

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^[23], 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^[22], 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^[21])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离是完全的。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

麝香草酚酞指示剂 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%麝香草酚酞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。

铈试剂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%铈试剂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—苯萃取后用铈试剂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), 用二安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, 用磷钒钼黄比色。

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 硅铈钇矿全分析结果

Table 2 Analytical data of Gadolinite

含 量 % 样 号	元 素	SiO ₂	B ₂ O ₃	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 REE and aluminum with zerolit 225 cation exchanger, the eluant for beryllium is 2.0M HNO_3 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.