

文章编号:1673-9981(2013)01-0057-04

# 稀土发火材料中稀土总量的快速测定<sup>\*</sup>

孙红英,李杏英,熊文,赖心,王彩华

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

**摘 要:**采用盐酸、硝酸和高氯酸溶解稀土发火材料样品,过氧化氢消除铁离子影响,草酸沉淀稀土,重量法测定稀土总量.该法的加标回收率为99.30%~100.50%,标准偏差为0.054%,相对标准偏差为0.071%.本方法操作简单、快速,结果准确.

**关键词:**稀土总量;快速测定;稀土发火材料;过氧化氢

**中图分类号:**O655.1

**文献标识码:**A

稀土发火材料主要含铈,并含有镧、钕、镨等轻稀土金属元素以及部分铁和少量的镁、硅、锌、铜、碳等非稀土成分<sup>[1]</sup>.目前,我国已成为世界稀土发火合金的生产大国、消费大国和市场贸易大国<sup>[2]</sup>,快速测定稀土发火材料中的稀土总量很有必要.稀土总量分析通常采用重量法<sup>[3]</sup>,通过氢氧化物沉淀、氟化物沉淀、氨水沉淀和草酸沉淀共四次沉淀,再经过滤分离杂质,分析流程很长,手续繁琐.本文主要研究了用硝酸、盐酸和高氯酸溶解稀土发火材料样品,过氧化氢消除铁离子影响,草酸沉淀稀土,快速测定稀土总量的方法.

## 1 试验部分

### 1.1 试剂和材料

硝酸、高氯酸、过氧化氢(30%)、盐酸均为分析纯,实验用水均为去离子水.

盐酸(1+1);盐酸洗液(100 mL水中含1 mL盐酸);氨水(1+1)、草酸溶液(100 g/L)、草酸洗液(10 g/L)、麝香草酚蓝乙醇溶液(0.1 g 麝香草酚蓝溶于100 mL乙醇).

精密pH试纸(0.5~5.0).

### 1.2 实验方法及步骤

称取0.5 g(精确至0.0001 g)试样置于250 mL烧杯中,依次加入10 mL盐酸、5 mL硝酸、5 mL高氯酸,加热溶解样品,冒烟至近干,冷却后加入10 mL盐酸(1+1),加热溶解盐类,取下,沿壁吹少量热水,用中速滤纸过滤,用热盐酸洗液洗涤杯壁及滤纸至滤液50 mL,加纸浆少许,煮沸,加入7~8 mL过氧化氢(30%),边快速搅拌边加入60 mL煮沸的质量浓度为100 g/L草酸溶液,再加5滴麝香草酚蓝乙醇溶液,用氨水(1+1)中和至浅红色,调节pH约为1.5~1.7(用精密pH试纸检验),静置4 h,然后用慢速定量滤纸过滤,草酸洗液洗涤沉淀6~8次,将沉淀和滤纸移入已恒重的瓷坩埚中灰化,于950 ℃马弗炉中灼烧40 min.将瓷坩埚及烧成物置于干燥器中,冷却至室温,称其质量.

### 1.3 计算公式

按公式(1)计算稀土氧化物总量(REO),按公式(2)计算稀土总量(RE).

$$w(\text{REO}) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$w(\text{RE}) = w(\text{REO}) \times \sum P_i \cdot k_i. \quad (2)$$

式中  $m_2$ —沉淀和坩埚质量, g;  $m_1$ —坩埚质量, g;  $m_0$ —称取试样量, g;  $w(\text{REO})$ —稀土氧化物总

收稿日期:2012-12-28

<sup>\*</sup> 基金项目:广州有色金属研究院科技创新基金资助(2011A006)

作者简介:孙红英(1967-),女,湖南宁乡人,高工,硕士.

量,%; $w(\text{RE})$ —稀土总量,%; $P_i$ —各稀土氧化物在试样中所含相应混合氧化物中所占的质量分数,%; $k_i$ —各稀土单质与氧化物的换算系数<sup>[4]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 杂质分离方法的选择

稀土发火材料中除主要成分稀土金属外,一般还含有铁、镁、锌、硅及碳等非稀土成分,其中碳在混

酸溶样时以二氧化碳形式在高氯酸冒烟过程中挥发;硅在过滤时除去.其它杂质分别采用三种组合分离方法除去:(1)氢氟酸+氨水+草酸<sup>[3]</sup>、(2)氢氟酸+草酸<sup>[3]</sup>、(3)草酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并对含量较高的铁元素及含量较低的镁元素的分离效果进行对比.称取3.0822 g样品,按分析方法溶样、过滤,定容至100 ml容量瓶中,分取6份10 ml溶液,分别采用上述分离方法进行平行试验,用ICP测定其稀土氧化物及其中残留铁、镁含量,结果列于表1.

表1 不同分离方法结果对比  
Table 1 Comparison of analytic results with different methods

编号	分离方法	分取样品重量/g	样品中铁含量/%	样品中镁含量/%	稀土氧化物总量/%	氧化物中铁残留量/%	氧化物中镁残留量/%
1号	(1)氢氟酸+氨水+草酸	0.3082	17.42	2.26	85.34	0.027	0.0053
2号		0.3082	17.42	2.26	85.17	0.029	0.0027
3号	(2)氢氟酸+草酸	0.3082	17.42	2.26	85.13	0.0058	0.0043
4号		0.3082	17.42	2.26	85.27	0.0014	0.0030
5号	(3)草酸+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.3082	17.42	2.26	85.19	0.0055	0.0063
6号		0.3082	17.42	2.26	85.24	0.0060	0.0072

由表1可知,用不同分离方法所测得的稀土氧化物总量基本一致,镁残留量均小于100 μg/g,不影响分析结果,只是铁残留量略有不同.原因是:方法1的流程最长,经三次沉淀分离,有可能引入杂质,使铁残留量高于后两种方法.采用方法2和方法3的铁残留量相差不大,但方法2的氟化分离过程须保温和过滤,且还需用硝酸、高氯酸冒烟分解氟化稀土沉淀,分析时间长,而采用方法3只需一次分离,显示出了其快速、准确的优势.故本次试验采用方法3除铁镁.

2.2 过氧化氢加入量的确定

称取2.5012 g样品,按分析方法溶样、过滤,定容至100 ml容量瓶中,分取4份20 ml溶液,按分析步骤分别加入2.5,5.0,7.5,10.0 ml过氧化氢进行试验,稀土氧化物中铁含量的测定结果列于表2.

表2 过氧化氢不同加入量的铁残留量  
Table 2 Variation of residual iron contents with the addition amount of hydrogen peroxide

过氧化氢加入量/mL	氧化物中残留铁量/%
2.5	0.021
5.0	0.012
7.5	0.0055
10.0	0.0062

因草酸沉淀稀土是在沸液中进行,过氧化氢在酸性介质加热时会快速分解沸腾,生成水和氧气,因此应加入过量的过氧化氢,才可达到有效除铁的目的.由表2可知,加入7.5 ml过氧化氢可达到很好的分离效果.故试验中用草酸沉淀稀土之前先加入7~8 ml过氧化氢以消除铁离子的影响.

2.3 草酸根活度对稀土草酸盐沉淀的影响

进行稀土草酸盐沉淀时,稀土含量不宜太低,溶液体积不宜过大,溶液应保持合适的草酸根活度.决定草酸活度的主要因素是草酸浓度和氢离子活度.考虑到同离子效应,应有较大的草酸根活度,但为了避免生成 $\text{RE}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ , $\text{RE}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ , $\text{RE}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 等稀土络离子而使稀土损失,同时考虑盐效应,又不应有过大的草酸根活度<sup>[5]</sup>,再者稀土发火材料中稀土含量较高.故选择草酸用量60 mL,溶液总体积约120 mL,调节pH值1.5~1.7时,可得到满意的结果.

2.4 介质、温度、搅拌和陈化时间对稀土草酸盐沉淀的影响

稀土草酸盐在硝酸介质中的溶解度比在盐酸介质中稍高,故实验时用盐酸、硝酸溶解和高氯酸冒烟后,再用盐酸溶解盐类,在盐酸介质中进行沉淀.适当提高沉淀温度,保持适当的陈化时间可提高共存

元素的分离效果. 因为升温和陈化,有利于沉淀晶体的长大、减少共存元素的共沉淀,故选择 70~80 ℃ 进行草酸沉淀稀土,在不断搅拌下加入草酸热溶液,沉淀完全后再加热煮沸 1~2 min. 本文采用先加入过量的过氧化氢再加草酸的方法沉淀稀土,试验中注意缓慢加入并充分搅拌,以防局部过浓,导致沉淀聚集成块而包裹杂质,难以洗涤. 陈化时间一般为 4 h,时间过长,会引起钙等杂质元素共沉淀.

2.5 铵盐及其它共存元素对稀土沉淀的影响

铵盐对铈组草酸稀土沉淀影响不大,而对钇组稀土影响很大,因为铵盐可与钇组稀土形成可溶性络合物 $(\text{NH}_4)_3\text{RE}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 而使结果偏低. 因此,在调节酸度时不要引入大量的铵离子. 稀土发火材料主要含有铈、镧、钆、镨等轻稀土金属元素,铵盐及其它共存元素不会影响分析结果.

2.6 灼烧温度和称量条件

水合稀土草酸盐开始脱水的温度为 40~60 ℃,继续加热,会出现中间水合物的形成以及无水物的

分解. 对轻镧系来说,在无水物变成氧化物的过程中,还会产生中间物,最后形成氧化物. 稀土草酸盐经过灼烧可变为稀土氧化物,但不同的稀土草酸盐转为稀土氧化物的温度不同,草酸铈于 360 ℃ 转化为氧化铈,草酸镧转化温度高达 735~800 ℃,为了确保所有稀土草酸盐完全转化为氧化物,选择灼烧温度在 950 ℃ 以上灼烧 40 min. 稀土氧化物能从空气中吸收水分和二氧化碳,其中氧化镧和氧化钆吸收作用特别强,而稀土发火材料中镧和钆的含量较高. 因此,灼烧后的稀土氧化物从马弗炉中取出后立即置于干燥器中,冷却至室温后迅速称量,以免吸收空气中的水和二氧化碳,影响分析结果.

2.7 加标回收试验

称取试样(测得稀土氧化物总量 65.20%)3 份,每份 0.5 g(精确至 0.0001 g),分别置 250 ml 烧杯中进行加标试验,试验结果列于表 3. 由表 3 可知,加标回收率为 99.30%~100.50%,符合分析要求.

表 3 氧化铈加标回收试验结果  
Table 3 Results of recovery test for cerium oxide

序号	称样量/g	样品含稀土氧化物总量/g	加标量/g	测得值/g	回收率/%
1 号	0.5039	0.3285	0.1000	0.4278	99.30
2 号	0.5211	0.3398	0.2500	0.5894	99.84
3 号	0.5001	0.3261	0.5000	0.8286	100.50

2.8 精密度试验

称取 6 份试样,每份 0.5 g(精确至 0.0001 g),按试验步骤测定,稀土氧化物总量的测定结果列于表 4. 由表 4 可知,稀土氧化物总量的平均值为 92.38%,ICP 测定稀土氧化物配分为:  $\text{Ce}_2\text{O}_3$

52.31%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  27.93%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  2.43%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  16.53%, 稀土单质与氧化物的换算系数 Ce 0.8140, La 0.8526, Pr 0.8277, Nd 0.8573,按公式(2)计算稀土总量为 76.29%,标准偏差为 0.054%,相对标准偏差为 0.071%.

表 4 精密度试验结果  
Table 4 Results of the precision

编号	称样量/g	$w(\text{REO})/\%$	$w(\text{REO})$ 平均值/%	$w(\text{RE})/\%$	SD/%	RSD/%
1 号	0.5008	92.40	92.38	76.29	0.054	0.071
2 号	0.5019	92.45				
3 号	0.5129	92.35				
4 号	0.5030	92.40				
5 号	0.5049	92.39				
6 号	0.5163	92.29				

### 3 结 论

采用盐酸、硝酸和高氯酸溶解稀土发火材料样品,过氧化氢消除铁离子影响,草酸沉淀稀土,重量法测定稀土总量.该法的加标回收率为99.30%~100.50%,标准偏差为0.054%,相对标准偏差为0.070%.本方法省去了氟化分离和氨水沉淀分离步骤,操作简单、快速,结果准确.

#### 参考文献:

- [1] 刘光华. 稀土材料与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:159.
- [2] 林河成. 稀土发火合金材料的生产、应用及市场[J]. 稀土, 2009(04):98-101.
- [3] 全国稀土标准化技术委员会. GB/T 18114.1-2010, 稀土精矿化学分析方法 第1部分:稀土氧化物总量的测定重量法[S]. 北京:中国标准出版社, 2011.
- [4] 全国稀土标准化技术委员会. GB/T14635.1-2008, 稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [5] 江祖成, 蔡钹秀, 张华山. 稀土分析化学[M]. 北京:科学出版社, 1981:149.

## The rapid method for determination of total rare earth contents in rare-earth fire materials

SUN Hongying, LI Xingying, XIONG Wen, LAI Xin, WANG Caihua

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

**Abstract:** Based on the dissolution of the rare-earth fire materials by hydrochloric acid and nitric acid and perchloric acid, eliminating effect of iron ion by hydrogen peroxide, and subsequent precipitation by oxalic acid, the total rare earth contents were determined by gravimetric method. The recovery rate was 99.3%—100.5%, with standard deviation of 0.054%, and relative standard deviation of 0.071%. The operation was simple and convenient, and accurate results could be obtained quickly.

**Key words:** total rare earth; rapid determination; rare-metal fire materials; hydrogen peroxide