

土壤中氧化稀土总量的测定
对马尿酸偶氮氯膦分光光度法

UDC 631.423
:543

GB 6260—86

Determination of rare earth oxide content in soil
—Chlorophosphonazo-p-hippuric acid
photometric method

1 适用范围

本标准适用于一般土壤中氧化稀土总量的测定，测定范围：0.01~0.05%。
本标准不适用于 $\text{ThO}_2/\Sigma\text{RE}_2\text{O}_3^* > 10\%$ 的试样的分析。

2 方法原理

试样以氢氧化钠、过氧化钠熔融，用三乙醇胺浸取以分离铁、钛、锰、硅、磷等。沉淀用盐酸溶解后再经氨水沉淀稀土以分离钙、镍等，最后在0.2~0.24M盐酸介质中稀土与对马尿酸偶氮氯膦生成蓝绿色络合物，用分光光度计于波长675nm**处测量其吸光度。

3 试剂

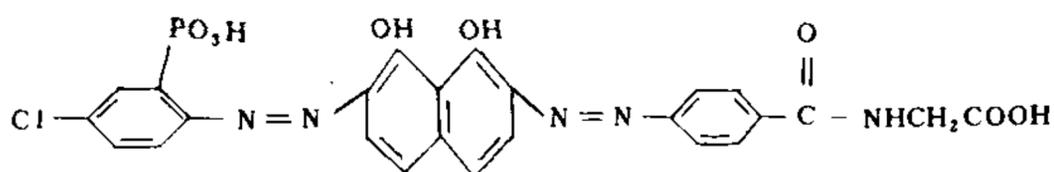
除注明者外均为分析纯，水为去离子水或蒸馏水。

- 3.1 氢氧化钠。
- 3.2 过氧化钠。
- 3.3 氢氧化钠溶液：2% (W/V)。
- 3.4 三乙醇胺。
- 3.5 氯化镁溶液：5% (W/V)。
- 3.6 盐酸：12M。
- 3.7 盐酸：6M。
- 3.8 盐酸：1.2M。
- 3.9 氨水：14M。
- 3.10 氨水：0.28M。
- 3.11 草酸溶液：5% (W/V)。
- 3.12 氟化铵溶液：2% (W/V)。
- 3.13 过氧化氢：30%。
- 3.14 对马尿酸偶氮氯膦溶液：武汉大学产，0.03% (W/V)。

* $\Sigma\text{RE}_2\text{O}_3$ 为氧化稀土总量。

** 由于试样所含稀土的配分（各单一稀土的相对比例）是未知的，因此按下法确定测定波长：分别取包头和龙南混合稀土标准10 μg ，按工作曲线绘制（7.3.5）方法进行显色，测定两者在660~680nm范围内不同波长下的吸光度，选择两者吸光度最相近的波长为测定波长。

结构式:



4 标准溶液

4.1 包头混合稀土标准贮备液: 称取0.2000g包头混合稀土氧化物(提纯方法见附录A)置于200ml烧杯中, 加20ml盐酸(3.7), 缓慢加热并逐次滴加总体积为1~2ml的过氧化氢(3.13), 待溶液清亮后蒸发至2~3ml。加10ml盐酸(3.6), 移入200ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此贮备液1ml含1mg氧化稀土。

4.2 包头混合稀土标准工作液: 移取贮备液10ml于200ml容量瓶中, 加4ml盐酸(3.6), 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液1ml含50 μ g氧化稀土。用时移取上述溶液10ml于250ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此工作液1ml含2 μ g氧化稀土(可使用一周)。

4.3 龙南混合稀土标准贮备液: 称取0.2000g龙南混合稀土氧化物(提纯方法见附录A), 置于200ml烧杯中, 加20ml盐酸(3.7), 缓慢加热直至溶液清亮, 蒸发至体积为2~3ml, 加10ml盐酸(3.6), 移入200ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此贮备液1ml含1mg氧化稀土。

4.4 龙南混合稀土标准工作液: 移取贮备液10ml于200ml容量瓶中, 加4ml盐酸(3.6), 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液1ml含50 μ g氧化稀土, 用时移取上述溶液10ml于250ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此工作液1ml含2 μ g氧化稀土(可使用一周)。

5 仪器

- 5.1 分光光度计。
- 5.2 天平(感量0.1mg)。
- 5.3 镍坩埚或高铝坩埚(30ml)。

6 试样

- 6.1 试样需全部通过筛孔为0.097mm筛(160目)。
- 6.2 试样需预先在105~110 $^{\circ}$ C烘2h, 置于干燥器中冷至室温。

7 分析步骤

- 7.1 称取0.5g(准确至0.0001g)试样三份进行测定。
- 7.2 随同试样做空白试验。
- 7.3 测定

7.3.1 将试样(7.1)置于盛有3g氢氧化钠(3.1)的坩埚(5.3)中, 加2g过氧化钠(3.2), 盖上坩埚盖并稍留缝隙, 置于电炉上驱除水分。移入680~720 $^{\circ}$ C高温炉内熔融10min, 其间摇动一次, 取出, 冷却。

7.3.2 用滤纸擦净坩埚外壁, 置于400ml烧杯中, 加5ml三乙醇胺(3.4), 盖上表皿, 从杯嘴加入100ml近沸水浸取。取下表皿, 将坩埚用水洗净后取出*, 缓慢加入2ml氯化镁溶液(3.5)。盖上表皿, 加热煮沸1~2min, 取下静置。待沉淀物沉降后, 用中速定性滤纸过滤, 弃去滤液, 沉淀用热氢氧化钠溶液(3.3)洗4~5次。

* 如果坩埚内壁呈黄色, 需加10ml盐酸(3.8)洗坩埚内壁并将酸洗液合并于烧杯中。

7.3.3 将沉淀连同滤纸 (7.3.2) 放回原烧杯中, 加30ml 盐酸 (3.7), 盖上表皿, 低温加热至滤纸完全破碎, 煮沸 1 ~ 2 min。加热水至体积为150ml, 缓慢加入20ml 氨水 (3.9), 煮沸 1 ~ 2 min, 冷至室温, 用中速定性滤纸过滤, 弃去滤液。用氨水 (3.10) 洗烧杯及沉淀 3 ~ 4 次, 用20ml 80℃左右的盐酸 (3.7) 分四次溶解滤纸上的沉淀, 滤液接于原烧杯中。用80℃左右的热水洗滤纸 4 ~ 5 次。待滤液冷却至室温后转移到100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

7.3.4 移取5.00ml 试液 (7.3.3) 于25ml 比色管中, 依次加10ml 水、1 ml 氟化铵溶液 (3.12)、1 ml 草酸溶液 (3.11)、4 ml 对马尿酸偶氮氯磷溶液 (3.14) 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置20min 后在 1 h 内用 3 cm 比色皿, 以随同试样的空白 (7.2) 为参比, 于分光光度计波长 675nm 处测量其吸光度, 从工作曲线上查出相应的氧化稀土总量。

7.3.5 工作曲线绘制

移取0.00 (试剂空白)、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00ml 包头混合稀土标准工作液 (4.2) 或龙南混合稀土工作液 (4.4) 分别置于一组25ml 比色管中, 依次各加 5 ml 盐酸 (3.8)、5 ml 水、1 ml 氟化铵溶液 (3.12)、1 ml 草酸溶液 (3.11)、4 ml 对马尿酸偶氮氯磷溶液 (3.14), 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置20min。在 1 h 内用 3 cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 于分光光度计675nm 处测量其吸光度。以氧化稀土总量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

8 分析结果计算

按下式计算氧化稀土总量的百分含量:

$$\Sigma RE_xO_y (\%) = \frac{m_1 \cdot V_0}{m_0 \cdot V_1} \times 100$$

式中: m_1 ——自工作曲线上查得的氧化稀土总量, g;

V_0 ——试液总体积, ml;

V_1 ——移取试液体积, ml;

m_0 ——试样量, g。

分析结果表示到小数点后三位, 取其平均值。

9 允许偏差

分析结果的偏差值应不大于下表所列的允许范围。

氧化稀土含量, %	允许偏差, %
0.010~0.020	0.002
>0.020~0.050	0.003

附录 A (补充件)

A.1 包头混合稀土氧化物的纯制

A.1.1 方法一

A.1.1.1 称取由内蒙产的包头稀土精矿 ($\Sigma RE_xO_y \% \approx 50\%$) 0.5g 于盛有 3g 氢氧化钠的镍坩埚中, 加 3g 过氧化钠, 置于电炉上烘去水分, 于 700~750℃ 高温炉内熔融 10min (其间摇动一次) 取出冷却。

A.1.1.2 将坩埚置于 400ml 烧杯中, 加 10ml 三乙醇胺、120ml 近沸水浸出。将坩埚用水洗净后取出, 煮沸 1~2 min, 待沉淀物沉降后用快速定性滤纸过滤, 弃去滤液, 沉淀用热水洗 4~5 次。用 30ml 热的 6 M 盐酸分数次将沉淀从漏斗上溶解并接收于原烧杯中。滤液中加 100ml 水, 加热至近沸。缓慢加入 30ml 的 7 M 氨水, 煮沸 1~2 min, 放置冷却。

A.1.1.3 用快速定性滤纸过滤, 弃去滤液, 沉淀用热水洗 4~5 次。用 20ml 热的 6 M 盐酸分数次将沉淀从漏斗上溶解并接于原烧杯中。滤液中加 100ml 热水。逐滴加 6 M 氨水并调节 pH 至 2。加热煮沸, 加 100ml 近沸的 5% 草酸溶液, 煮沸 1 min, 冷却至室温。

A.1.1.4 用中速定量滤纸过滤, 弃去滤液。沉淀用 1% 草酸溶液洗 3~4 次。将沉淀连同滤纸放入瓷坩埚中, 在电炉上灰化后放入 800℃ 高温炉中灼烧 1 h 即得纯包头混合稀土氧化物。

A.1.2 方法二

称取由包头稀土矿提取制得的氯化稀土 1g 于 400ml 烧杯中, 加 30ml 6 M 盐酸、100ml 水, 加热至沸。缓慢加入 30ml 7 M 氨水, 煮沸 1~2 min, 放置冷却。以下按 A.1.1.3、A.1.1.4 操作。

包头混合稀土氧化物的各单一稀土相对含量 (%) 如下: $La_2O_3 \approx 27$; $CeO_2 \approx 50$; $Pr_6O_{11} \approx 5$; $Nd_2O_3 \approx 17$; $Sm_2O_3 \approx 0.3$; 其他小于 0.1。其氧化稀土总量的百分含量 $\Sigma RE_xO_y (\%)$ 应大于 99.9%。

A.2 龙南混合稀土氧化物的纯制

称取由江西龙南稀土矿制取的混合稀土氧化物 1g 于 400ml 烧杯中, 加 30ml 6 M 盐酸, 加热使沉淀完全溶清。加 100ml 水, 加热至近沸。缓慢加入 30ml 7 M 氨水, 煮沸 1~2 min, 放置冷却。以下按 A.1.1.3、A.1.1.4 操作。

龙南混合稀土氧化物的各单一稀土相对含量 (%) 如下: $La_2O_3 \approx 3$; $CeO_2 \approx 0.5$; $Pr_6O_{11} \approx 1$; $Nd_2O_3 \approx 6$; $Sm_2O_3 \approx 4$; $Eu_2O_3 \approx < 0.1$; $Gd_2O_3 \approx 7$; $Tb_4O_7 \approx 1$; $Dy_2O_3 \approx 7$; $Ho_2O_3 \approx 1.5$; $Er_2O_3 \approx 4$; $Tm_2O_3 \approx 1$; $Yb_2O_3 \approx 5$; $Lu_2O_3 \approx 1$; $Y_2O_3 \approx 58$ 。其氧化稀土总量的百分含量 $\Sigma RE_xO_y (\%)$ 应大于 99.9%。

附加说明:

本标准由中华人民共和国农牧渔业部提出。

本标准由北京有色金属研究总院负责起草。

本标准由北京有色金属研究总院、北京有色金属与稀土应用研究所、河北师范学院起草。

本标准主要起草人刘文华、白继昌、丁儒乾。

本标准参加单位: 湖南分析测试研究所、包头稀土研究院、中国科技大学。