稀土全部萃取下来。

二、光谱分析实验

1. 缓冲剂选择

文献⁽¹³⁾介绍了碳粉、聚三氟氯乙烯、氯化钡、氯化铯、氯化钾、硫酸钡对稀土元素谱线强度的影响情况。本法对以碳粉和聚三氟氯乙烯为主体分别加入BaCl₂、CsCl、KCl、BaCO₃、BaSO₄、NaCl、CuCl₂、CuCl、AgCl、SrCl₂的缓冲剂进行筛选试验,实验证明,铜的氯化物对增强稀土元素谱线强度的能力不及碱金属元素的氯化物。CsCl、KCl、NaCl的增强作用三者无明显差别。而CsCl易吸水, KCl的弧烧稳定性不如NaCl。各种钡盐产生的效果无明显的差别,但BaCO₃在弧烧过程中有引致样品成片状物飞溅现象, BaSO₄产生较深的光谱背景。最后选定碳粉、BaCl₂、NaCl为缓冲剂,其百分组成为83:15:2,每30毫克缓冲剂加入1微克Sc₂O₃ (以盐酸溶液引入)为内标。

2. 工作电流

同一样品分装四份(每份2支炭棒)分别用12、14、16、18A交流电直接起弧摄谱,工作电流12、14A

时,所产生光谱背景浅,电流强度的波动对谱线强度的影响较小,电流大于14A产生的背景较深,弧烧不稳定,电流强度波动时对谱线强度的影响较大,选定14A为工作电流。

3. 电极规格选择

对2×3(直径×孔深)、2.5×2、2.5×3、3×2 mm四种下电极进行了试验,从灵敏度要高、弧烧时间要短、背景要浅三个因素综合权衡,选用2.5×2的切颈电极。上电极为尖锥形。

4. 第三元素的影响

为探清铁、钙、镁、铀、钍、钽、锆、铌、钛、铈、镨、镱、钇对测定的影响,在标准溶液中分别加入不同量的上述元素氧化物进行回收试验,试验说明氧化铁、氧化钙小于50微克、氧化镁小于20微克,钽、铀、钍、氧化铌、二氧化钛小于200微克不影响测定,二氧化铈大于200微克使镨、钇分析结果偏低,氧化锆大于20微克使钽结果偏高,氧化镧大于10微克使铈结果偏高,氧化钇小于50微克不影响测定。

5. 分析线对及百分均方误差

对12个样品进行了分析,各线对的百分均方误差见表一。

分析线对*及其测定范围和均方差

表 1

分析线Å	测定范围 Mg	百分均方差	干 扰
La 3337.49	0.03~5	12.9	
Ce 3201	0.3~30	13.2	La ₂ O ₃ >10r结果偏高
Pr 4225.33	0.3~30	10	CeO ₂ >200r使结果偏低
Nd 4303.57	0.3~10	8.4	Pr ₆ O ₁₁ >20r结果偏高
Sm 3365.89	0.3~10	4.5	
Eu 2906.68	0.1~5	4.9	
Gd 3362.24	0.05~3	0.2	CeO ₂ >200r结果偏低
Tb 3293.07	0.3~5	0.5	
Ho 3456.00	0.03~3	3.8	
Tm 3131.26	0.01~3	0.4	
Y 3242.28	0.01~1	0.5	
Yb 3289.37	0.001~0.1	8.4	
Dy 3407.8	0.1~3	3.7	
Er 3264.78	0.1~10	2.6	
Lu 2911.39	0.1~10	3.8	
ΣRE ₂ O ₃	2.031~133.1		

* 内标线: Pr, Nd用Sc4314.08Å 其余均用 Sc3353.7Å

6. 标准回收

取四份标准溶液分别加入 Fe₂O₃、CaO 各 50

微克, MgO 20微克, ZrO₂、U、Th各200微克,经化学分离富集后进行光谱分析,回收情况是单个稀土回收率在 90.44—114%之间,稀土总量回收率为 100%。

7. 样品验证

分析了五个样品,其结果见表2。

由于本法是微量稀土元素的测定方法,样品难找,除 P₁₂₅外,其余4个样品没有分析结果可对比,故只能与化学法对比轻稀土及稀土总量的分析结果。

* 广东省地质局中心实验室直接粉末光谱法分析结果。

三、分析操作

(一) 主要工作条件

1. PGS-2 光栅光谱仪,狭缝读数 4μ,中间光栏3.2,光栅刻线1302.0条/毫米,闪耀波长2900 Å,中间波长 3200 Å, 4200 Å, ДГ-2交流电弧发生器,5A 接触起弧,5秒钟后电流升至 14A,曝光一分钟。天津 I 型相板,显影液 A:B:水=1:1:2, 20℃显影2分15秒。

2. 色谱柱 φ8×120mm,柱底镶有玻璃砂滤片。

3. P₅₀₇ 萃淋树脂(80目)(上海跃龙化工厂稀土研究所)

(二) 标准溶液配制

将光谱纯稀土氧化物于850℃马弗炉中灼烧2小时,冷却后分别称取一定量的氧化物用盐酸溶解转入容量瓶中,用2%盐酸溶液冲至刻度,摇匀备用,按下表配成标准系列溶液。

(三) 样品处理

称取0.5—1克矿样于刚玉坩埚中,加3—4克过氧化钠混匀,上面复盖一层过氧化钠,在700℃马弗炉中熔融10分钟,取出冷却,将坩埚置于250毫升烧杯中,加入1:1三乙醇胺10毫升,2% EDTA 1毫升、MgCl₂ 1毫升及少量纸浆,加80毫升水在电热板上加热煮沸10分钟,取下冷却后洗出坩埚,用中速滤纸过滤,以2%NaOH洗涤烧杯及沉淀3—5次。沉淀用热的1:4HCl 20毫升溶解于50毫升容量瓶中,用氨水调至pH2-3,加入pH2.4的一氯乙酸缓冲溶液10毫升,用pH2-3的HCl水溶液稀释至刻度摇匀备用。

分取上述溶液10毫升(稀土总量为4—133微克)于已平衡和50℃恒温好的色谱柱上,以0.5毫升/分流速放出试液,待流齐柱床时,用2毫升pH2-3

分析结果对照

表2

样 品 号 含 量 % 化 合 物		P125		试—380	试—386	试—389	试—391
		本 法	他 法*				
La ₂ O ₃		0.0163	0.0122	0.0187	0.0070	0.0040	0.0059
CeO ₂		0.0233	0.0288	0.027	0.0105	0.0074	0.0101
Pr ₆ O ₁₁		0.0068	0.00275	0.006	0.00098	0.0022	0.0028
Nd ₂ O ₃		0.0171	0.0123	0.0293	0.0055	0.0044	0.0071
Sm ₂ O ₃		0.0033	0.032	0.0028	0.0004	0.0012	0.0025
ΣCe ₂ O ₃	光 谱	0.0668	0.0593	0.0762	0.0244	0.0249	0.0284
	化 学			0.068	0.022	0.022	0.027
Eu ₂ O ₃		0.00049	0.00051	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000
Gd ₂ O ₃		0.0015	0.0025	0.0016	0.00008	0.0006	0.00019
Tb ₄ O ₇		0.0000	0.00026	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Dy ₂ O ₃		0.00066	0.0033	0.00078	0.0005	0.0005	0.0015
HO ₂ O ₃		0.0018	0.00012	0.00014	0.00106	0.000136	0.00030
Er ₂ O ₃		0.00046	0.00020	0.00041	0.00049	0.00081	0.0011
Tm ₂ O ₃		0.00011	0.0001	0.0000	0.0004	0.00009	0.00017
Yb ₂ O ₃		0.00015	0.00037	0.000163	0.00015	0.000147	0.00051
Lu ₂ O ₃		0.0000	0.0001	0.0000	0.00044	0.00064	0.000115
Y ₂ O ₃		0.0059	0.0060	0.0064	0.0065	0.00565	0.00191
ΣRE ₂ O ₃	光 谱	0.0779	0.0727	0.0861	0.0336	0.0278	0.0528
	化 学	0.075		0.083	0.033	0.030	0.062

标准系列的配制

含量 标准号 mg/ml 化合物									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
La ₂ O ₃ Eu ₂ O ₃	0.01	0.03	0.05	0.1	0.3	0.5	1	3	5
CeO ₂	0.1	0.3	0.5	1	3	5	10	30	
Pr ₆ O ₁₁ Nd ₂ O ₃	0.1	0.3	0.5	1	3	5	10	30	50
Sm ₂ O ₃	0.1	0.3	0.5	1	3	5	10		
Y ₂ O ₃ Ho ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ Dy ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃	1	0.5	0.3	0.1	0.05	0.03	0.01	0.005	
Yb ₂ O ₃	0.1	0.05	0.03	0.01	0.005	0.003	0.001	0.0005	
Tb ₄ O ₇		5	3	1	0.5	0.3	0.1	0.05	
Er ₂ O ₃ Lu ₂ O ₃	10	5	3	1	0.5	0.3	0.1	0.05	

水洗杯壁一次,加入10毫升杂质洗涤液洗除杂质,再用pH2-3水10毫升洗涤柱内盐类,待溶液流齐柱床时,用4.0N HCl以1.5ml/分流速洗脱稀土,收集洗脱液20毫升于烧杯中并蒸至近干,转入玛瑙研钵中,加入缓冲剂60毫克用红外灯蒸干后,充分磨匀装样,分两个波段(每个样品摄两条谱)进行光谱分析。

参 考 文 献

[1] Kroobei R. et al, Ger offem 2162951(1973).

[2] 叶年咏、温增森:广东化学会成立50周年年会论文集A-14(1982)。

[3] 孙世祥、李纹浪:辽宁地质实验 1期 73页(1980)。

[4] 叶年咏等:中国稀土学会第一届学术会议论文摘要汇编索引 (1980)。

[5] 胡武第、张申雄等:中国稀土学会第三次全国稀土分析论文报告会论文摘要汇编 13-15(1982)。

[6] 陈凤翔等:微量稀土元素光谱测定的研究(原子光谱分析) 3期 8页。

Simultaneous Determination of 15 Trace REE in Rocks by Method of Emission Spectrochemical Analysis

Luo Xiang-chi Ye Nian-yong

This paper presents the separation of REE with P₅₀₇ extraction resins. Carbon powder, BaCl₂ and NaCl were used as the spectroscopic buffer for simultaneous determination of 15 trace rare earth elements by a 2-meter grating spectrometer. The detection limits of different elements are from 0.001 μg-to 0.3 μg.