

异烷基磷酸(1-甲基-庚基)酯萃淋树脂分离- 感耦等离子体光谱法测定氧化铈中微量稀土元素^①

辛仁轩^② 庄永能
清华大学 北京 100084

董仁杰 蒋韵梅 鲁毅强
北京科技大学 北京 100083

摘要 用5709萃淋树脂还原色层法分离富集高纯氧化铈中微量稀土杂质,随后用顺序扫描等离子体光电光谱法测定。色层分离的条件:上柱稀土基体的质量浓度为20 g/L, pH 2~3,流速为2.5 mL/min,洗脱液为6 mol/L的HCl溶液。共测定铈、镨、钕、钐、铕和镱6种稀土杂质。回收率为89%~105%,相对标准偏差 $\leq 4\%$ 。方法可用于荧光级氧化铈中杂质稀土的测定。

关键词 色层分离 氧化铈 稀土杂质 异烷基磷酸(1-甲基-庚基)酯(5709) 感耦等离子体光谱

质量分数为99.99%的高纯氧化铈中微量稀土杂质的测定技术有控制气氛电弧光谱法^[1,2],还原萃取光谱法^[3],锌粉还原色层分离电弧光谱法^[4]等多种。本文提出用5709萃淋树脂还原色层分离,ICP-AES测定主要稀土杂质的分析方法。研究了色层分离条件,锌粉还原及ICP-AES测定技术。结果表明,本法具有快速、简便及准确的优点,适用于高纯氧化铈的稀土杂质分析。

1 仪器与试剂

Jarrell-Ash 2000型等离子体光谱仪,PHS-10A型数字式酸度计。

萃淋树脂中 $w(5709\text{萃取剂})=50\%$,100~200目。

还原色层分离装置:还原柱和色层柱内径 $\phi 20\text{ mm}$,长度为110 mm,中间以标准磨口联接。试液流速以蠕动泵控制,锌粉粒度为20~60目。

2 实验与结果

2.1 色层分离

在稀土元素色层分离中已成功地采用P507萃淋树脂^[5]。本文探讨用另一种新型酸性萃取剂合成的萃淋树脂,分离氧化铈中稀土杂质。该萃取剂为异烷基磷酸(1-甲基-庚基)酯,代号5709。它与P507相比,不仅价格低廉,而且酸性较低,有利于稀土杂质的反萃取。曾用于钐、铕、镱的色层分离^[5]。尚未见该树脂用于分离高纯氧化铈中微量稀土元素的报道。

试验了pH值与Sm、Eu、Gd分配系数的关系。结果表明,这几个元素的分配系数的对数与溶液氢离子浓度的对数呈线性关系,且其斜率接近于3。由此可知,5709萃淋树脂吸附稀土元素的反应和P507萃淋树脂相似。酸度对稀土离子的吸附有很大影响。

引入的还原剂锌与HCl反应,将增加解吸液中 Zn^{2+} 的浓度。故试验了溶液在pH 2~3范围内流经还原柱及色层柱后,与稀土杂质一起吸附在树脂柱上的 Zn^{2+} 量。实验表明,大部分 Zn^{2+} 随基体元素穿过色层柱存

① 本课题得到国家计委下达的重点工业试验项目——稀土试验基地建设经费资助(1992~1994年执行)。

② 辛仁轩 男,教授,从事等离子体光谱分析技术研究。董仁杰 男,硕士研究生,现在苏州染料厂工作。

在于流出液中,而同稀土杂质留在色层柱上仅0.6 mg。经检验存在300 mg/L Zn^{2+} 时仍对稀土元素分析线无任何影响。

2.2 锌粉还原 Eu^{3+} 及其操作条件

Eu^{3+} 被强烈吸附在树脂上,而 Eu^{2+} 则不易被萃淋树脂所吸附,故锌还原 Eu^{3+} 的效果对分离基体铈有重大影响。

2.2.1 Eu_2O_3 浓度对还原的影响

试验了锌粉对试液中质量浓度 ρ (Eu_2O_3) 为2~19.5 g/L时的还原效果。实验结果(表1)表明,铈浓度在上述范围内,还原率 f_R 可达99%以上。

表1 Eu_2O_3 浓度^①对还原率^②的影响

$\rho(Eu_2O_3)/g \cdot L^{-1}$	$f_R/\%$	$\rho(Eu_2O_3)/g \cdot L^{-1}$	$f_R/\%$
2.01	100.5	5.02	99.8
	100.8		99.7
2.50	100.2	10.10	99.4
	100.1		99.7
4.52	100.1	19.50	99.1
	100.0		99.3

① 试液中 Eu_2O_3 的总量为50 mg, pH 2.5, 进样速度2.5 mL/min。② 用 $FeCl_3$ 滴定法测定还原率。

2.2.2 进样流速对还原的影响

试验了进样流速为0.5~4.5 mL/min内还原率的变化。实验数据(表2)表明,虽然流速增加,还原率略有下降,但仍可达到99%以上。本文选用2.5 mL/min作为进样流速。

表2 进样流速(v)对还原率(f_R)的影响

$v/mL \cdot min^{-1}$	$f_R/\%$	$v/mL \cdot min^{-1}$	$f_R/\%$
0.5	100.4	2.5	99.8
	100.1		99.2
1.0	99.9	3.5	99.5
	100.6		99.3
1.5	100.0	4.5	99.2
	99.6		99.9

2.2.3 pH 值的影响

用锌粉还原 Eu^{3+} 时, pH 值对还原作用有影响。表3显示, pH 值超过2.5时还原率略有降低,而 pH 值低时柱中又会产生气泡不利于操作,以上柱液 pH 2.5左右为宜。

表3 pH 对 f_R 的影响

pH 值	$f_R/\%$	pH 值	$f_R/\%$
1.0	99.8	2.5	100.1
	100.2		100.3
1.2	100.6	3.0	99.8
	100.6		99.5
2.0	100.3	3.5	99.3
	100.8		99.4

2.3 光谱测定条件

ICP 光谱法测定的观测高度及正向射频功率均用钨焰法确定。观测高度为感应圈上12 mm, 正向射频功率1.1 kW。冷却气(Ar)流量为15 L/min。试验了在上述参数下载气压力对谱线强度的影响。结果列于表4。数据表明,载气压力在160~180 kPa时谱线净强度最大,此时载气流量为0.55 L/min,试液提升量为1 mL/min。

表4 载气压力(p)对谱线强度的影响

p/kPa	$I^{①}$		
	Gd	Dy	Pr
120	400	219	139
140	558	294	174
160	654	371	232
180	694	426	288
200	563	446	333

① 指在给定积分时间内的总计数。

2.4 基体元素铈的影响

经化学分离后的稀土杂质溶液中总会残留少量的基体组分,实验考察了不同量的 Eu_2O_3 对稀土杂质分析线的影响(见图1)。实验结果表明,基体的残留量达160 mg/L Eu_2O_3 时,对Nd、Gd、Dy无影响,而对Pr、Ce、Sm有一定增强作用,可用于干扰系数法扣

除之。其干扰系数分别为 $K_{\text{Ce}}=0.0172$, $K_{\text{Pr}}=0.03$, $K_{\text{Sm}}=0.025$ 。

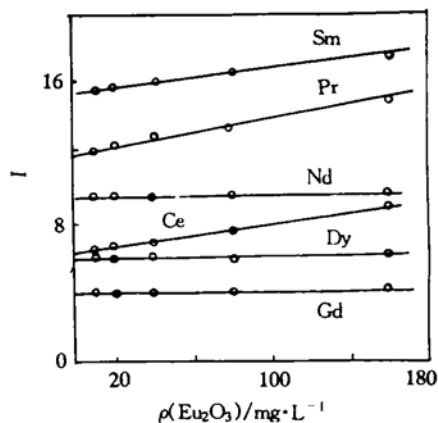


图 1 铈对稀土杂质元素发射强度的影响

Ce 418.646 nm; Pr 422.538 nm;
Nd 406.109 nm; Sm 442.434 nm;
Gd 409.924 nm; Dy 340.780 nm。
(图中 I 指在给定时间内的总计数)

2.5 加入回收实验

取已知纯度氧化铈, 溶解后加入稀土杂质元素, 按所选取的分离和测定条件进行测定, 所得回收率列于表 5。数据表明, Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy 的回收率在 89%~105% 之间。

2.6 试样分析

取经 850℃ 灼烧过的稀土样 0.5000 g, 加入 HCl 加热溶解并蒸发至近干, 加蒸馏水并调节 pH 为 2.5~3.0, 上柱试液稀土基体质量浓度 20 g/L, 流速 2.5 mL/min, 用 pH 2.5 的淋洗液淋洗还原柱及分离柱, 用 6 mol/L HCl 解吸稀土杂质, 调整酸浓度为 0.5~1.0 mol/L, 定容至 5 mL, 进行 ICP-AES 测定。表 6 给出了测试样品的数据和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的对照。

表 5 加入回收实验结果

待测组分	原杂质量 (μg)	加入量 (μg)	测得量(μg)			回收率(%)			平均回收率(%)
CeO ₂	< 0.01	5.0	4.66	4.45	4.46	93.1	89.1	89.3	90.5
Pr ₆ O ₁₁	5.28	5.0	9.63	9.33	9.43	93.7	90.6	91.7	92.1
Nd ₂ O ₃	2.36	4.0	6.06	5.86	5.90	95.2	92.8	91.3	89.1
Sm ₂ O ₃	4.22	4.0	7.55	7.25	7.62	91.8	88.2	92.7	90.9
Gd ₂ O ₃	4.81	5.0	9.91	9.45	9.38	101	96.3	95.6	97.6
Dy ₂ O ₃	1.11	5.0	6.67	6.44	6.15	109	105	101	105

表 6 本法和 ICP-MS 法测定结果的对照

杂质 元素	$w_{\text{B}}/10^{-6}$		杂质 元素	$w_{\text{B}}/10^{-6}$	
	ICP-AES	ICP-MS		ICP-AES	ICP-MS
CeO ₂	1.7	1.6	Gd ₂ O ₃	6.2	6.5
Pr ₆ O ₁₁	4.1	4.3	Tb ₄ O ₇	2.9	2.7
Nd ₂ O ₃	6.8	6.7	Dy ₂ O ₃	4.0	4.2

3 参考文献

- 1 中华人民共和国冶金部标准. YB 1506-77. 氧化铈中稀土杂质发射光谱测定法. 北京: 中国标准出版社.
- 2 宋文仲, 袁家义, 孟淑兰. 控制气氛光谱法测定高纯氧

化铈中 14 个稀土元素. 光谱学与光谱分析. 1987, 7(2): 28.

- 3 费声湖, 吴惠山, 成世昌. P538 萃取光谱法测定高纯氧化铈中 14 种稀土元素. 分析试验室. 1982, 1(1): 27.
- 4 王振莹, 王长庆, 伍星, 等. 还原色层分离富集光谱法测定荧光级氧化铈中稀土杂质. 中国稀土学报. 1988, 6(1): 89.
- 5 李玲颖, 余素清, 徐丽芳, 等. 高纯氧化铈中 14 个稀土杂质的化学光谱测定. 冶金分析与测试. 1984, 4(4): 34.

(收稿日期: 1995-08-14, 修回日期: 1996-03-12)

Chromatographic Separation of Rare Earth Elements in High Purity Europium Oxide with 5709 Leverxtrel Resin and Their Determination by ICP-AES

Xin Renxuan, Zhuang Yongneng

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Dong Renjie, Jiang Yunmei, Lu Yiqiang

(University of Science and Technology, Beijing, 100083)

A reduction-extraction chromatographic method for separating rare earth impurities from high purity Eu_2O_3 was developed by using HCl as eluate and 5709 leverxtrel resin as stationary phase. At pH 2~3, the matrix mass concentration of 20 g/L Eu_2O_3 was loaded onto the column and eluted with 6 mol/L HCl at flow rate of 2.5 mL/min. The impurities of Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy in the eluate were then determined by sequential ICP-AES. The recoveries of standard addition for different impurities were in a range of 89%~105% with precision of better than 4% RSD. The method is suitable for the determination of REE impurities in fluorescence-grade europium oxides.

Key words: rare earth, europium oxide, chromatographic separation, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), 2-ethyl hexyl phosphonic acid 2-methyl heptyl ester (5709 leverxtrel resin)

《分析科学学报》1997 年征订启事

《分析科学学报》的前身是《痕量分析》(1985 年创刊), 1993 年元月经国家科委和国家教委批准改名为《分析科学学报》, 向全国公开发行, 由武汉大学、北京大学、南京大学共同主办。本刊是分析科学领域的综合性学术刊物, 着重报道我国在该领域中的新理论、新方法、新仪器和新技术, 研究成果具有鲜明特色和创新性, 介绍分析科学前沿领域的最新进展和动向, 主要栏目有: 研究报告、研究简报、仪器研制与实验技术、综述与评论、动态与信息。适合于大专院校、科研院所、环保、医学、卫生以及厂矿企业单位中的分析科技人员和管理人员阅读。

本刊为季刊(国内统一刊号为 CN 42-1338/0, 国际标准刊号 ISSN 1006-6144), 每期定价 5.00 元, 全年定价为 20.00 元(含邮费), 全国各地邮局发行, 邮发代号 38-202。漏订读者可与编辑部联系, 编辑部地址: 武昌, 珞珈山武汉大学化学系, 邮编 430072。