

在苯甲酰丙酮存在下,用PMBP树脂分离富集微量稀土元素

西安地质矿产研究所 杨丽华

本文采用PMBP树脂定量分离富集微量稀土元素,提出加入少量苯甲酰丙酮,可使微量稀土元素被PMBP树脂定量吸附,用0.1N盐酸溶液又可使稀土元素定量洗脱。进而拟定了岩石矿物中微量稀土元素总量的测定手续。对于含量为0.171%、0.320%的稀土样品测得标准偏差分别为0.0062、0.0044,变动系数分别为3.64%、1.24%。

实验部分

1. 试剂

Cl-PMBP-I型树脂,120—150目(北京234信箱产品)。

离子交换柱:
柱高7厘米(见图)。

稀土元素标准溶液:青海上庄地区样品用重量法提纯制得。(以轻稀土为主)1毫升含10微克 RE_2O_3 。(5% HCl 介质)苯甲酰丙酮溶液,0.5%:0.5克苯甲酰丙酮溶于100毫升无水乙醇中。

乙酸钠—乙酸缓冲溶液 pH5.5:164克无水乙酸钠用水溶解后,加入冰乙酸16毫升,用水稀释至1升。

一氯乙酸缓冲溶液, pH 2.3—2.5:50克一氯乙酸溶于水中,加入无水乙酸钠14克,溶解后水稀至1升。

盐酸溶液,0.1N。准确配制。

偶氮胂Ⅲ溶液:0.1%水溶液。

2. 装柱:

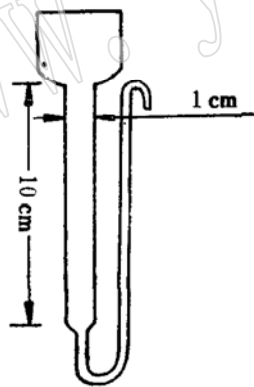
将离子交换柱洗净烘干。在交换柱下端放入少许玻璃毛和洗净的碎瓷片,将PMBP树脂倒入柱内约7厘米,在树脂上盖以少许玻璃毛,再用一些碎瓷片压住。交换柱的出口处与蒸馏水下口瓶的橡皮管相连接,使蒸馏水由下进入柱内,直升顶端。用1:1盐酸10毫升洗柱,再用蒸馏水洗至中性。加1:4缓冲溶液(pH5.5)15毫升使交换柱平衡后即可使用。交换柱的再生,只需用1:1盐酸10毫升淋洗,再用水洗至中性,使树脂保持在水中即可反复使用。

3. 分离与富集

于一系列50毫升烧杯中加入一定量的标准稀土溶液,加抗坏血酸约9.1克、20%磺基水杨酸溶液5毫升、硫氰酸铵0.5克,搅匀,加0.1%2,4-二硝基酚指示剂2滴,用1:4氨水和1:9盐酸调至溶液呈淡黄色,加入pH5.5缓冲溶液5毫升、苯甲酰丙酮0.5毫升,搅匀,将溶液上柱,然后用约30毫升水洗涤烧杯和交换柱,流出液弃去。再用0.1N盐酸溶液30毫升淋洗稀土元素,淋洗液用50毫升比色管承接,分别供测定用。

4. 标准曲线的绘制

于一系列50毫升比色管中加入0、20……100微克标准稀土溶液,加抗坏血酸少许,20%磺基水杨酸1毫升,以2,4-二硝基酚为指示剂,用1:4氨水和1:9盐酸调至溶液黄色恰褪,加pH2.3~2.5缓冲溶液12毫升,



离子交换柱

偶氮胂Ⅲ溶液4毫升,用水稀释至刻度,摇匀,于波长665纳米处用2厘米比色杯测量吸光度,试剂空白作参比绘制标准曲线。

5. 样品分析手续

称取0.1~0.5克样品,置于铂坩锅中,加入样品10倍量的粉状过氧化钠,混匀,再加入固体氢氧化钠少许(为2/5的过氧化钠量),于 $520 \pm 10^\circ\text{C}$ 的高温炉中熔融25分钟,空白熔2分钟,取出坩锅,置于200毫升烧杯中用10%三乙醇胺热溶液50毫升提取熔块,待反应停止后,洗出坩锅,将溶液煮沸片刻,冷却,用致密滤纸过滤,沉淀用2%氢氧化钠溶液洗7—8次,水洗2—3次,滤液弃去。用10%热盐酸溶解沉淀,溶液用50毫升容量瓶承接,水稀至刻度摇匀。视稀土含量分取部份溶液按上述手续进行分离富集和测定。

结果和讨论

1. 苯甲酰丙酮的作用和用量:

当不加苯甲酰丙酮时,按实验部分操作,稀土的回收率约为40%,此时有60%左右的稀土元素不被PMBP树脂所吸附。文献^[1]在进行PMBP-GDX-103柱上反相色谱法分离稀土元素时,曾发现如有少量乙酰丙酮存在,稀土元素吸附率显著上升。为此试验了乙酰丙酮的用量。见表1。

表1
稀土元素的回收率(加入 RE_2O_3 为50微克)

乙酰丙酮用量(ml)	0.5	1	2
回收稀土氧化物(μg)	44.5	43.5	46
回收率(%)	89	87	92

由上表知,在乙酰丙酮存在下,稀土元素的回收率显著提高,但还是不能完全被PMBP所吸附,根据金属螯合物溶剂萃取理论,增大试剂的分配常数,可以使金属螯合物更完全地被萃取。由于苯甲酰丙酮和金属

形成的螯合物的分配常数较乙酰丙酮大^[2]。我们推测,用苯甲酰丙酮代替乙酰丙酮,能使稀土元素被PMBP树脂定量吸附。试验如表2。

苯甲酰丙酮用量试验(加入 RE_2O_3 50微克)
表2

0.5%苯甲酰丙酮用量(ml)	0	0.2	0.5	0.7	1	2	3*	5**
回收稀土氧化物(μg)	12.5	49.5	49.5	49.5	50	49.5	47	2
回收率(%)	40	99	99	99	100	99	94	4

* 加入苯甲酰丙酮3毫升,溶液稍有混浊。

** 加入苯甲酰丙酮5毫升,有白色结晶析出。

由表2说明了0.5%苯甲酰丙酮用量在0.2—2毫升范围内,稀土的回收率最高,本法选用0.5毫升。

乙酰丙酮、苯甲酰丙酮和PMBP同属 β -二酮类螯合萃取剂,当用PMBP树脂分离稀土元素时,乙酰丙酮或苯甲酰丙酮对于提高PMBP树脂对稀土元素的吸附率有显著作用的机理尚待进一步探讨,这是类似于溶剂萃取中的协同效应。

2. 交换柱的高度

当流速约0.7毫升/分时,用100微克稀土按实验部份进行了柱高5—10厘米的试验。结果良好。本实验采用柱高7厘米。

3. 淋洗液及其用量的选择

我们用不同浓度的盐酸溶液作淋洗液,和不同体积作了回收试验,结果以盐酸浓度为0.1N,体积为30毫升可将100 μg 稀土元素全部淋洗完毕。

4. 上柱溶液的体积

分别取100微克稀土,调节上柱前体积分别为10、25、50、75、100毫升,其余操作同前,经上柱交换后测得稀土元素量均为100微克。故上柱前溶液体积在10—100毫升之间均可。本实验上柱前体积一般控制在30毫升以下。

5. 共存组份的干扰情况

样品经碱熔三乙醇胺溶液浸提,大部分

干扰元素已经除去, 所以本实验只对部份干扰元素作了试验。在稀土元素含量 100 微克的溶液中, 有下列元素的毫克量时: 氧化镁(10), 氧化铝、氧化钙(5), 氧化锰、氧化镍(1), 和氧化钴(0.5), 都不干扰测定。

6. 分析结果

用本法对七个稀土管理样品进行了测定, 结果列于表 3。

又将二个硅酸盐岩石的稀土标样含量为 0.171% 和 0.320%, 测定 8 次, 计算其标准偏差为 0.0062 和 0.0044, 变动系数为 3.64% 和 1.24%。

分析结果 表 3

样品号	1	2	3	4	5	6	7
本法结果%	0.048	0.020	0.020	0.016	0.058	0.316	0.170
原结果%	0.050	0.020	0.019	0.015	0.060	0.320	0.171

参 考 文 献

1. 田盛芳, PMBP-GDX-103 柱上反相色谱法分离富集稀土元素, 1982。
2. 徐辉远编译: 金属螯合物的溶剂萃取. 中国工业出版社. 45页, 1971。

Separation and Determination of Trace Amounts of REE with PMBP Resin in The Presence of Benzoyl Acetone

Yang Li-hua

The possibility has been shown by using PMBP resin for separation and determination of trace amounts of REE in the presence of a small quantity of benzoyl acetone. The REE can be eluted quantitatively by using 0.1N hydrochloric acid. The relative standard deviation ($n=8$) for two samples containing 0.171%, 0.320% REE are 0.0062, 0.004 respectively.