

分光光度法测定混合稀土氧化物中的镧铈含量

翟庆洲 任 英^①

中国科学院长春应用化学研究所

摘要 为解决以重稀土为主的稀土矿中少量镧铈含量的测定问题,本文提出了以Zn-EDTA和EDTA联合掩蔽La、Ce以外的大量轻、重稀土并以对乙酰基偶氮胂为显色剂测定了龙南混合稀土氧化物中少量La和Ce含量,结果令人满意。

目前分光光度法已基本解决稀土总量及轻、重稀土分量测定问题。但15种稀土元素共存下进行La、Ce含量测定的报导少见。文献^[1]曾报导以轻稀土为主的寻乌稀土矿中高含量La、Ce含量的测定工作。但Zn-EDTA不能完全掩蔽以重稀土为主的样品中的大量稀土。为此,本文提出了以EDTA和Zn-EDTA联合掩蔽La、Ce以外的轻、重稀土并据此建立了龙南矿中La、Ce含量的测定法,方法具有简便、快速、不经化学分离可直接测定等优点。经对合成样和试样分析表明,其相对误差不超过 $\pm 2\%$,5次测定相对标准偏差小于5%。

实验部分

一、主要试剂与仪器

稀土元素标准溶液 按常规方法配制,其中 La_2O_3 、 CeO_2 混配比为6:1。

对乙酰基偶氮胂溶液(武汉大学产品)0.1%水溶液。

EDTA溶液 0.2mol/L水溶液。

Zn-EDTA溶液0.02mol/L Zn-0.2mol/L EDTA水溶液。

一氯乙酸缓冲液 以NaOH溶液调1mol/L的一氯乙酸溶液pH至3.2。

日本岛津UV-200、UV-300型分光光度计, pH-S型数字酸度计。

二、实验方法

于25ml容量瓶中,依次加入一定量的La和Ce混合液,5ml一氯乙酸缓冲液,EDTA溶液2ml,1ml Zn-EDTA溶液,以1:1 HCl或 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在酸度计上调溶液pH至3.2,加入3.00ml 0.1%对乙酰基偶氮胂显色剂。以水稀至刻度,摇匀,放置10min,用1cm比色皿,于波长670nm处,以相应试剂空白为参比测定吸光度。

结果与讨论

一、配合物的吸收光谱

按实验方法显色,其吸收光谱如图1所

^① 通讯联系人。

示。对乙酰基偶氮胂的最大吸收峰位于542nm。La和Ce与显色剂所形成的配合物最大吸收均在670nm处。而显色体系中加入1ml Zn-EDTA或2ml EDTA或2ml EDTA + 1ml Zn-EDTA 情况下同量的 La、Ce 配合物吸光度下降幅度不同；值得注意的是：

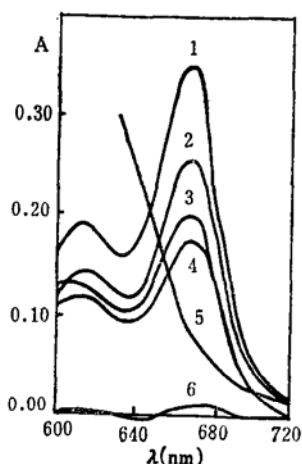


图1 吸收光谱

1—无掩蔽剂存在 2—加入1ml Zn-EDTA 3—加入2ml EDTA 4,6—加2ml EDTA + 1ml Zn-EDTA 5—试剂空白 (1—4, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ 14 μg , 6中含稀土400 μg , 各成分(%): Pr_2O_3 0.9, Nd_2O_3 4.1, Sm_2O_3 2.9, Eu_2O_3 0.04, Gd_2O_3 6.6, Tb_2O_3 1.4, Dy_2O_3 9.0, Ho_2O_3 1.9, Er_2O_3 5.0, Tm_2O_3 0.7, Yb_2O_3 4.8, Lu_2O_3 0.6, Y_2O_3 62.06.)

在2ml EDTA + 1ml Zn-EDTA 共存下于670nm处 La、Ce 以外的其它稀土混合液吸光度近乎于零 (图1中曲线6), 因此本法对测定 La、Ce 含量具有好的选择性, 成功地排除了其它稀土干扰。

二、条件实验

1. pH的影响 实验表明, pH在3.0—3.2之间配合物吸光度变化较小, 实验选用 pH 3.1—3.2。工作中以一氯乙酸控制 pH, 当缓冲液用量在2—10ml 时吸光度恒定, 选用5ml。

2. 显色剂用量的影响 图2表明, 随显色剂用量增加配合物吸光度增大; 这是由

于在该体系内, 稀土与显色剂及 EDTA、Zn-EDTA 之间存在着竞争平衡而导致的结果, 所以增加显色剂用量有利于 La、Ce 显色反应的进行, 但不利于其它稀土元素的络合掩蔽即不利于反应的选择性的提高。综合考虑, 选择显色剂用量3ml为宜。

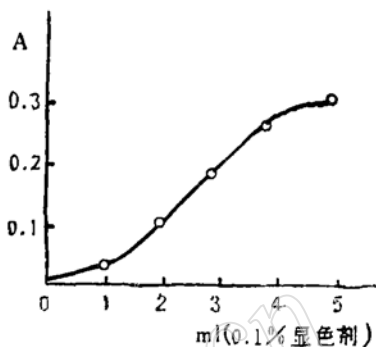


图2 显色剂用量的影响
实验条件同图1中曲线4

3. EDTA及Zn-EDTA用量的选择 前文^[2]曾报导了测定以轻稀土为主的混合稀土矿样中单一La、Ce含量时以Zn-EDTA掩蔽La、Ce以外的13个稀土。但本文工作针对以重稀土(Y基)为主的矿样中La和Ce含量的测定, 是要解决大量重稀土的干扰。试验表明, 仅采用Zn-EDTA掩蔽时, 不仅使La、Ce含量测定之灵敏度损失严重, 而且其它稀土掩蔽不完全。实验发现, 如先加入适量的EDTA掩蔽大部分重稀土, 再加入一定量的Zn-EDTA掩蔽剩余的La、Ce以外的轻、重稀土, 则可取得满意的效果。本文在2ml EDTA + 1ml Zn-EDTA共存下对28种可能产生干扰的阴、阳离子进行了试验, 结果表明, 对于测定14 μg $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ 在相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时各物质允许量(μg)如下: Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 2000, SO_4^{2-} 3000, Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、V(V)、W(VI)、Cr(VI)Mo(VI) 1000, F⁻ 1500, Y_2O_3 500, Pb^{2+} 600, Cu^{2+} 400, Ni^{2+} 300, Co^{2+} 200, Dy_2O_3 ① 100, Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 80, Zr(IV) 40, Nb(V)、 Sm_2O_3 30, Nd_2O_3 25,

① 非最大允许量。

Sc_2O_3 、 Pr_6O_{11} 20, Hf(IV) 6, U(VI) 5, Th(IV) 4。容易看出, 选定条件下可允许大量重稀土存在, 其允许量 ($500\mu\text{gY}_2\text{O}_3$) 远超过实际含量。仅 Hf(IV) 、 U(VI) 、 Th(IV) 干扰较大 (允许量不超过 $10\mu\text{g}$), 然而龙南矿及以重稀土为主的稀土矿中 Hf 、 U 、 Th 含量常为痕量或不含, 因此不致产生干扰。上述表明, 选定条件下方法选择性良好, 完全可以满足实际需要。因此本实验选用 2ml EDTA 和 Zn-EDTA 1ml 作掩蔽剂。

4. 体系的稳定性 在以上所选用条件下, 5min 显色即完全, 8h 内吸光度变化小于 5%。

三、工作曲线

本文在绘制工作曲线时为了使之与样品分析情况更为一致, 采用 13 种稀土元素与 La 、 Ce (重量比为 6:1) 共同配制, 所得工

作曲线性范围较宽, 在 $1-35\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内符合比尔定律。

四、混合稀土氧化物中 La 、 Ce 含量的测定

1. 人工合成样品分析 模拟龙南矿组成 (%): La_2O_3 1.50, CeO_2 0.25, Pr_6O_{11} 0.83, Nd_2O_3 4.01, Sm_2O_3 2.84, Eu_2O_3 0.04, Gd_2O_3 6.40, Tb_4O_7 1.31, Dy_2O_3 8.84, Ho_2O_3 1.80, Er_2O_3 4.91, Tm_2O_3 0.65, Yb_2O_3 4.64, Lu_2O_3 0.61, Y_2O_3 61.37, 按实验方法对该样分析, 结果列于下表。

2. 试样分析手续 置龙南混合稀土氧化物于马弗炉中 (830°C) 灼烧 2h, 干燥器中冷至室温, 准确称取 0.1000g 样, 以水润湿, 加 6mol/l HCl 溶解后, 转移至 500ml 容量瓶中定容, 移取此液 2ml 按实验方法测定, 结果见下表。

表 样品分析结果 ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2\%$)

样 品	原结果	测得值 ($n=5$)	平均值	相对标准偏差
合 成 样	1.75	1.74 1.74 1.71 1.74 1.72	1.73	1.4
龙南混合稀土氧化物①	1.67	1.65 1.68 1.71 1.66 1.71	1.68	2.7

① 此样系中国科学院长春应用化学研究所生产的混合稀土氧化物参考标样, 其它稀土的标准参考值 (%): Pr_6O_{11} 0.83, Nd_2O_3 4.01, Sm_2O_3 2.84, Eu_2O_3 0.04, Gd_2O_3 6.40, Tb_4O_7 1.31, Dy_2O_3 8.85, Ho_2O_3 1.80, Er_2O_3 4.91, Tm_2O_3 0.65, Yb_2O_3 4.64, Lu_2O_3 0.61, Y_2O_3 60.47, 总量为 99.03%。

参 考 文 献

〔1〕 李先春, 李思群, 《分析试验室》, 2(4), 49, 1983。

〔2〕 翟庆洲, 任英, 《分析化学》, 待发表。

〔3〕 任英, 高志, 张佩勋, 《分析化学》, 15(9), 792, 1987。

(收稿日期: 1989年4月4日)

Spectrophotometric Determination of Lanthanum and Cerium in Mixed Rare Earths

ZHAI Qingzhou and REN Ying

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

A spectrophotometric method has been developed for the determination of lanthanum and cerium in the presence of large amounts of heavy rare

earths with p-acetylarsenazo. The rare earths, except lanthanum and cerium, are masked with EDTA and Zn-EDTA. This method has been applied to the analysis of synthetic samples and Longnan mixed rare earth oxides without any previous separation and satisfactory results were obtained.