

PMBP—泡塑萃取行为研究及其应用—岩石、水系沉积物中15个痕量稀土化学光谱法定量测定

熊昭春 彭振英 雷秀珍 河南地矿局地调二队实验室

近些年来,国内外在痕量稀土的测定上取得重要进展^[1~6]。但均采用了先进的近代仪器,如ICP-光量计,中子活化,火花质谱,X-荧光光谱等。本法采用PMBP—泡塑萃取富集,以国产一米光栅摄谱仪测定15个痕量稀土,检出限0.6—300ppb,多次测定精密度(RSD)除铽 $\pm 18.2\%$ 外,其余在 $\pm 4.7—\pm 13.9\%$ 之间。

实验部分

一、试剂

PMBP—泡塑制法:取一定量已洗净之聚酯型开孔泡塑,浸泡于0.02mol/LPMBP—苯溶液中,不时摇动,2小时后取出,于80℃烘干,然后置瓶中贮存备用。

盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、三乙醇胺, 过氧化钠, 氢氧化钠等均为分析纯。

二、仪器

1. WPG-100型一米光栅摄谱仪, 狭缝 12μ , 中间光栏高度1mm, 中间波长300nm, 闪跃波长300nm, 三透镜照明系统。

2. WPG-100型附属交流电弧14安, 40秒,

$\phi 2 \times 1.5 \times 0.2$ mm切颈石墨电极。

3. Zeiss—II型测微光度计, 0.25×16 mm, P标, 以背景调 $-\infty$ 为内标, $\Delta P - \log C$ 作图。

三、标准曲线

1. 标准中稀土配分的确定以水系沉积物标准样(GSD1—GSD8)中各稀土分量和, 略加调整, 作为标准稀土配分(如表1)。

表 1 水系沉积物中稀土含量的配分

Table 1 Distribution amounts of REE in sediment samples and standards

元 素		Ce	La	Y	Nd	Pr	Gd	Sm	Dy	Yb	Er	Ho	Tb	Eu	Tm	Lu
稀 土	总量 (μg)	704	372	225	289	79.2	46.5	51.6	39.6	28.6	24.4	9.6	7.2	8.9	4.6	1.5
稀 土	配分	200	100	50	20		10			5		2			1	
稀 土 标 准 系 列	I 标	1	200	100	50	20	10			5		2			1	
	毫升数	0.5	100	50	25	10	5			2.5		1		0.5		
		0.2	40	20	10	4	2			1		0.4		0.2		
		0.1	20	10	5	2	1			0.5		0.2		0.1		
	II 标	1	10	5	2.5	1	0.5			0.25		0.1		0.05		
	毫升数	0.5	5	2.5	1.25	0.5	0.25			0.125		0.05		0.025		
		0.2	2	1	0.5	0.2	0.1			0.05		0.02		0.01		
		0.1	1	0.5	0.25	0.1	0.05			0.025		0.01		0.005		

2. 标准配制

1) 按表1数据, 分别称取适量已灼烧之各稀土(铈除外)氧化物, 加盐酸15毫升, 过氧化氢1毫升, 加热溶解, 转入容量瓶中。

称取适量氧化铈, 加硫酸10毫升, 过氧化氢2毫升, 加热冒尽白烟, 加盐酸10毫升溶解残渣, 并于上述容量瓶中, 以10%盐酸定容。

3) 吸取稀土母液, 以蒸馏水逐次稀释成标准工作液I、II, 其浓度如表1所示。

3. 标准曲线绘制

按表1标准系列配制一组50毫升之水溶液, 调节pH2.5, 加入 0.02mol/L 之PMBP—泡塑(约0.25克), 排尽空气, 时搅时挤, 静止萃取9小时以上(或放置过夜), 取出泡塑, 置流水下搓洗1分钟, 再以蒸馏水喷洗3次, 每次挤干, 然后以滤纸包好, 置马弗炉中低温升至 300°C , 冒烟30分钟, 升至 650°C , 灼烧1小时, 取出灰分, 加缓冲剂6毫克混匀, 装入2支 $\phi 2 \times 1.5 \times 0.2$ 毫米石墨切颈电极中摄谱。

结果与讨论

一、PMBP—泡塑对稀土元素萃取特性

PMT:P乃是对稀土萃取相当灵敏的螯合剂。试验表明: 它可牢固地被泡塑吸附, 此种吸归属何种类型, 尚难定论。至于水溶液中PMBP—泡塑对稀土的萃取已由作者*报导: PMBP—泡塑可在乙酸—乙酸钠、水溶液, 乙醇等介质中定量萃取稀土。如用水溶液作萃取介质, 可获得82.0—113.8%之回收率。

PMBP—泡塑萃取的优点是: 1. PMBP—泡塑对稀土的萃取性质与PMBP一致, 但此种萃取是在液—固界面进行。可以把PMBP—泡塑视为一种固体反相萃取溶剂。2. 泡塑为具有多元吸附活性的载体, 与所选定介质有关。3. 泡塑为具有过滤功能多孔弹性体, 可在萃取同时实现液—固分离, 使分析流程简化。

二、共存离子对萃取稀土之影响及其分离

1. 共存离子对萃取稀土之影响

分别称取适量二氧化硅, 二氧化钛, 氧化铝, 氧化铁、氧化钙、氧化镁、氢氧化钠, 氢氧化钾, 以碱熔或酸溶制成溶液, 加入适量稀土标准, 然后进行萃取, 摄谱、测光, 回收稀土量列入表2。由表看出:

1) 溶液中存在20mg氧化钙、氧化镁, 10mg

表 3 稀土分析线波长及测定范围
Table 3 Wavelength of analytical lines
and measured range

元 素	波 长 (nm)	测定范围 (μg)	备 注
La	261.0	0.5—100	
	324.5	0.05—20	
	333.7	0.02—5	
Lu	261.5	0.005—0.5	泡塑灰分中Fe>10%, 正干扰
	291.1	0.02—1	
Eu	281.4	0.05—2	
	290.6	0.1—5	
Yb	289.1	0.02—2	
	328.9	0.001—0.1	
Y	291.9	0.5—100	泡塑灰分中Fe>10%, 背景干扰
	298.4	0.1—20	
	332.7	0.02—2	
Gd	302.7	0.1—10	
Ce	306.3	1—100	
	320.1	0.5—50	
Tm	313.1	0.01—0.5	泡塑灰分中Fe>10%, 影响测光
	332.4	0.05—1	
Tb	321.9	0.01—2	背景干扰, 引起负干扰
Pr	317.2	0.3—20	背景干扰
Er	326.4	0.03—5	
	323.1	0.05—10	
Nd	330.0	0.25—50	注意干扰 背景干扰
	311.5	1—100	
Sm	336.5	0.1—10	背景干扰
	325.4	0.3—10	
Dy	339.3	0.1—10	背景干扰, 易偏低
	315.6	0.1—10	
	317.0	0.5—20	
Ho	339.9	0.02—2	

pH2.5—4氯化物水溶液, 再以前述条件萃取, 摄谱、测光。结果表明稀土测值与已知值接近, 说明此法可分离大量三氧化物。

三、PMBP—泡塑处理及痕量稀土的光谱测定:

1. 泡塑之处理: 处理泡塑方法一般有三种:

1) 解脱法; 2) 消解法; 3) 灰化法。

曾进行过解脱稀土与消解泡塑试验, 因条件所限, 无论溶液法, 或溶液干渣法, 均达不到分析要求。对发射光谱分析来说, 灰化法较宜: 1) 灰化简便, 洗净之泡塑置马弗炉内升温即可。2) 富集率高, 泡塑灰分仅0.3—0.5毫克, 富集率达千倍, 即使加入缓冲剂, 进入电弧云之稀土浓缩倍数也相当可观。3) 泡塑灰化虽有污染, 但每批(以30份+标准计)泡塑用量不超过10克, 只注意通风, 问题不大。从检出限考虑, 选用灰化解脱是恰当的。

2. 泡塑灰分中痕量稀土的光谱测定

作者*已研究过各类载体对稀土蒸发与激发的影响机理, 选用了合适的载体, 并已用于地质样中稀土元素的光谱测定。

试验表明: 含氯化钾10%之光谱纯碳粉仍是稀土元素适宜的载体—缓冲剂。曾选用电流14A, 曝光40s用钨为内标, 但发现用背景调 ∞ 作内标, 效果更好, 不仅方便, 且标准曲线线性良好, 点子离散度较小。

四、方法及其技术指标

1. 分析手续: 称样0.5g于银坩锅中, 加3—4g过氧化钠搅匀, 再复盖1g。于660—680℃马弗炉中熔融5—7min, 以7%三乙醇胺之温水60ml浸取, 静置1h., 用9—11cm定量滤纸过滤, 以1%氢氧化钠溶液洗涤烧杯3次及沉淀10次, 水洗沉淀3次, 将

表 4 本法检出限 (ppm)
Table 4 Detection limit of REE (ppm)

元 素	球 粒 陨 石 标 准 化 值	本法检出限
Ce	0.88	0.3
La	0.33	0.053
Nd	0.6	0.28
Y	1.96	0.014
Pr	0.11	0.19
Gd	0.249	0.10
Sm	0.181	0.02
Dy	0.325	0.14*
Yb	0.2	0.0006
Er	0.2	0.024
Eu	0.07	0.068
Ho	0.07	0.03
Tb	0.047	0.02
Lu	0.034	0.007
Tm	0.03	0.0097

* 因背景干扰而偏高

沉淀连滤纸转入原烧杯,以少量硝酸和高氯酸加热溶解,冒尽烟后,加1:1盐酸溶解,水洗杯壁,反复蒸干,加蒸馏水溶解盐类,转入100ml容量瓶中,以蒸馏水定容。吸取50ml清液,调节pH2.5,加PMBP—抱塑0.25g,排出空气,时搅挤之。以下手续同前。

2. 检出限

按国际LUPAC规定,测定15份空白,求出测量信号平均值 $\bar{X}_0$ 及其标准偏差值 S_0 ,确定 $K=3$,测得稀土各元素检出限于表4。

本法可报出岩石中15个痕量稀土数据,已达球粒陨石标准化要求。若用于水系沉积物分析,可加入3毫克缓冲剂,装入1支 $\phi 2 \times 1.5 \times 0.2$ 毫米电极中,15个痕量稀土结果报出率接近100%。

3. 精密度

本法选用工作地区水系沉积物管理样,测定11—14次,获得RSD在4.7—18.2%范围以内。

本法测定了全国8个水系沉积物标准样中痕量稀土,其测值大多落入标准值 $\pm 1S$ 范围内,少数测值落入标准值 $\pm 2S$ 范围内(表5)。

表5 水系沉积物标准样结果对照(ppm)

Table 5 Comparison* of results with GSD reference samples

元素	Lu		Yb		Gd		Eu		Y		Ce		La		Tm	
样号	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法
GSD—1	(0.45)	0.38	2.36	2.10	6.1	5.4	1.8	1.69	22.5	24.0	81	64	43	38.8	(0.42)	0.32
GSD—2	1.6	1.57	11.0	10.4	9.5	9.6	0.49	0.48	67.0	69.2	192	192.8	90	92	1.55	1.72
GSD—3	0.39	0.43	2.6	2.56	4.7	4.5	1.3	1.28	22.0	22.0	64	62.4	39	32.8	(0.43)	0.41
GSD—4	(0.46)	0.50	2.9	2.8	5.0	4.92	1.3	1.16	26.0	24.0	78	72	40	37.6	0.48	0.41
GSD—5	0.46	0.48	2.9	2.4	6.4	5.2	1.4	1.42	26.0	20.0	82	70.4	46	45.6	0.48	0.38
GSD—6	(0.36)	0.36	2.1	2.04	5.5	3.84	1.5	1.52	20.2	17.6	68	56	39	40.8	(0.38)	0.36
GSD—7	0.41	0.38	2.6	2.56	5.8	5.46	1.3	1.4	23.8	24.0	78	84	45	41	(0.49)	0.36
GSD—8	(0.36)	0.36	2.1	2.08	3.5	2.9	0.56	0.48	18.0	16.4	54	56.4	30	25.6	(0.36)	0.33

元素	Tb		Nd		Pr		Er		Sm		Dy		Ho			
样号	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法		
GSD—1	0.86	0.52	39	41.2	10	9.2	2.3	2.4	7.2	5.6	4.4	4.5	(0.91)	0.88		
GSD—1	1.8	1.8	62	67.2	18.6	16.0	(8.0)	8.1	10.8	12.0	11.0	11.2	(2.9)	2.92		
GSD—3	0.7	0.44	30	31.2	8.3	8.4	2.4	2.32	5.3	4.8	4.0	3.76	(0.9)	0.96		
GSD—4	0.9	0.56	32	31.2	9.2	9.4	2.4	2.5	6.2	6.0	4.6	4.32	(1.07)	1.04		
GSD—5	0.9	0.42	35	34.4	(9.6)	10.4	3.1	2.76	6.6	5.2	5.0	4.3	(1.1)	0.84		
GSD—6	0.69	0.49	33	30.4	(8.2)	7.2	(2.1)	1.8	5.6	5.2	3.8	4.0	(0.78)	0.82		
GSD—7	0.76	0.88	37	34.4	9.6	9.6	2.3	2.44	6.1	6.2	4.2	3.84	(1.03)	1.08		
GSD—8	0.54	0.34	21	21.6	5.7	6.0	1.8	1.8	3.8	3.5	2.6	2.72	(0.96)	0.68		

参考文献

- [1] 袁玄辉等,《岩石矿物及测试》, 2, 1, 75, 1983.
- [2] 袁玄辉等,《岩石矿物及测试》, 2, 2, 127, 1983.
- [3] 俞祖根等,《岩石矿物及测试》, 4, 1, 72, 1985.

[4] 邹骏成等,《岩石矿物及测试》, 3, 2, 149, 1984.

[5] Crock, J. G., et al., Anal. Chem., 54, 8, 1329, 1982.

[6] 骆相池等,《岩石矿物及测试》, 3, 2, 179,

• 雷秀珍等,《河南地质》, 待发表。

1984。

〔8〕 Winge, R. K., et al., Appl. Spectrosc.,

〔7〕 肖德明等,《分析试验室》, 4, 2, 1, 1985。

33, 206, 1979.

Application of PMBP-Polyfoam Extraction for the Determination of 15 Trace REE in Rocks and Sediments by Spectrography

Xiong Zhaochun, Peng Zhenying, Lei Xinzhen

A chemical spectrographic method for the determination of 15 trace REE in rocks and sediments was established. PMBP-polyfoam was used to extract trace REE from water solution at pH 2.5. After ashing and ignition the residue was subjected to determination on a WPG-100 grating spectrograph. The detection limit is 0.6—300 ppb. The method has been applied to sediment standards GSD1-GSD8 and the obtained REE results agreed well with the recommended values with RSD 4.7—13.9% (18.2% for Pr).