

分光光度法测定稀土合金中钍含量

何祖椿

(四川省工业卫生研究所)

关键词 碱熔法, 稀土合金(硅铁合金), PMBP 萃取剂, 钍。

一、引言

随着我国稀土矿藏的大量开发和它在工业上的广泛应用, 稀土合金中钍含量的简便、快速、准确测定已成为工业卫生和环境保护的一个重要课题。在现有资料中, 对于用碱熔法分析矿石中的钍含量虽然有所介绍^[1-5], 但是, 用于稀土合金样品中钍的测定报道则尚较少。

本文试用碱熔法对稀土合金中钍的测定进行了研究。稀土合金粉样经过氧化钠分解后, 熔块以 6 N 盐酸溶解。用三氯化铁共沉淀的方法, 使之净化, 再用 0.5% PMBP-二甲苯萃取钍, 4 N 盐酸反萃, 最后用钍试剂Ⅲ显色测定。本方法的回收率在 91—96%, 均值为 93.2%, 均方根误差为 ±1.75%; 本方法与酸溶法^[6]比较, 优点是分解样品较快, (可以成批处理样品, 20 分钟即可处理一批。)熔融完全, 操作简便易行。

二、实验方法

1. 主要仪器和试剂

(1) 72 型分光光度计。

(2) 标准硝酸钍溶液的配制 准确称取二级纯 2.5340 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 ml 4 N HCl 中, 得 10 mg Th/ml 储备液。经稀释得 100 μg Th/ml 和 10 μg Th/ml 的标准溶液, 并以草酸盐重量法进行标定。

(3) 0.04% 偶氮胂Ⅲ溶液的配制 称取二级纯 0.40 g 偶氮胂Ⅲ溶于 1 升 0.8% 的草酸溶液中。

(4) 0.5% PMBP-二甲苯溶液的配制 称取 2.50 g 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5(简称 PMBP)溶于 500 ml 二甲苯中, 再以 250 ml 0.1 N HCl 平衡后备用。

2. 实验步骤

(1) 碱熔 称取 200 目的稀土合金矿粉样品 200 mg 于 50 ml 高铝(铁)坩埚中, 加入 2—3 g 过氧化钠, 1 g 氢氧化钠和 2 g 碳酸钠, 用玻璃棒搅匀, 再铺盖一层过氧化钠于表面, 盖好坩埚盖。将坩埚置于已预热的马弗炉内, 于 800°C 下熔融 5—8 min, 使熔融完全, 取出冷却。将坩埚放入冷水浴中“脱壳”后, 放入盛有 80 ml 热水的 200 ml 烧杯中浸溶, 洗出坩埚, 煮沸 5—10 min 使熔块溶开, 放置, 将上清液用滤纸过滤, 用 1.0% 氢氧化钠溶液洗烧杯和沉淀 2—3 次, 用热水洗漏斗中沉淀两次, 待其滤干。

(2) 沉淀的处理 沉淀用 25 ml 6 N HCl 溶解, 用热酸水溶液洗滤纸 2—3 次。再于样品液中加入 5 ml 三氯化铁(10mg/ml), 以 1:1 NH₄OH 调 pH 至 8—9, 加热陈化, 静置沉淀; 过滤, 用热水洗沉淀数次。然后用 5 ml 4 N HCl 溶解沉淀, 收集滤液于 100 ml 容量瓶中, 用热的 0.1 N HCl 洗滤纸 2—3 次, 滤液中加入抗坏血酸直至无色, 再加 5 ml 10% 磺基水杨酸, 用水稀释至 100 ml 后备用。

(3) 萃取 取滤液 25 ml(可根据样品中钍含量而变动)于 50 ml 烧杯中, 用 1:6 NH₄OH 调 pH 至 1—2, 转入 60 ml 分液漏斗中, 用 30 ml 0.5% PMBP-二甲苯分两次萃取, 合并有机相, 弃去水相。

(4) 反萃及比色测定 在有机相中加入 10 ml 0.1 N 盐酸萃洗一次。再用 20 ml 4 N 盐酸分两次反萃, 合并反萃液。移入 25 ml 容量瓶中, 依次加入 0.1 g 抗坏血酸, 1 ml 10% 草酸, 1 ml 10% 酒石酸和 2 ml 0.04% 偶氮胂 III 溶液, 以 4 N 盐酸稀释至刻度, 摇匀。静置一刻钟后, 在 72 型分光光度计上用 2 cm 比色皿, 于 665 nm 处进行比色测定。

(5) 计算公式

$$A_{Th} = \frac{n}{W_0 \cdot C \cdot \frac{V_1}{V_0}}$$

式中, A_{Th} ——试样中钍含量(g/g); n ——从工作曲线上查得的钍含量; W_0 ——分析样品量(g); C ——分析方法回收率(%); V_0 ——储备液总体积(ml); V_1 ——测定时所取反萃取液体积(ml)。

三、结果与讨论

1. 钍溶液工作曲线 如图 1 所示, 此曲线在 0—20 μ g 以内符合比尔定律。

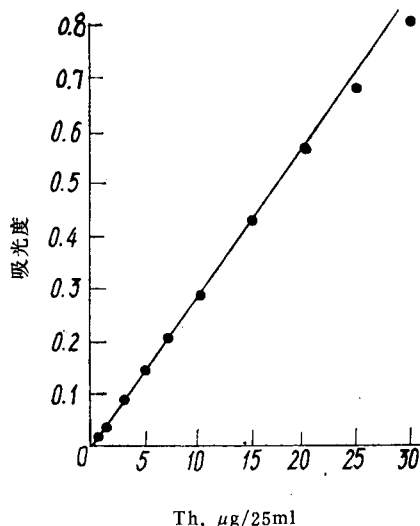


图 1 钍溶液工作曲线

2. 方法回收率 C 的计算和它的测定

(1) C 的计算公式:

$$C = \frac{A - A_0}{A} \times 100\%$$

式中, C ——方法回收率(%); A ——加入标准钍后, 测得钍含量的平均值; A_0 ——未加有标准钍时, 钍含量的平均值。

(2) 几种稀土合金中钍的回收率测定结果列于表 1。

本方法的回收率在 91—96%, 均值为 93.2%, 均方根误差为 $\pm 1.75\%$ 。

3. 几种稀土合金中钍含量的测定 结果列于表 2。

4. 本方法与酸溶法的比较 由于稀土合金中的化学成份复杂, 特别是稀土元素相互间的化学性质很相似, 采用一般的分离提纯方法均感困难。本方法是以二甲苯作稀释剂, PMBP 作萃取剂, 萃取效率在 95% 以上^[7]。在大量稀土元素存在下, 用碱熔分解, 沉淀净化, 萃取分

表 1 几种稀土合金样品的方法回收率

编 号	项 目	样 品 名 称	分析样品重量, g	加入钍量, μg	测得钍量, μg	钍的回收率, %
1		稀土硅铁合金 1	0.200	10.0	9.3	93
2		稀土硅铁合金 2	0.200	10.0	9.2	92
3		稀土硅钙合金 1	0.200	10.0	9.5	95
4		稀土硅钙合金 2	0.200	10.0	9.2	92
5		重稀土硅铁合金	0.200	10.0	9.1	91
6		稀土硅镁合金	0.200	10.0	9.6	96

表 2 几种稀土合金中的钍含量

编 号	项 目	样 品 名 称 (代号)	分析样品重量, g	吸 光 度	从工作曲线上 查得的钍量, μg	钍 含 量, $\times 10^{-4}\text{g/g}$
1	a	稀土硅铁合金 1	0.200	0.680	22.0	4.79 ± 0.01
	b	R Si 76-94	0.200	0.680	22.0	
2*	a	稀土硅铁合金 2	0.200	0.525	19.1	9.64 ± 0.03
	b	R Si 78-5	0.200	0.525	18.1	
3	a	稀土硅钙合金 1	0.200	0.390	12.5	2.72 ± 0.07
	b	R Si Ca 10-12	0.200	0.390	12.5	
4	a	稀土硅钙合金 2	0.200	0.305	9.8	2.11 ± 0.06
	b	R Si Ca 12-18	0.200	0.300	9.7	
5	a	重稀土硅铁合金	0.200	0.350	11.2	2.46 ± 0.23
	b	R Si 77-5	0.200	0.350	11.2	
6	a	稀土硅镁合金	0.200	0.260	8.3	1.75 ± 0.31
	b	R Mg 6-8	0.200	0.260	8.3	

* 为 2 号样品取 10 ml 反萃取液的比色结果。

离等手段达到净化目的。在掩蔽剂存在下进行比色测定。本方法与酸溶法比较,优点是分解样品快,可以成批处理矿样,20 分钟内可以处理一批样品,熔融完全,操作简便易行。

参 考 文 献

- [1] 孙亦梁等,原子能,12,1038(1965)。
- [2] 刘万昌等,全国岩矿分析经验交流会文集,科学出版社,(1976)p.225。
- [3] 柴之芳等,原子能,4,254(1966)。
- [4] 杨振周,原子能科学技术,5,344(1962)。
- [5] B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1688(1959)。
- [6] 全国食品放射性分析会协作组,卫生部食品卫生检验方法,技术标准出版社,30 页,1978 年。
- [7] 武汉钢铁研究所,武汉钢铁原料工业分析,325 页。

(编辑部收到日期:1981年4月16日)