

微量稀土矿物分析

伊丽莹

中国科学院地质所

稀土矿物的种类很多,有磷酸盐,氟碳酸盐,钛铈钽酸盐,硅酸盐及钛硅酸盐等。其中以稀土的磷酸盐和稀土的氟碳酸盐分布最广泛,其次如稀土的钛铈钽酸盐,在矿体也有较广泛的分布。上述矿物均为重要的稀土工业矿物,由于多数矿物颗粒很细,显微镜下很难挑选,为配合地质科研工作的需要,本文试验了将纸层及萃取色层等分离手段用于微量矿物分析方法,提出氟碳酸盐矿物,独居石磷钇矿类矿物,易解石类矿物以及褐帘石等微量矿物分析方法。

分析方法

1. 氟碳酸盐矿物分析

称样10.000毫克于铂坩中,加0.1克硫酸铵,0.5毫升硫酸,加热冒白烟后取下,冷后加入1毫升氢氟酸,继续加热至冒白烟,取下,冷后用水吹洗坩壁,再加热冒白烟2~3分钟,冷后用20毫升水移入25毫升烧杯中,加热,保温1小时,放置过夜。过滤,用1%硫酸洗沉淀,滤液收集于100毫升容量瓶中,用水稀至刻度,混匀(溶液A)。

钡锶的测定 用重量法或等离子光谱法测定。

钾钠的测定 在溶液A中用火焰光度法测定。

铁锰的测定 在溶液A中用原子吸收法测定。

钛的测定 取溶液A,用二安替比林甲烷分光光度法测定。

稀土钍的测定 取50毫升溶液A,用氯化铵—氢氧化铵法分离,滤液保存(溶液

B),将氢氧化物用草酸沉淀,沉淀灼烧后,用盐酸过氧化氢溶解(溶液C),在溶液C中,用偶氮胂Ⅲ法测定钍与稀土。

钙镁的测定 将溶液B赶氨后络合滴定法或原子吸收法测定。

硅的测定 1.000毫克样,硅钼蓝法测定。

氟的测定 5.000毫克样,氟试剂分光光度法测定。

二氧化碳的测定 1.000毫克样,非水滴定法测定。

水的测定 1.000毫克样,电量法测定。

2. 独居石磷钇矿类微量矿物分析*

称样5.000毫克于铂坩中,用50毫克过氧化钠烧结,用水浸取后,移入盛有3毫升盐酸的10毫升容量瓶中,稀至刻度,混匀(溶液A)。取溶液A1毫升滴入20×30厘米的层析纸上,层析剂为丁醇—氢氟酸—盐酸—水(50:3:40:7),展开后,将纸上1/3遮住,用偶氮胂Ⅲ显色,晾干剪下稀土与钍带,铀钍带,将遮盖部份用钼酸铵显层,剪下磷带,其余至前沿为铈钽带。

稀土,钍的测定 用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定。

铀钍的测定 用苦胺酸R分光光度法测定钍,5-Br-PADAP分光光度法测定铀。

磷的测定 用钼磷蓝分光光度法测定。

铈钽的测定 用氯代磺酚C分光光度法测定铈,丁基罗丹明B法测定钽。

钙镁铁锰的测定 在溶液A中用原子吸

* 余敬芳同志参加部份实验工作

收法测定。

硅的测定 取溶液A, 用硅钼蓝分光光度法测定。

3. 易解石类微量矿物分析*

(1) 稀土, 稀土分组, 钍、铀、铈、钽的测定

称样 2.000 毫克于铂坩中, 用硝酸氢氟酸分解, 取上层清液滴入中速 1 号层析滤纸 $20 \times 30\text{cm}$, (予先在 $2/3$ 处涂 5% 硝酸铵, 晾干了的), 用甲基异丁基酮洗 3 次, 少量氟化物沉淀可留在铂坩中。展开剂用甲基异丁基酮—丙酮—盐酸—氢氟酸(60:30:2:8), 层析后, 氨化, 用丹宁喷雾显层。分别剪下稀土与钍带, 铀带, 铈钽带。

稀土总量的测定 将稀土与钍带剪下放入原坩中, 灼烧后用盐酸溶解, 移入 10 毫升容量瓶中, 混匀(溶液A)。取分液用偶氮胂Ⅲ法测定。

稀土分组的测定 取溶液A 5 毫升, 中和至 pH1 上柱, 用 20 毫升 5% 氯化铵洗脱杂质后, 分别用 13 毫升 0.3N 盐酸洗脱镧—铈组, 用 18 毫升 0.6N 盐酸洗脱钍—钽组, 用 20 毫升 4N 盐酸洗脱铈—镨组。以偶氮胂Ⅲ分光光度法测定。

钍的测定 取 2 毫升溶液A 用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定。

铀的测定 将铀色带灼烧后, 用焦硫酸钾熔融, 5% 盐酸浸取, 二安替比林甲烷分光光度法测定。

铈的测定 铈带灼烧后用焦硫酸钾熔, 以 3% 酒石酸浸取, 氯代磺酚 C 分光光度法测定。

钽的测定 钽色带低温灼烧后, 用氢氟酸分解, 丁基罗丹明 B 分光光度法测定。

(2) 钾、钠、钙、镁、锰、铁、铝的测定

称样 5.000 毫克于铂坩中, 用硝酸—氢氟酸加热分解样品, 加入 1 毫升高氯酸, 蒸干,

冷后加入 1.5 毫升盐酸 (1:1), 1 毫升 6% 酒石酸, 温热至盐类溶解, 移入 25 毫升容量瓶, 混匀(溶液B)

铝的测定 取 5 毫升溶液B, 用铬天青 S-溴化十四烷基吡啶分光光度法测定。

钙、镁、铁、锰的测定 移取 10 毫升溶液B 用原子吸收光谱法测定。

钾、钠的测定 在溶液B 中, 用火焰光度法测定。

(3) 硅的测定 称 1.000 毫克样, 硅钼蓝分光光度法测定。

(4) 水的测定 称 1.000 毫克样, 电量法测定。

4. 褐帘石类矿物分析

称样 10.000 毫克于铂坩中, 用硝酸, 氢氟酸加热分解后, 加入高氯酸, 蒸干, 加盐酸 (1:1) 温热至可溶盐全部溶解, 用草酸沉淀, 放置过夜后, 过滤, 沉淀在 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 灼烧, 冷后用盐酸过氧化氢溶解, 移入 50 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度混匀(溶液A)。

过滤草酸盐沉淀的滤液, 用硝酸高氯酸破坏, 以盐酸 (1:1) 溶解残渣, 并移入 100 毫升容量瓶, 用水稀释至刻度, 混匀(溶液B)。

稀土钍的测定

移取溶液A, 用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定。

钙镁铁锰的测定

移取溶液B, 用原子吸收分光光度法测定。

铝的测定

移取溶液B, 用铬天青 S-溴化十四烷基吡啶分光光度法测定。

磷的测定

移取溶液B, 磷钼蓝分光光度法测定。

* 叶元今同志参加部份实验工作

硅的测定

称样 1.000 毫克于铂坩中，用过氧化钠烧结，硅钼蓝分光光度法测定。

氧化亚铁的测定

称样 1.000 毫克于聚丙烯瓶中，用氢氟酸-硫酸分解，邻菲罗啉分光光度法测定。

水的测定

称样 1.000 毫克，用电量法测定。

结果与讨论

1. 纸色层分离稀土钍铀钨铌钽磷的适宜条件

比较了不同体系中纸上层析的行为，试验表明，氢氟酸浓度 3—4% 为好；盐酸浓度 20—40% 为好；层析剂为丁醇:HF:HCl:H₂O=50:3:40:7。

人工合成独居石及磷钇矿样品，按分析于表 1 给定的条件回收的。

2. 纸色层分离稀土、钍、铁、铈、钽的新体系为甲基异丁酮:丙酮:HCl:HF=60:30:2:8。按易解石含量: Ta₂O₅0.5%，Nb₂O₅25%，TiO₂25%，Fe₂O₃2%，RE₂O₃35%，ThO₂5% 合成 2 毫克样品，按本法操作，结果列于表 2，回收也是满意的。

3. 萃取色层在矿物分析中的应用——稀土分组及测定

本文将萃取色层技术用于微量矿物分析中稀土分离，试验以 P₅₀₇ 为固定相多孔微球硅胶为担体，盐酸为流动相的萃取柱色谱分离稀土的适宜条件，取得良好的结果。根据地质科研工作的需要，本文将其分为 La—Nd, Sm—Gd, Tb—Lu 三组，也就是 Nb 与 Sm, Gd 与 Tb 及 Lu 为对象，试验了酸度变化对分离的影响。试验表明 Nd 与 Sm, Gd 与 Tb 以及 Lu 的分配比 (D) 随流动相酸度的增加而减小，本文选用 Nd 与 Sm 分组酸度为 0.3N, Gd 与 Tb 分组酸度为 0.6N, Lu 为 4NHCl。分离 Nd 与 Sm 只需 7 毫升 0.3N 盐酸，分离 Gd 与 Tb 需 11 毫升 0.6N 盐酸，分离 Lu 需 14 毫升 4N

表 1 独居石和磷钇矿合成样回收试验

Table 1 Recoveries of Synthetic samples of monazite and xenotime

独居石合成样	加入量 (微克)	回收量 (微克)	相当 (%)
RE ₂ O ₃	600.0	597.5 600.0	59.75 60.00
ThO ₂	100.0	99.0 102.0	9.90 10.20
U ₃ O ₈	10.0	10.00 10.25	1.00 1.02
ZrO ₂	5.0	5.0 5.2	0.50 0.53
Nb ₂ O ₅	1.0	1.0 0.90	0.10 0.099
Ta ₂ O ₅	1.0	0.92 1.0	0.092 0.100
P ₂ O ₅	250.0	252.0 245.0	25.20 24.50

磷钇矿合成样	加入量 (微克)	回收量 (微克)	相当 (%)
RE ₂ O ₃	600.0	597.50 600.00	59.75 60.00
Th ₂ O ₃	10.0	10.0 10.0	100 100
U ₃ O ₈	50.0	50.60 50.00	5.06 5.00
ZrO ₂	10.0	10.00 10.00	1.0 1.0
Nb ₂ O ₅	1.0	1.0 1.0	0.1 0.1
Ta ₂ O ₅	1.0	0.92 1.00	0.092 0.100
P ₂ O ₅	300.0	299.00 300.00	29.90 30.00

表 2 易解石合成样回收试验

Table 2 recovery of synthetic sample of Aeschnyite

加入量	加入量 (微克)	相当 %	回收量 (微克)	相当 %
Ta ₂ O ₅	100	0.50	11.0	0.55
Nb ₂ O ₅	500	25.00	510	25.50
TiO ₂	500	25.00	496	24.80
Fe ₂ O ₃	40	2.00	42	2.10
RE ₂ O ₃	700	35.00	688	34.4
ThO ₂	100	5.00	98	4.90

盐酸，为稀土元素的快速分组提供了良好条件。温度升高峰宽变窄，分离度增加，本文

表3 稀土分离标准回收试
Table 3 recovery of separation
of REE standard

上柱物	加入量 (微克)	回收量 (微克)	偏差 (微克)
La ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	20	20.27	+0.27
La ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	100	98.9	-1.1
Sm ₂ O ₃ + Gd ₂ O ₃	30	29.12	-0.83
Sm ₂ O ₃ + Gd ₂ O ₃	150	145.83	-4.17
Tb ₄ O ₇ + Lu ₂ O ₃	10	10.20	+0.20
Tb ₄ O ₇ + Lu ₂ O ₃	150	150	±0.00
(La-Nd) ₂ O ₃	800	816	+8
(Sm-Gd) ₂ O ₃	150	142	
(Tb-La) ₂ O ₃	50	50	

选用50℃。洗脱流速为1ml/分以下。上柱体积1—10毫升。采用氯化铵洗脱杂质，使其与稀土分离，消除影响。P₅₀₇与各离子的螯

合能力一般随离子价态的增高而增强，在洗脱三价稀土时，钍不被洗脱与稀土分离。取不同量稀土氧化物上柱，按分析手续操作，列于结果表3

主要参考文献

- [1] Семенов.Е.Н.:Минералогия редких земель.115~132 1963
- [2] Ritchie. A. S Econ. Geol. 57 (1962)238~247
- [3] 伊丽莹等 全国岩矿分析经验会文集,297 科学出版社, 1976。
- [4] 伊丽莹 硅酸盐学报, 7(1) 75~81 1979。
- [5] 彭春霖等:第二次全国稀土分析报告会学术报告选编:254~272 1979。
- [6] Ritchie. A. S. Chromatography in geology, Elsevier Publishing company, 1964。

Analysis of Rare-earth Minerals in Micro amount

Yi Li-Ying

REE of xenotime and monazite were separated by using paper chromatography in developing medium of butanol-HF-HCl-H₂O (50:3:40:7). The R_f values of REE, Th, V, Zr, Nb, Ta and P were found to be 0, 0, 0.52, 0.60, 0.91, 0.93 and 0.84 respectively. The REE of aeschynite were separated by using methyl isobutyl ketone-acetone-HCl-HF (60:30:2:8) as developer, the R_f values Of Ta, Nb, Fe, Ti, and REE were found to be 0.99, 0.79, 0.41, 0.17 and 0 respectively.

A technique of extraction chromatography was applied for separation group of REE of aeschynite with P₅₀₇ as stationary phase, silica gel as support and HCl as mobile phase. The process was discussed in detail.