

大米、小麦中氧化稀土总量的测定
三溴偶氮胂分光光度法

UDC 633.1:543.42

GB 7630—87

The tribromoarsenazo photometric method for the
determination of rare earth oxide
content in rice and wheat

1 适应范围

本标准适用于大米、小麦中氧化稀土总量的测定。测定范围在0.05ppm 以上。

2 方法原理

试样经灰化后，用PMBP——异戊醇+环己烷萃取分离钙、铁等干扰元素，然后在pH3.1的氯乙酸缓冲液介质中，稀土与三溴偶氮胂生成蓝紫色络合物，于分光光度计波长为635 nm处测量其吸光度。

3 仪器

3.1 分光光度计。

3.2 酸度计。

3.3 石英皿 ϕ 50~100 mm。

3.4 天平1/10 000 g。

4 试剂及其配制

除注明者外，试剂均为分析纯，水为去离子水或蒸馏水。

4.1 硝酸 (GB 626—78)

4.2 盐酸 (GB 622—77)

4.2.1 盐酸 (6 M)

4.2.2 盐酸 (1.2 M)

4.2.3 盐酸 (0.1 M)

4.3 过氧化氢 (30%)

4.4 磺基水杨酸溶液：60% (W/V)。

4.5 抗坏血酸

4.5.1 抗坏血酸溶液：2% (W/V)。

4.6 硫氰酸铵溶液：60% (W/V)。

4.7 二甲基黄指示剂：0.1%乙醇溶液 (W/V)。

4.8 氨水

4.8.1 氨水 (7 M)

4.8.2 氨水 (1 M)

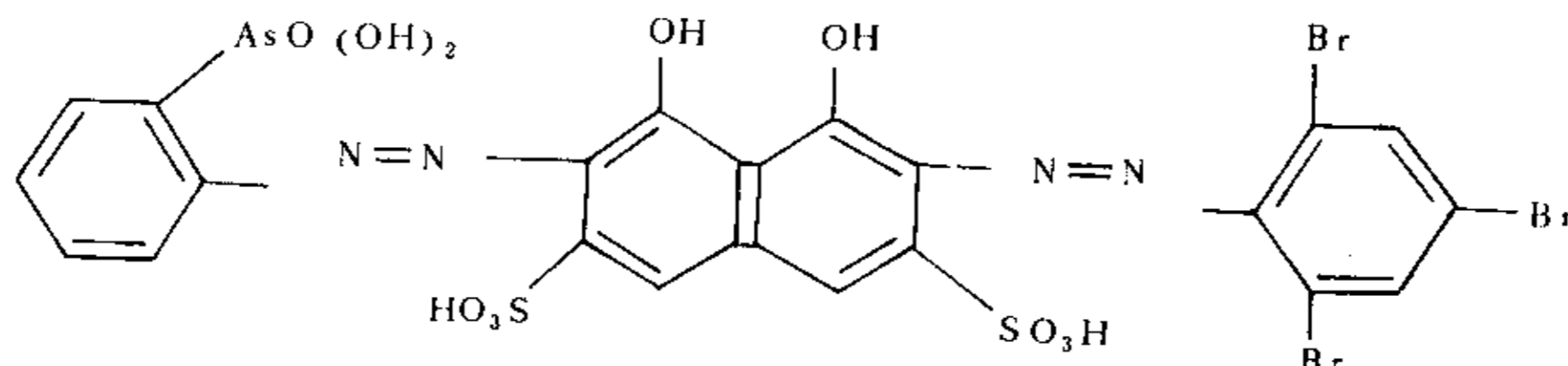
4.9 高氯酸 (GB 623—77)

4.10 冰乙酸 (GB 676—78)

4.11 甲基橙指示剂: 0.1% (W/V)。

4.12 三溴偶氮胂溶液: 0.02% (W/V)。

结构式为:



4.13 pH4.3 缓冲溶液: 在1000mL容量瓶中, 加入28.5mL冰乙酸 [4.10], 10mL氨水 [4.8], 800mL水, 在酸度计上调pH为4.3, 用水稀释至刻度, 摇匀。

4.14 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰-吡唑酮^[5] (PMBP)

4.15 环己烷

4.16 异戊醇 (HG 3—996—76)

4.17 萃取液: 3gPMBP溶解于800mL环己烷 [4.15] 中再加200mL异戊醇 [4.16] 摇匀。

4.18 洗涤液: 5mL磺基水杨酸 [4.4] 加50mL硫氰酸铵 [4.6], 60mL缓冲液 [4.13], 稀至300mL。

4.19 pH3.1缓冲液: 1M氯乙酸和1M氨水, 1+1混合, 在酸度计上调pH为3.1。

5 稀土标准溶液

5.1 包头混合稀土标准贮备液: 称取0.2000g包头混合稀土氧化物(提纯方法见附录A)置于200mL烧杯中, 加20mL盐酸 [4.2.1], 缓慢加热并逐次滴加总体积为1~2mL的过氧化氢 [4.3], 待溶液清亮后蒸发至2~3mL。加10mL盐酸 [4.2], 移入200mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此贮备液1mL含1mg氧化稀土。

5.2 包头混合稀土标准工作液: 移取贮备液10mL于200mL容量瓶中, 加4mL盐酸 (4.2), 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液1mL含50 μ g氧化稀土。用时移取上述溶液2mL于100mL容量瓶中用水稀释至刻度, 摇匀。此工作液1mL含1 μ g氧化稀土(可使用一周)。

6 测定准备

6.1 试样需全部通过60目筛。

6.2 试样需预先在50~60 $^{\circ}$ C烘6h, 置于干燥器中冷至室温, 充分混匀, 装入磨口瓶中备用。

6.3 石英皿先用盐酸 [4.2.1] 煮沸10~20min, 然后用水洗净。

7 测定步骤

7.1 测定数量: 分析时应称取3份试样进行测定, 取其平均值。

7.2 试样量: 称取5g或10g试样(精确至1mg)。

7.3 空白试验: 随同试样做空白试验。

7.4 测定:

7.4.1 灰化

将试样置于石英皿中, 在通风柜内置于1~2kW电炉上预灰化, 温度由低到高, 用调压器控制, 1h之内升至100 $^{\circ}$ C左右, 2h之内升至250 $^{\circ}$ C左右。避免燃烧, 防止喷出, 继续加热至不冒烟。然后放

入高温炉中，慢慢升温至500~600℃，并保持6~8h。取出稍冷。加5 mL硝酸〔4.1〕，在电炉上加热蒸干后再放入高温炉灼烧至残渣为灰白色，如未呈灰白色可再用硝酸〔4.1〕处理一次。取出稍冷，加2 mL盐酸〔4.2.1〕和数滴过氧化氢〔4.3〕至溶液清亮，煮沸稍冷。移入60 mL分液漏斗中。

7.4.2 萃取

于60 mL分液漏斗中，加2 mL磺基水杨酸〔4.4〕，再加抗坏血酸〔4.5〕至溶液呈微红色或无色，加5 mL硫氢酸铵〔4.6〕，1滴二甲基磺指示剂〔4.7〕，用氨水〔4.8.1〕〔4.8.2〕调溶液呈橙色，加5 mL pH4.3的缓冲溶液〔4.13〕，20 mL萃取液〔4.17〕振荡2 min，分层后弃去水相，用10 mL洗涤液〔4.18〕洗涤一次，弃去水相。在有机相中加10 mL盐酸〔4.2.3〕振荡反萃取2 min，分层后将水相放入100 mL烧杯中，再加5 mL盐酸〔4.2.3〕振荡1 min，合并两次反萃液。

7.4.3 显色

在反萃液中加入2 mL高氯酸〔4.9〕，在通风柜内置于电炉上加热冒烟，蒸至近干，沿杯壁滴加20滴盐酸〔4.2.1〕，用水吹洗杯壁，加热溶解。移入25 mL容量瓶（或比色管）中。加2 mL抗坏血酸溶液〔4.5.1〕，1滴甲基橙指示剂〔4.11〕，用氨水〔4.8.1〕〔4.8.2〕调至溶液呈橙色，加3 mL pH3.1的缓冲液〔4.19〕，摇匀。

7.4.4 测量

用5 cm比色皿，在波长为635 nm处，以随同试样的空白〔7.3〕为参比，测量试样的吸光度，然后从工作曲线上查出相应的氧化稀土量。

7.5 工作曲线绘制

移取0.00（试剂空白），0.20，0.30，0.50，1.00，2.00，3.00 mL稀土标准工作液〔5.2〕，分别置于一组预先盛有10 mL水的60 mL分液漏斗中按上述步骤进行萃取、显色、测量吸光度。以氧化稀土量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

8 测定结果计算

按下式计算稀土总量，以氧化物百分含量表示。

$$\sum RExOy \text{ (ppm)} = \frac{m_1}{m_0}$$

式中： m_1 ——自工作曲线上查得的稀土量， μg ；

m_0 ——试样量，g。

测定结果表示到小数点后二位，取其平均值。

9 允许偏差

测定结果的偏差值应不大于表所列的允许范围。

氧化稀土含量	允许偏差
0.05~0.2	0.02
>0.2~0.5	0.04

ppm

附 录 A
包头混合稀土氧化物的纯制
(补充件)

A.1 方法一

A.1.1 称取由内蒙产的包头稀土精矿 [$\sum RE_xO_y(\%) \approx 50\%$] 0.5 g 于盛有3 g 氢氧化钠的镍坩埚中, 加3 g 过氧化钠, 置于电炉上烘去水分, 于700~750 °C 高温炉内熔融10 min (其间摇动一次) 取出冷却。

A.1.2 将坩埚置于400 mL 烧杯中, 加10 mL 三乙醇胺、120 mL 近沸水浸出。将坩埚用水洗净后取出, 煮沸1~2 min, 待沉降后用快速定性滤纸过滤, 弃去滤液, 沉淀用热水洗4~5次。用30 mL 热的6 M 盐酸分数次将沉淀从漏斗上溶解并接收于原烧杯中, 滤液中加100 mL 水, 加热至近沸。缓慢加入30 mL 7 M 氨水, 煮沸1~2 min, 放置冷却。

A.1.3 用快速定性滤纸过滤, 弃去滤液, 沉淀用热水洗4~5次。用20 mL 热的6 M 盐酸分数次将沉淀从漏斗上溶解并接于原烧杯中。滤液中加100 mL 热水。逐滴加6 M 氨水并调节pH~2。加热煮沸, 加100 mL 近沸的5% 草酸溶液, 煮沸1 min, 冷却至室温。

A.1.4 用中速定量滤纸过滤, 弃去滤液。沉淀用1% 草酸溶液洗3~4次。将沉淀连同滤纸放入瓷坩埚中, 在电炉上灰化后放入800 °C 高温炉中灼烧1 h 即得纯包头混合稀土氧化物。

A.2 方法二

称取由包头稀土矿提取制得的氯化稀土1 g 于400 mL 烧杯中, 加30 mL 6 M 盐酸、100 mL 水, 加热至沸。缓慢加入30 mL 7 M 氨水, 煮沸1~2 min, 放置冷却。以下按方法一的A.1.3、A.1.4 操作。

包头混合稀土氧化物的各单一稀土相对含量(%) 如下: $La_2O_3 \approx 27$; $CeO_2 \approx 50$; $Pr_6O_{11} \approx 5$; $Nd_2O_3 \approx 17$; $Sm_2O_3 \approx 0.3$; 其他小于0.1。其 $\sum RE_xO_y(\%)$ 应大于99.9%。

附加说明:

本标准由中华人民共和国农牧渔业部提出。

本标准由北京有色金属研究总院负责起草, 由包头稀土研究院、湖南省分析测试研究所、北京有色金属与稀土应用研究所参加起草。

本标准主要起草人李万选、李清娟。