

文章编号:1673-9981(2017)01-0055-04

草酸盐重量法测定有机溶液中稀土氧化物总量^{*}

徐思婷, 施平

广东省工业分析检测中心, 广东 广州 510650

摘要:采用草酸盐重量法对有机溶液中稀土氧化物总量进行测定, 首先用电炉蒸干、高温灼烧的方式对试样进行前处理以破坏有机物, 再经碱熔分解、氢氟酸、氨水、草酸进行沉淀分离干扰元素, 最后以烧成物形式得到稀土氧化物总量。结果表明, 该方法可以测定稀土氧化物总量为 1% 以下的有机溶液, 相对标准偏差为 0.96%~2.45%, 样品加标回收率为 95.00%~98.24%, 方法的准确度和精密度均能满足检测的要求。

关键词:有机物; 有机溶液; 稀土氧化物; 稀土总量

中图分类号: O655.1

文献标识码: A

稀土有机溶液由氧化稀土、螯合剂、铜、锌、硼、有机酸有机质等制备而成, 稀土有机溶液制备成的稀土微肥可促进植物生长, 不但成本低而且有良好的经济效益^[1], 因而在农林业中得到广泛应用。稀土有机溶液中稀土元素所占的不同比对植物的作用不同, 一定浓度范围的稀土比对植物起促进生长作用, 不恰当的配比则适得其反。因此, 准确地测定有机溶液中的稀土氧化物总量对农林生产及市场产品交易极其重要。

常量稀土氧化物的测定方法有重量法, 如稀土精矿^[2]、铁矿石^[3]、钆钨钆富集物^[4]、稀土金属及其化合物^[5]、稀土合金^[6-7]等均有标准方法用于测定稀土氧化物总量。较低含量的稀土氧化物的测定方法有萃取分离-偶氮胂Ⅲ光度法^[8], 由于该法萃取分离流程长, 且需要用到的有机试剂会对环境造成污染, 对操作人员产生不良影响而慢慢不被应用。

纵观重量法测定稀土氧化物总量, 无论是测定稀土精矿^[2]、钆钨钆富集物^[4]、稀土金属及其化合物^[5]的标准方法, 稀土中氧化物的总量均为 10% 及以上。铁矿石^[3]标准方法测定范围为 0.5%~10%, 其样品分离方式与本文草酸盐重量法有所不同。用重量法测定有机溶液中稀土氧化物总量的文献报道

较少, 因此本文选取两种含量不同的样品进行实验, 以考察本文方法对于测定微量及常量有机溶液样品中稀土氧化物总量的适用性。

1 实验部分

1.1 试样

选取 2 个不同氧化稀土含量的有机溶液作为实验样品, 实验过程侧重于研究样品中的稀土氧化物的含量及干扰元素实验, 试样组成列于表 1。

表 1 有机溶液样品组成成分

Table 1 The composition of the organic solution samples

试样	含量 $w/\%$				
	氧化稀土	氧化铜	氧化锌	硼酸	有机酸和有机质
1	5.66	3	0.6	1.8	≥ 10
2	0.92	3	0.6	1.8	≥ 10

试验所用试剂包括氢氧化钠、过氧化钠、盐酸、氢氟酸、高氯酸、硝酸、过氧化氢、氨水、草酸, 且以上所用试剂均为分析纯。其中氢氧化钠洗液浓度为 20 g/L、盐酸-氢氟酸洗液(2+2+96)、氨水洗液为

收稿日期: 2016-10-10

^{*} 基金项目: 广东省科学院科研平台建设专项资助(2016GDASPT-03, 2016GDASPT-0201); 广东省科技厅项目(粤科规财字[2014]208号)

作者简介: 徐思婷(1986-), 女, 广东梅州人, 本科。

1% (V/V)、草酸洗液为 100 mL 溶液中含 1 g 草酸, 所用水为二级水。

1.2 方法

移取 10.0 mL 稀土有机溶液置于 50 mL 镍坩锅中, 先在电炉上低温蒸干, 再置于马弗炉中, 在 800 °C 下灼烧 0.5 h, 以破坏有机物。然后取出坩锅, 待稍冷却后加入 5 g 过氧化钠和 2 g 氢氧化钠, 搅匀后用酒精喷灯加热熔融至红色透明状态, 继续保持 2 min 后取下冷却。再将坩锅放入 250 mL 烧杯中, 用 100 mL 热水浸取, 洗出坩锅, 加热溶液煮沸数分钟, 待稍冷过滤, 用氢氧化钠洗液洗涤烧杯 5 次, 洗涤沉淀 5 次。

碱熔过滤分离后的沉淀连同滤纸放入原烧杯中, 加盐酸 10 mL, 水 10 mL, 加热溶解。然后将溶液连同沉淀移至 250 mL 塑料烧杯中, 加水至约 100 mL, 于沸水浴中加热, 不断搅拌下慢慢加入 15 mL 氢氟酸, 保温 30 min, 并每隔 10 min 搅拌一次。取出冷却后用慢速滤纸过滤, 用盐酸-氢氟酸洗液各洗涤烧杯和沉淀 5 次。

将氟化分离后的沉淀连同滤纸放入原烧杯中, 加入高氯酸 10 mL, 硝酸 20 mL, 盖上表面皿, 在电炉上低温加热至冒浓厚白烟, 升高温度加热溶液至澄清透明, 取下后用水吹洗杯壁及表面皿, 再次加热至冒白烟后取下冷却。然后加入盐酸 10 mL, 过氧化氢 2 mL, 加水至 100 mL 使盐类溶解, 并赶尽过氧化氢, 此时溶液应呈无色透明状。以氨水中和至氢氧化物沉淀析出完全, 氨水过量 10 mL, 加热近沸, 取下冷却至 40 °C 左右, 用中速定量滤纸过滤, 用氨水洗液洗涤沉淀 5 次。

将氨水沉淀分离后的沉淀连同滤纸放入原烧杯中, 加水至 100 mL, 用玻璃棒捣碎滤纸, 加热至沸, 再加入草酸约 5 g, 继续煮沸 5 min 后取下冷却, 用氨水和精密试纸调节溶液的 pH 值为 1.5~1.7, 静置 4 h 或过夜。然后用慢速定量滤纸过滤, 用草酸洗液洗涤沉淀 5 次, 沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩锅中, 低温灰化后于 850 °C 下灼烧半小时, 坩锅和烧成物质量恒定后称得稀土氧化物质量。

1.3 仪器及计算

实验所用仪器为马弗炉(温度可达 900 °C)、天平(感量为 0.0001 g)、酒精喷灯(温度 > 900 °C)及精密试纸(pH 范围为 0.5~5.5)。

万方数据

稀土氧化物(REO)总量以质量分数表示, $w(\text{REC}) = \frac{m_2 - m_1}{V \cdot \rho} \times 100$ 。其中 m_2 为稀土氧化物总量与瓷坩锅的质量, g; m_1 为瓷坩锅的质量, g; V 为移取有机溶液的体积, mL; ρ 为有机溶液的密度, g/mL。

2 结果与讨论

有机溶液如果直接按照稀土精矿或者稀土金属的国家标准方法碱熔, 则会造成样品与碱熔剂反应剧烈而溅出, 导致样品损失或对实验操作人员造成损伤, 另外有机物包裹样品会导致后续的干扰元素分离不彻底而影响结果, 因而必须对有机溶液样品进行前处理。移取试液于镍坩锅中后在电炉上低温蒸干, 待试样蒸干置于马弗炉中灼烧 0.5 h, 以彻底破坏有机物, 然后再进行干扰元素分离实验。

2.1 干扰元素实验

草酸盐重量法测定稀土氧化物总量的经典之处在于通过碱熔样分离、氟化分离、氨水沉淀分离及草酸沉淀分离考虑并分离了绝大部分的干扰离子。按照 1.2 中的试验步骤进行测定稀土氧化物总量, 再考察分析稀土氧化物中杂质元素的残留量, 观察对试验结果的干扰情况, 测定数据列于表 2。

表 2 干扰元素的影响

Table 2 Effect of the interference elements

试样	氧化物中干扰元素残留量/ μg		
	Mo	Zn	B
1	<0.70	<0.11	<0.12
2	<0.50	<0.10	<0.10

由表 2 可知, 样品中的干扰元素在经过一系列的分离之后, 都得到了很好的去除, 样品中残留的干扰元素之和小于 1 μg , 表明对测定结果无影响。

2.2 加标回收试验

为了考察本方法的准确度, 分别加入 0.1 g 及 0.5 g 稀土氧化物的量。每次取样为 10.0 mL。测试过程与样品分析过程一致, 结果列于表 3。由表 3 可知, 在拟定的试验条件下, 稀土氧化物的回收率在 95.00%~98.24% 之间, 符合分析要求。

表 3 加标回收试验

Table 3 Results of recovery test

试样	加入量/g	测得量/g	回收率/%
1	0.1000	0.0950	95.00
	0.1000	0.0951	95.10
	0.1000	0.0950	95.00
	0.1000	0.0952	95.20
	0.1000	0.0954	95.40
	0.1000	0.0958	95.80
2	0.5000	0.4912	98.24
	0.5000	0.4893	97.86
	0.5000	0.4888	97.76
	0.5000	0.4902	98.04
	0.5000	0.4904	98.08

2.3 精密度试验

为考察草酸盐重量法的精密度和稳定性,根据实际情况分常量和微量两种试样进行试验。移取两种不同含量的试样,每次移取 10.0 mL 试样,按照实验方法独立地进行 10 次测定,实验结果列于表 4。由表 4 可知,本方精密度高,稳定性好。

表 4 精密度试验

Table 4 Accuracy test of the method

试样	稀土氧化物总量 测定值/%	平均值/%	SD	RSD/%
1	5.68, 5.75, 5.58,	5.66	0.054	0.96
	5.64, 5.73, 5.66,			
	5.69, 5.61, 5.59,			
	5.63			
2	0.94, 0.93, 0.91,	0.92	0.022	2.45
	0.94, 0.92, 0.90,			
	0.89, 0.88, 0.90,			
	0.95			

3 结 论

采用电炉蒸干及马弗炉灼烧前处理有机溶液,草酸盐重量法测定有机溶液中的稀土氧化物总量。实验结果表明,该方法对常量有机溶液样品测定的相对标准偏差为 0.96%,微量有机溶液样品测定的标准偏差为 2.45%,方法的准确度及精密度均能满足实际检测工作要求,本方法适用于检测有机溶液中的稀土氧化物总量。

参考文献:

- [1] 陈述哲. 稀土微肥对林木育苗的作用及应用研究[J]. 河南农业, 2015(11):008.
- [2] 国家标准化管理委员会. GB/T18114.1-2010 稀土精矿化学分析方法—稀土氧化物的总量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [3] 国家标准化管理委员会. GB/6730.25-2006 铁矿石稀土总量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [4] 国家标准化管理委员会. GB/T2354.1-2009 钐钨钼富集物化学分析方法—稀土氧化物总量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [5] 国家标准化管理委员会. GB/T14635-2008 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.
- [6] 国家标准化管理委员会. GB/T16477.1-2010 稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法—稀土总量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [7] 国家标准化管理委员会. GB/T26416.1-2010 镨铁合金化学分析方法—稀土总量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [8] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2007.

Determination of total rare earth oxide contents in organic solution with oxalate gravimetric method

XU Siting, SHI Ping

Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510650, China

Abstract: Determination of total rare earth oxides in organic solution was achieved by the oxalate gravimetric method. Firstly the sample was dried in the electric furnace and then burn at a high temperature in order to destroy organic matter. Secondly, it was melt by the alkali and precipitated by the hydrofluoric acid, ammonia and oxalic acid in order to separate from the interference elements. Lastly, the sediments were burn to a constant weight, producing of total rare earth oxides. The results show that this proposed method can be used to determine of less than 1% of the total rare earth oxides in organic solution, with RSD of 0.96%-2.45% and 95.00%-98.24% recovery. The accuracy and precision of the method are able to satisfy with the detection requirements.

Key words: organic matter; the organic solution; rare earth oxides; amount of rare earths