

砷、磷、硅的低层析分离及微量砷钼矿的系统分析

中国科学院地球化学研究所 李乙雨 高思登

砷钼矿是一种罕见的稀土砷酸盐矿物。与氟碳钙钼矿、磷钼矿、钍石、铀铁矿等共生。其分子式为 $Y(AsO_4)$ 。在系统分析中主要测定 TR_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3 , V_2O_5 , ThO_2 , U_3O_8 , MnO 等成份。砷钼矿的研究对成矿条件, 稀土和砷的地球化学研究都是很有意义的。

砷钼矿中砷和稀土是主要成份。二氧化硅含8%左右, 还有少量的磷和钼等其他元素。砷, 磷, 硅在测定时相互干扰严重。稀土, 砷影响钼, 钼的测定。

本文用纸层析分离具有简便, 快速, 分离效果好等特点, 尤其用于单矿物的系统分析更为有利。为此试验了不同体系的层析剂对砷, 磷, 硅, 稀土, 钼, 铝, 铀钼的层析情况。确定了适合的层析剂。作了砷, 磷, 硅, 钼的分离回收试验。拟定了微量砷钼矿的系统分析方法。并作了人工合成样和砷钼矿的系统分析。结果比较满意。

试验部份

1. 层析剂的选择: 根据我们的试验在乙醇—硝酸、乙醇—盐酸、甲醇—丁酮—硝酸、乙醇—丁酮—硝酸—水等不同体系的层析剂中砷能与稀土, 铀分离, 但与磷和钍重合。为了使砷钼矿中相互干扰严重的砷, 磷, 硅定量分离, 我们又试验了丁酮—甲基异丁酮—硝酸—氟酸体系的层析剂。发现砷的 R_f 值随硝酸浓度的减小, 氟酸浓度的增大而增大, 磷的 R_f 值变化很小。稀土, 硅, 铝, 钼等元素原点不动, 铀钼在前沿。从而达到较好的分离。

从不同比例层析剂的效果来看, 最佳的比例为丁酮: 甲基异丁酮: 氢氟酸: 硝酸 = 10:10:4:1 为分离砷、磷、硅的较好层析剂。其 R_f 值分别为0.75、0.40和0。

2. 砷, 磷的分离及回收试验: 针对砷钼矿的组成取一定量的三氧化二砷, 五氧化二磷标准溶液制成硝酸溶液, 蒸至小体积涂于净化好的色层纸上, 放入上述确定好的层析剂中, 层析三小时取出烤干。分别用保险粉溶液喷雾显色砷(棕色), 钼酸铵溶液显色磷(黄色)。将砷, 磷色带分别以高氯酸

一硝酸破坏后用砷钼兰, 磷钼兰法比色测定。砷为易挥发元素, 在蒸干与灼烧过程中使结果偏低。为此我们试验了高氯酸的存在, 对测定砷的影响。实验证明了在破坏时留有少量高氯酸不影响砷的比色测定。分离后的回收情况如下: 三氧化二砷的回收率为97.5~100.5%, 五氧化二磷的回收率为97.5~101.5%。

3. 硅, 铝, 钼的分离及回收试验: 砷磷对硅, 钼的测定干扰严重。稀土对铝, 钼的测定也有影响。层析剂I虽能使砷, 磷, 硅分离。但由于有氟, 处理纸色带时硅与氟形成四氟化硅挥发, 不能测定。因此我们试验了硅, 铝, 钼在丁酮: 甲基异丁酮: 硝酸: 水 = 12.5:12.5:2.5:1.25(V/V)^[3]的层析剂中的层析情况。试验结果表明硅, 铝, 钼及稀土的 R_f 值为零。而稀土对铝, 钼的测定有严重的影响。因此, 将原点带灰化用碱熔, 水提取, 在滤液中测硅, 铝, 钼。

主要试剂

1. 氧化砷标准溶液: 称取一定量的光谱纯三氧化二砷溶于少量氢氧化铵中, 加3%过氧化氢2毫升, 在水浴上蒸干, 加氢氧化铵3毫升, 蒸干两次, 用3毫升氢氧化铵和少量水温热溶解, 用1:1硫酸中和至微酸性。

2. 稀土元素标准溶液: 准确称取800℃灼烧过的光谱纯各稀土元素氧化物按砷钼矿稀土配分制成盐酸溶液。

3. 其余标准溶液均用高纯试剂按常法配制制成盐酸溶液。酸, 碱均为优级或超纯试剂; 二次去离子水。

4. 层析剂I: 丁酮: 甲基异丁酮: 硝酸: 氢氟酸 = 10:10:1:4。

5. 层析剂II: 丁酮: 甲基异丁酮: 硝酸: 水 = 12.5:12.5:2.5:1.25。

6. 钼显色剂: 0.1% 铬天青S - 0.25% 十六烷基溴代三甲基胺混合水溶液。

7. 缓冲液(pH6): 64克三水醋酸钠溶于水, 加2.2毫升冰醋酸稀至500毫升。

8. 钒显色剂: 0.04% 2-(5-溴-2-吡啶偶氮) 5-二乙氨基苯酚乙醇溶液。
9. 混合掩蔽剂: 磷酸 (1:2) 3 毫升, 六偏磷酸钠 2% 水溶液 5 毫升, 焦磷酸钾 20% 水溶液 1 毫升, 过氧化氢 10% 1 毫升。
10. 色层纸: 国产新华 1 号中速色层纸经约 30℃ 5% 盐酸浸泡 1 小时, 取出用二次水冲洗 3—4 次风干后使用。塑料或有机玻璃制成的层析箱。

系统分离及测定

1. 矿物分解: 称取 10 毫克样品于铂坩锅中加 8 粒氢氧化钠在马福炉中 550℃ 熔 15 分钟取出, 加 6 毫升 1:1 硝酸在电炉上加热 10 分钟, 移入 100 毫升量瓶, 稀至刻度摇匀转入塑料瓶保存。
2. 稀土总量的分离测定: 取上述溶液 5 毫升用 PMBP 萃取分离, 铀试剂 III 比色测定。
3. 砷, 磷的分离测定: 取上述溶液 20 毫升浓缩至小体积涂在净化好的色层纸上, 置于盛有 25 毫升层析剂 I 的塑料烧杯中, 放入色层箱内以上行法层析分离。三小时后取出烤干。前沿为钼, 钼色带, 依次剪下砷色带及砷色带以下原点以上的磷色带。用高氯酸—硝酸破坏并蒸发至小体积。
- 砷的测定: 将破坏好的砷色带溶液移入 50 毫升量瓶, 取 10 毫升于 50 毫升比色管中, 以水稀至 25 毫升, 用氢氧化钠和 1:1 硫酸调至对硝基酚刚由黄色变为无色。加 1:1 硫酸 1.6 毫升, 5% 钼酸铵 2 毫升稀至刻度摇匀。在 80℃ 左右保温 15 分钟。加 5% 抗坏血酸 2 毫升摇匀。在 80℃ 保温 15 分钟冷却。在 680 毫微米波长处比色。同时作 50, 100, 150, 200, 250 微克 As_2O_3 标准曲线。

磷的测定: 将破坏好的磷色带溶液蒸干并赶尽高氯酸, 用少量盐酸溶解残渣蒸至近干。移入 25 毫升比色管, 加 1:1 盐酸 4.2 毫升, 5% 钼酸铵 1 毫升稀至刻度摇匀。在 80℃ 左右保温 15 分钟, 加 5% 抗坏血酸 1 毫升摇匀。在 80℃ 保温 15 分钟冷却。在 680 毫微米波长处比色。同时作 10, 20, 30, 40, 50 微克 P_2O_5 标准曲线。

4. 稀土, 钍, 铀的分离测定: 取主液 30 毫升蒸至小体积涂在净化好的色层纸上, 放入层析剂 II 中层析分离。3 小时后取出烤干, 用铀试剂 III 喷雾显色。铀在前沿, 钍在中间并与砷, 磷色带重合, 稀土, 硅, 铝, 钒于原点不动。分别剪下铀, 钍色带用高氯酸—硝酸破坏并赶尽高氯酸。将原点带放入镍坩锅中灰化。

钍的测定: 以 4N 盐酸溶解钍色带残渣用铀试剂

—III 比色测定。

铀的测定: 用盐酸溶解铀色带残渣并蒸至近干, 1% 甲酸提取移入 10 毫升比色管, 加 2% 抗坏血酸 0.4 毫升, 0.2% 铀试剂 III 0.5 毫升, 1% 甲酸稀至刻度摇匀。放置 15 分钟。在 650 毫微米波长处比色。同时作 2, 4, 6, 8, 10 微克八氧化三铀标准曲线。

5. 硅, 铝, 钒与稀土的分离测定: 将上述灰化好的原点带, 加 2 克氢氧化钠在 700℃ 熔融, 在坩锅中加少量水浸取。用塑料漏斗过滤到盛有一定量盐酸 (加盐酸量使溶液呈微酸性) 的 25 毫升量瓶中。备测硅, 铝, 钒。

硅的测定: 取 5 毫升溶液于 25 毫升比色管中, 加 1:1 盐酸 0.5 毫升, 5% 钼酸铵 1 毫升, 稀至 10 毫升摇匀。在 80℃ 左右保温 15 分钟, 加 1:1 盐酸 8.4 毫升, 5% 抗坏血酸 1 毫升, 稀至刻度摇匀。在 80℃ 保温 15 分钟冷却。在 680 毫微米波长处比色。同时作 20, 30, 40, 50 微克二氧化硅标准曲线。

铝的测定^[4]: 取 2.5 毫升溶液于 25 毫升比色管中, 稀至 10 毫升, 用 2% 氢氧化钠和 2% 盐酸调至对硝基酚刚由黄色变为无色, 并过量 5—6 滴, 加 2% 抗坏血酸 2 毫升, 0.25% 邻菲罗啉 2.5 毫升摇匀。放置 10 分钟加显色剂 2.5 毫升, pH-6 缓冲液 5 毫升, 稀至刻度摇匀。15 分钟后在 650 毫微米波长比色。同时作 2, 4, 6, 8, 10 微克 Al_2O_3 标准曲线。

钒的测定: 取 10 毫升溶液于 25 毫升比色管中,

人工合成样和砷钼矿分析结果

Analytical results for synthetic sample and chernovite

成份	人工合成样		砷钼矿
	合成含量 (%)	分析结果 (%)	分析结果 (%)
TR_2O_3	48.02	48.45	47.87
As_2O_3	35.00	35.25	36.23
SiO_2	8.00	8.00	7.52
CaO	0.50	0.66	0.51
MgO	0.45	0.44	0.50
Fe_2O_3	0.90	1.14	0.68
P_2O_5	2.00	1.92	2.43
V_2O_5	2.00	1.76	1.97
U_3O_8	0.10	0.12	0.12
Al_2O_3			1.45
MnO			痕
ThO_2			0.39
合计			99.67

注: 由于砷钼矿量太少, 很微的成份未作。

用4%氢氧化钠和10%盐酸调至对硝基酚的黄色刚好消失。加混合隐蔽剂10毫升摇匀。加显色剂2毫升，稀至刻度摇匀。15分钟后在590毫微米波长比色。同时作5,10,15,20,25微克五氧化二的钒标准曲线。

6. 稀土分量的测定：将分离硅，铝，钒后的沉淀用高氯酸—硝酸破坏后，用PMBP-苯萃取分离，破坏有机物制成pH1.5—2的盐酸溶液，通过阳离子交换膜，用x-荧光光谱测定。

7. 铁，锰，钙，镁的测定：取20毫升溶液蒸

干，赶尽硝酸制成4%的盐酸溶液移至10毫升的量瓶。用原子吸收测定。

用本文拟定的分析流程，对人工合成样和砷钒矿进行了系统分析，结果如下：

参考文献

1. 矿物和原料分析方法（桂林冶金地质研究所）1971年
2. 岩石矿物分析方法（地质部）1975年
3. 分析化学试刊 1972年
4. 全国岩矿分析经验交流会论文集 1973年

Paper Chromatographic Separation of As, P and Si and Analysis of Chernovite in Micro Amount

Li Yi-Yu

In order to separate As, P and Si one another, in practical analysis paper chromatographic method was used. A developer butyl acetone: methyl isobutyl acetone: hydrofluoric acid: nitric acid = 10:10:4:1 was selected. The R_f values were 0.75, 0.4 and zero for As, P and Si respectively.

Si, Al and V were separated from other elements with butyl acetone: methyl iso-butyl acetone: nitric acid: water = 12.5:12.5:2.5:1.25 as chromatographic reagent, the R_f values of Si, Al and V all were zero. The analytical data were reported.