

硅铍钇矿全分析

刘德慧

(中国地质科学院岩矿测试技术研究所)

硅铍钇矿是一种含钇族稀土元素和氧化铍为主的重要工业矿物,可以简单的表示为: $\text{BeFeY}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,其主要部分大致含量为: SiO_2 23.9%、 Y_2O_3 51.8%、 FeO 14.3%、 BeO 10%。铍和稀土元素,在国民经济和国防中,有着极其重要的价值。

关于硅铍钇矿的分析,目前分析流程较少,同时其主要成分如钇族稀土、氧化铍和三氧化二铝的测定相互干扰,存在一定的困难。

本文着重研究了在硝酸—甲醇溶液中,经强酸性阳离子树脂交换,使氧化铍与稀土元素及氧化铝定量分离,解决了硅铍钇矿中主要成份氧化铍、稀土元素以及氧化铝的测定。其它元素则直接分取原溶液和单独取样,缩短分析流程。

实验与讨论

氧化铍与稀土元素、三氧化二铝的分离及测定。

一、氧化铍的分离及测定

1. 仪器与试剂

(1) 离子交换柱:玻璃质 1.2×20 厘米。

(2) 强酸性阳离子交换树脂: Zerolit 225[H^+ 、60—100目]。将树脂浸入水中膨胀,用6N盐酸浸泡过夜,倾出盐酸,用蒸馏水洗涤至中性,装入交换柱中,用3M盐酸—20%乙醇淋洗约200毫升,4.5N硫酸淋洗约200毫升,再用蒸馏水淋洗至中性,最后用0.1M硝酸—50%甲醇淋洗平衡,备用。流速为 2.5 ± 0.5 毫升/分钟。

(3) 人工配制样溶液 分别准确称取各高纯氧化物,制备成一定浓度的酸性溶液,按表1所列各元素分配量,取出各氧化物溶液,放于小烧杯中,低温蒸至近干(如果干涸,可加几滴过氧化氢、硝酸反复蒸至湿盐状)转变成0.2M的硝酸溶液(溶液甲)。

(4) 3M盐酸—20%乙醇 200毫升浓盐酸,200毫升无水乙醇,用水稀至1000毫升。

表1 合成样中各元素分配量

Table 1 The distributive amounts of REE in synthetic sample

| | | | | | | | | |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 元 素 | Pr ₆ O ₁₁ | Nd ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | CeO ₂ | Gd ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ |
| 含量 (毫克) | 1 | 3 | 1.5 | 2 | 4 | 2.5 | 10 | 1 |
| 元 素 | BeO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MnO | 总 量 | |
| 含量 (毫克) | 5 | 7 | 2 | 0.1 | 0.5 | 0.5 | 40.1 | |

(5) 0.1M硝酸—50% 甲醇 13毫升浓硝酸, 100毫升甲醇, 用水稀至200毫升。

(6) 0.2M硝酸—50% 甲醇 13毫升浓硝酸, 500毫升甲醇, 用水稀至1000毫升。

(7) 2M硝酸—70% 甲醇 125毫升浓硝酸, 700毫升甲醇, 用水稀至1000毫升。

以上试剂均为现用现配

2. 分离与测定

取人工配制样溶液(溶液甲) 6份, 每份40.1毫克, 按体积1:1加入甲醇, 溶液上柱, 烧杯用0.1M硝酸—50% 甲醇30毫升, 分三次淋洗杯壁及交换柱, 淋洗液弃去。然后用550毫升2.0M硝酸—70% 甲醇淋洗铍, 淋洗液蒸发至小体积^[注3], 转入200毫升容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀(溶液乙)备用。

分取溶液乙, 蒸发至近干, 用少量硝酸、过氯酸破坏有机物^[注2], 过氯酸烟冒尽, 用2%盐酸提取转入100毫升容量瓶, 2%盐酸稀释至刻度, 摇匀(溶液丙)备用。

分取溶液丙(控制氧化铍含量在10微克左右^[注1])注入25毫升比色管, 照标准曲线的手续进行氧化铍的测定^[2]。铍的回收情况良好, 说明了经离子交换树脂分离后, 铍的回收和与稀土元素等成分的分是完整的。方

法^[2]认为: 0.05毫克的钼、钇、铈和铀……对铍试剂Ⅲ比色测定铍无影响。我们从实验中看出: 仅5微克混合稀土氧化物就严重干扰铍的显色。

二、稀土氧化物的分离与测定

淋洗完铍以后, 再用400毫升4.0M盐酸上柱淋洗稀土元素, 用重量法或者用PMBP—苯萃取分离, 铈试剂Ⅲ比色法^[3]测定之。

方法^[3]未讨论氧化铍对测定稀土氧化物的干扰情况, 我们对此作了试验: 按方法^[3] PMBP—苯萃取分离, 铈试剂Ⅲ比色, 在一定量氧化铍存在下测定稀土氧化物的含量, 结果表明铍对稀土氧化物比色没有影响。由此可以直接从主液中吸取测定。

样品分析

一、吸附水、二氧化硅的测定及溶液的制备

准确称取硅铍钇矿⁵⁰毫克, 置于恒重过的15毫升铂锅内, 在105—110℃烘至恒重, 此失重即为吸附水。加8—10倍的高纯无水碳酸钠, 搅匀, 置1000℃马弗炉熔融。熔融物

注:

1. 分取溶液丙时, 氧化铍的量最好控制在10微克/25毫升左右, 此为曲线的直线部分。
2. 经树脂分离后再分取部份溶液破坏有机物, 因为有机物会妨碍氧化铍的比色。
3. 淋洗体积是否可以减少, 未进一步作实验, 在样品分析时根据测定项目情况, 上柱的取样量可作改动。

用盐酸和高氯酸脱硅，然后氢氟酸—硫酸处理后的失重为二氧化硅含量。

残渣经焦硫酸钾处理，浸取液合并于主液转入200毫升量瓶，用2%盐酸定容，备用。

二、氧化铍和稀土元素、氧化铝等的分离及测定

分取主液适量（~40毫升）在100毫升烧杯中，低温蒸至近干，加硝酸5毫升再蒸至近干（如蒸到干涸，可加几滴硝酸和过氧化氢反复蒸到近干为止）。加硝酸溶解后用蒸馏水稀释使转变为0.2M硝酸溶液，按体积1:1的量加入甲醇，将溶液上柱。以后手续同实验部份进行。

1. 铍的测定

主要试剂

氧化铍标准溶液 按常法配制成氧化铍5微克/毫升的1%硫酸溶液。

铍试剂Ⅲ溶液 0.01%水溶液

麝香草酸酞指示剂 0.1%乙醇溶液。

六次甲基四胺缓冲溶液 取250克六次甲基四胺，溶于水中，稀释至1000毫升。取此溶液与0.5N盐酸按3:5体积混合，此溶液pH为5.5—7.5。

工作曲线绘制：取含0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0微克氧化铍的标准溶液分别置于25毫升比色管中，加1:1甘油1毫升，5%EDTA溶液5毫升，0.1%麝香草酸酞3滴，用4%氢氧化钠中和至明显兰色出现，立即加入铍试剂Ⅲ溶液5毫升，加水至20毫升，摇匀。10分钟后加入六次甲基四胺缓冲溶液5毫升，摇匀。10分钟后于530毫微米处，用1厘米比色杯，试剂空白溶液作参比，测量吸光度。

分取试液按实验部份手续，经离子交换树脂分出铍后制成2%盐酸溶液，取出氧化铍含量在10微克左右，按工作曲线测定铍。

2. 稀土元素的测定

主要试剂

混合稀土氧化物标准溶液 按表1所列各稀土氧化物比例制备成50微克/毫升混合稀土氧化物的5%盐酸溶液。

苯二甲酸氢钾 0.2M水溶液。

铀试剂Ⅲ 0.1%水溶液

工作曲线的绘制 分取混合稀土氧化物标准溶液0、10、15、20、25、30、35、40微克于25毫升比色管，加0.5毫升新配制的1%抗坏血酸，1滴1%酚酞指示剂，用0.1M氢氧化钠中和至红色出现，再用0.1M盐酸中和至红色退去，加入2.8毫升0.2M盐酸及3毫升0.2M苯二甲酸氢钾，摇匀，加1毫升0.1%铀试剂Ⅲ，用水稀释至刻度，摇匀，在Sp-1700分光光度计上，以波长660毫微米，1厘米比色池，用试剂空白作参比测定吸光度。

按实验部份，用4N盐酸淋洗树脂柱，淋洗液蒸发至近干，用少许硝酸、过氯酸处理，蒸至近干，制成5%盐酸溶液，分取溶液使稀土氧化物含量约为30微克左右，按工作曲线手续测定稀土氧化物含量。或者直接吸取主液经PMBP—苯萃取后用铀试剂Ⅲ比色测定之。

三、三氧化二铝的测定^[1]

一般比色法测铝，铍有干扰。本文选用在pH4.8缓冲溶液中，8-羟基喹啉—苯萃取比色，可以在大量铍存在下测定少量铝。铁、锰、铅、锌（30%）铜等干扰，可以先用铜试剂—三氯甲烷萃取除去。

主要试剂

三氧化二铝标准溶液 按常法配制成每毫升含20微克三氧化铝的稀盐酸溶液。

铜试剂 0.2%水溶液

8-羟基喹啉 5%的2N醋酸溶液

醋酸-醋酸钠缓冲溶液 等体积2N醋酸和2N醋酸钠溶液混合，调节酸度到pH4.8。

工作曲线的绘制：分取含三氧化二铝的标准溶液0、5、10、20、30、40、50微克，置于50毫升分液漏斗中，加入1滴对硝基酚指示剂，用1:1氨水中和到黄色，再用1:3盐酸调到无色，加醋酸—醋酸钠缓冲溶液5毫升、1毫升0.2%铜试剂、5毫升三氯甲烷振荡一分钟，弃去有机层，再加5毫升三氯甲烷振荡一分钟，弃去有机层，水相加入0.5毫升8-羟基喹啉溶液，用10毫升苯（或分两次萃取，每次5毫升）萃取1分钟。分层后弃去水相，苯层转入干燥比色管中，如有有机层混浊可加少许无水硫酸钠脱水。用1厘米比色杯，试剂空白为参比，于395毫微米波长进行分光光度测量，绘制工作曲线。

从主液中分取适量（5毫克），手续同工作曲线的绘制。如样品中含锌、锰、铜、铁等干扰元素含量高时，可再加入适量铜试剂溶液继续萃取，直到有机层无色。

四、二氧化钛的测定

分取主液适量（5毫克），用二氨基比林甲烷比色法测定。

五、五氧化二磷的测定

分取主液适量（5毫克），转变成硝酸溶液，在10毫升比色管，用磷钒钼黄色。

六、三氧化二铁的测定

分取主液适量（5毫克），用磺基水杨酸比色法测定。

七、氧化钙、氧化镁、氧化锰、氧化铝、氧化锌的测定

分取主液适量，转变成一定浓度的酸性溶液，分别以原子吸收法测定。

八、氧化亚铁、氧化钾（钠）结晶水的测定

分别单独取样，采取适当的方法测定之。

结晶水用电量法⁽⁶⁾测定。

表 2 硅铍钇矿全分析结果

Table 2 Analytical data of Gadolinite

| 含 量 % 样 号 | 元 素 | SiO ₂ | BeO | RE ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ |
|-----------------------|--------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| I | | 31.33 | 11.22 | 47.28 | 1.63 | 0.89 | 1.01 | 0.56 | 0.051 | 0.055 |
| II | | 22.92 | 11.54 | 48.86 | 6.50 | 6.49 | 0.41 | 0.50 | 0.041 | 0.009 |
| 含 量 % 样 号 | 元 素 | MnO | PbO | ZnO | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Na ₂ O | H ₂ O | H ₂ O* | 总 和 |
| I | | 0.21 | 0.22 | 2.34 | 0.42 | 0.45 | 0.23 | 0.00 | 1.72 | 99.62 |
| II | | 0.40 | 0.00 | 0.023 | 0.002 | 0.10 | 0.002 | 0.50 | 2.00 | 100.06 |

全分析结果见表 2

测试所1981.4.

〔2〕“岩石矿物分析” 岩石矿物分析编写小组
(1973)

〔3〕“矿物岩石分析” 299 页 湖北省地质实验
室

参 考 文 献

〔1〕岩矿分析试行操作方案(二). 地质矿产部

Analysis of Gadolinite

Liu De-hui

Beryllium is separated from RFE and aluminum with zerolit 225 cation exchanger, the eluant for beryllium is 2.0M HNO₃ in 70% methanol. The recovery was nearly 100% for 5mg Be. The other elements were eluted by using hydrochloric acid of different concentration, and determined by routine method.