中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

UDC 631.423
:543
GB 6260—86

土壤中氧化稀土总量的测定
对马尿酸偶氮氯磷分光光度法

Determination of rare earth oxide content in soil
—Chlorophosphonazo-p-hippuric acid
photometric method

1 适用范围

本标准适用于一般土壤中氧化稀土总量的测定，测定范围：0.01～0.05%。

本标准不适用于 $ThO_2/\Sigma RE_xO_y$*＞10%的试样的分析。

2 方法原理

试样以氢氧化钠、过氧化钠熔融，用三乙醇胺浸取以分离铁、钛、锰、硅、磷等。沉淀用盐酸溶解后再经氨水沉淀稀土以分离钙、镍等，最后在 0.2～0.24 M 盐酸介质中稀土与对马尿酸偶氮氯膦生成蓝绿色络合物，用分光光度计于波长 675 nm**处测量其吸光度。

3 试剂

除注明者外均为分析纯，不炎去离子水或蒸馏水。

3.1 氢氧化钠。

3.2 过氧化钠。

3.3 氢氧化钠溶液：2%（*W/V*）。

3.4 三乙醇胺。

3.5 氯化镁溶液：5%（*W/V*）。

3.6 盐酸：12 M。

3.7 盐酸：6 M。

3.8 盐酸：1.2 M。

3.9 氨水：14 M.。

3.10 氨水：0.28 M。

3.11 草酸溶液：5%（*W/V*）。

---

* ΣRE_xO_y 为氧化稀土总量。

**由于试样所含稀土的配分（各单一稀土的相对比例）的未知的，因此按下法确定测定波长：分别取包头和龙南混合稀土标准 10 μg，按工作曲线绘制（7.3.5）方法进行显色，测定两者在 660～680 nm 范围内不同波长下的吸光度，选择两者吸光度最相近的波长为测定波长。

国家标准局 1986-04-19 发布　　1986-12-01 实施

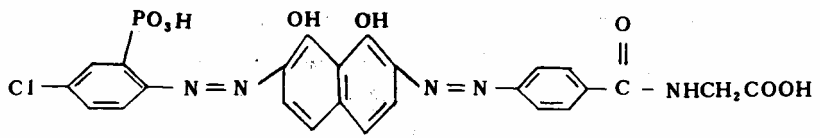
www.nmdzkj.com

3.12 氟化铵溶液：2%（*W/V*）。

3.13 过氧化氢：30%。

3.14 对马尿酸偶氮氯膦溶液：武汉大学产，0.03%（*W/V*）

结构式：



4 标准溶液

4.1 包头混合稀土标准贮备液：称取 0.2000 g 包头混合稀土氧化物（提纯方法见附录 A）置于 200 ml 烧杯中，加 20 ml 盐酸（3.7），缓慢加热并逐次滴加总体积为 1～2 ml 的过氧化氢（3.13），待溶液清亮后蒸发至 2～3 ml。加 10 ml 盐酸（3.6），移入 200 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此贮备液 1 ml 含 1 mg 氧化稀土。

4.2 包头混合稀土标准工作液：移取贮备液 10 ml 于 200 ml 容量瓶中，加 4 ml 溶液（3.6），用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1 ml 含 50 μ g 氧化稀土。用时移取上述溶液 10 ml 于 250 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此工作液 1 ml 含 2 μ g 氧化稀土（可使用一周）。

4.3 龙南混合稀土标准贮备液：称取 0.2000 g 龙南混合稀土氧化物（提纯方法见附录 A），置于 200 ml 烧杯中，加 20 ml 盐酸（3.7），缓慢加热直至溶液清亮，蒸发至体积为 2～3 ml，加 10 ml 盐酸（3.6），移入 200 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此贮备液 1 ml 含 1 mg 氧化稀土。

4.4 龙南混合稀土标准工作液：移取贮备液 10 ml 于 200 ml 容量瓶中，加 4 ml 盐酸（3.6），用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1 ml 含 50 μ g 氧化稀土，用时移取上述溶液 10 ml 于 250 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此工作液 1 ml 含 2 μ g 氧化稀土（可使用一周）。

5 仪器

5.1 分光光度计。

5.2 天平（感量 0.1 mg）。

5.3 镍坩埚或高铝坩锅（30 ml）。

6 试样

6.1 试样需全部通过筛孔为 0.097 mm 筛（160 目）。

6.2 试样需预先在 105～110℃烘 2 h，置于干燥器中冷至室温。

7 分析步骤

7.1 称取 0.5 g（准确至 0.0001 g）试样三份进行测定。

7.2 随同试样做空白试验。

7.3 测定

7.3.1 将试样（7.1）置于盛有 3 g 氢氧化钠（3.1）的坩埚（5.3）中，加 2 g 过氧化钠（3.2），盖上坩

*如果坩埚内壁呈黄色，需加 10 ml 盐酸（3.8）洗坩埚内避并将酸洗液并于烧杯中。

埚盖并稍留缝隙，置于电炉上驱除水分。称入 680～720℃高温炉内熔融 10 min，其间摇动一次，取出，冷却。

7.3.2 用滤纸擦净坩埚外壁，置于 400 ml 烧杯中，加 5 ml 三乙醇胺（3.4），盖上表皿，从杯嘴加入 100 ml 近沸水浸取。取下表皿，将坩埚用水洗净后取出*，缓慢加入 2 ml 氯化镁溶液（3.5）。盖上表皿，加热煮沸 1～2 min，取下静置。待沉淀物沉降后，用中速定性滤纸过滤，弃去滤液，沉淀用热氢氧化钠溶液（3.3）洗 4～5 次。

7.3.3 将沉淀连同滤纸（7.3.2）放回原烧杯中，加 30 mL 盐酸（3.7），盖上表皿，低温加热至滤纸完全破碎，煮沸 1～2 min。加热水至体积为 150 ml，缓慢加入 20 mL 氨水（3.9），煮沸 1～2 min，冷至室温，用中速定性滤纸过滤，弃去滤液。用氨水（3.10）洗烧杯及沉淀 3～4 次，用 20 ml80℃左右的盐酸（3.7）分四次溶解滤纸上的沉淀，滤液接于原烧杯中。用 80℃左右的热水洗滤纸 4～5 次。待滤液冷却至室温后转移到 100 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7.3.4 移取 5.00 ml 试液（7.3.3）于 25 ml 比色管中，依次加 10 ml 水、1 ml 氟化铵溶液（3.12）、1 ml 草酸溶液（3.11）、4 mL 对马尿酸偶氮氯膦溶液（3.14）用水稀释至刻度，摇匀，放置 20 min 后在 1 h 内用 3 cm 比色皿，以随同试样的空白（7.2）为参比，于分光光度计波长 675 nm 处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的氧化稀土总量。

7.3.5 工作曲线绘制

移取 0.00（试剂空白）、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00 ml 包头混合稀土标准工作液（4.2）或龙南混合稀土工作液（4.4）分别置于一组 25 mL 比色管中，依次各加 5 ml 盐酸（3.8）、5 ml 水、1 ml 氟化铵溶液（3.12）、1 ml 草酸溶液（3.11）、4 ml 对马尿酸偶氮氯磷溶液（3.14），用水稀释至刻度，摇匀，放置 20 min。在 1 h 内用 3 cm 比色皿，以试剂空白作参比，于分光光度计 675 nm 处测量其吸光度。以氧化稀土总量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

8 分析结果计算

按下式计算氧化稀土总量的百分含量：

$$\Sigma RE_xO_y（\%）\ \frac{m_1 \bullet V_0}{m_0 \bullet V_1} \times 100$$

式中：m_1——自工作曲线上查得的氧化稀土总量，g；

V_0——试液总体积，ml；

V_1——移取试液体积，ml；

m_0——试样量，g。

分析结果表示到小数点后三位，取其平均值。

9 允许偏差

分析结果的偏差值应不大于下表所列的允许范围。

氧化稀土含量，%	允许偏差，%
0.010～0.020	0.002
＞0.020～0.050	0.003

附　录　A
（补充件）

A.1　包头混合稀土氧化物的纯制

A.1.1　方法一

A.1.1.1　称取由内蒙产的包头稀土精矿（ΣRE_xO_y%≈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℃高温炉内熔融 10 min（其间摇动一次）取出冷却。

A.1.1.2　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，待沉淀物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 的 7 M 氨水，煮沸 1～2 min，放置冷却。

A.1.1.3　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 至 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.1.1.4　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℃高温炉中灼烧 1 h 即得纯包头混合稀土氧化物。

A.1.2　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 A.1.1.3、A.1.1.4 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≈27；CeO_2≈0.5；Pr_6O_{11}≈5；Nd_2O_3≈17；Sm_2O_3≈0.3；其他小于 0.1。其氧化稀土总量的百分含量ΣRE_xO_y（%）应大于 99.9%。

A.2　龙南混合稀土氧化物的纯制

称取由江西龙南稀土矿制取的混合稀土氧化物 1 g 于 400 ml 烧杯中，加 30 ml 6 M 盐酸，加热使沉淀完全溶清。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。以下按 A.1.1.3、A.1.1.4 操作。

龙南混合稀土氧化物的各单一稀土相对含量（%）如下：La_2O_3≈3；CeO_2≈0.5；Pr_6O_{11}≈1；Nd_2O_3≈6；Sm_2O_3≈4；Eu_2O_3≈＜0.1；Gd_2O_3≈7；Tb_4O_7≈1；Dy_2O_3≈7；Ho_2O_3≈1.5；Er_2O_3≈4；Tm_2O_3≈1；Yb_2O_3≈5；Lu_2O_3≈1；Y_2O_3≈58。其氧化稀土总量的百分含量ΣRE_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。

本标准由北京有色金属研究总院、北京有色金属与稀土应用研究所、河北师范学院起草。

本标准主要起草人刘文华、白继昌、丁儒乾。

本标准参加单位：湖南分析测试研究所、包头稀土研究院、中国科技大学。

www.hmdzi.com