

1.3

矿 石 中 稀有和稀散元素的 化学分析

冶金工业部地质研究所 編著

冶金工业出版社

矿石中稀有和稀散元素的化学分析

冶金工业部地质研究所 編著

冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲45号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 新华书店发行

*

1960 年 1 月 第一版

1960 年 1 月北京第一次印刷

印数 4,520 册

开本 $850 \times 1168 \cdot 1/32$ • 176,000 字 • 印张 $7 \frac{2}{32}$ • 插页 4 •

*

统一书号 15062 • 1982 定价 0.94 元

內 容 簡 介

稀有和稀散元素，由于它們的特殊性能，在许多工业部門中：如无线电工业、原子能工业、半导体和国防工业上的用途已愈来愈大，因此，矿石中稀有和稀散元素的分析方法也日益迫切需要解决，为了这个目的，本书除综合了冶金地质研究所曾作过工作的化学分析法和火焰光度法外，也介绍了一些我所曾应用过或虽未应用但一般公认为较满意的化学分析方法。

此外，为了使广大讀者对稀有和稀散元素的分析方法有较概括和较全面的了解，本书不仅介绍了某些具体的分析方法，同时也对分析方法作了綜合地概述，並較詳尽地引入了必要的文献和参考資料。

由于紙上色层法，对一些化学性质极为相似的元素的分离簡便有效，而溶剂萃取法也日益广泛地应用于分析化学中，因此，本书也扼要地介绍了这方面的基本理論知識。

本书适合于广大化学分析工作者閱讀。

目 录

I 緒論	9
II 鋰	24
一、概述	24
二、分离	25
三、測定方法	26
1. Li_2SO_4 重量法	26
2. LiKFeIO_4 容量法	28
3. 火焰光度法	31
III 鉀和銣	35
一、概述	35
二、分离	36
1. 鉀、銣与其它元素的分离	36
2. 鉀、銣与鋰、鈉的分离	37
3. 鉀、銣与鈣的分离	37
4. 鉀与銣的分离	37
三、測定方法	39
1. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 重量法	39
2. 紙色层分离比色法	40
3. 火焰分光光度法	45
IV 鈉	49
一、概述	49
二、測定方法	52
1. 重量法	52

(1) 磷酸盐法.....	52
(2) 氟铍酸钼法.....	54
(3) 半微量快速法.....	57
2. 容量法 (砷酸盐碘量法)	59
3. 糠黄素荧光法.....	60
4. 铍试剂 I 比色法.....	63
V 钨.....	68
一、概述.....	68
二、分离.....	69
三、测定方法 (茜素磺酸钨比色法)	71
VI 稀土元素.....	76
一、概述.....	76
二、分离.....	78
三、测定方法 (稀土氧化物含量)	79
1. 草酸盐重量法.....	79
2. EDTA 络合滴定法.....	81
3. 偶氮胂试剂比色法.....	82
VII 铈.....	86
一、概述.....	86
二、分离.....	89
三、测定方法.....	90
1. 过氧化铅-亚铁容量法	90
2. 亚铁-邻位菲罗林比色法	92
VIII 镨.....	95
一、概述.....	95

二、分离	96
三、测定方法 (蔷薇红 B 比色法)	97
IX 铜	101
一、概述	101
二、分离	102
三、测定方法 (8-羟基喹啉比色法)	104
X 铈	108
一、概述	108
二、分离	109
三、测定方法	111
1. 甲基紫比色法	111
2. 碘酸钾容量法	114
XI 锆和铪	117
一、概述	117
二、分离	122
1. 锆 (铪) 与一般元素的分离	122
2. 锆与铪的分离	124
三、测定方法	128
1. 锆 (铪) 的测定	128
(1) 苯-〔2〕-羟基乙酸 (苦杏仁酸) 重量法	128
(2) EDTA 容量法	129
(3) 茜素磺酸钠比色法	131
2. 锆和铪的测定 (纸上色层分离比色法)	133
XII 钪	140
一、概述	140

二、分离	144
1. 钍与一般元素的分离	144
2. 钍与稀土元素的分离	148
3. 微量钍的分离	152
4. 钍的色层法分离	154
三、测定方法	155
1. 苯甲酸重量法	155
2. EDTA容量法	157
3. 比色法	159
1) 汞-碘酸鉀分离钍试剂比色法	159
2) 钍试剂快速法	161
Ⅲ 铀	167
一、概述	167
二、分离	169
三、测定方法 (苯芴酮比色法)	170
Ⅳ 铈和钼	175
一、概述	175
二、分离	177
1. 铈、钼与其它元素的分离	177
2. 铈与钼的分离	180
三、测定方法	181
1. 重量法	181
2. 比色法	184
1) 焦性没食子酸法	184
2) 微量铈的快速比色法	186
3) 微量钼的快速比色法	188
3. 野外快速法 (纸色层法)	189

4. 銻的測定	192
XV 硒和碲	196
一、概述	196
二、分離	197
1. 硒、碲与其它元素的分离	198
2 碲与碲的分离	199
三、測定方法	200
1. 重量法	200
2. 比色法	201
3. 硫化矿中硒和碲的測定	203
4. 烟道灰中硒和碲的測定	204
XVI 鉍	207
一、概述	207
二、分離	210
三、測定方法	212
1. 連二亚硫酸鉍容量法	212
2. 鉍試剂比色法	214
XVII 鉍	218
一、概述	218
二、分離	219
三、測定方法 (硫氰化物比色法)	222
附录元素周期表	

I 緒 論

稀有元素這一名詞的涵意，除了說明這種元素在地殼中存在量比較稀少之外，還說明它們是提煉比較困難、發現較晚、很少被人們研究的一些元素。例如，鐳在地殼中含量極少，只占地殼總重量的五十億分之一，因此這類元素當然應屬稀有元素；但是事實上，還有一些元素，如鋰、鈷、鈾、銻等，它們在地殼中的存在量並不太少，甚至比一些普通元素如砷、錫、溴等的存在量還要多許多倍，然而它們也被稱為稀有元素。這是因為我們對它們知道的還很少，研究的也不夠。這些元素僅在不久之前才開始被人們使用，在目前，不論是它們的產量以及應用規模都是很小的。因此，稀有元素這一概念，是歷史上形成的概念，它帶有相當程度的相對性。顯然，隨着人們對元素的不斷研究，新的產源和新的提煉方法的發現，以及這些元素的應用範圍的不斷擴大，目前一些尚被認為是“稀有”的元素，今後將逐漸成為普通元素。最後，只剩下一些存在量確實少且不易制得的元素，仍被稱為稀有元素。

此外，還有一些元素，如鎳、鈷、銻等，它們在地殼中的存在量也並不算太少，只是它們沒有富集的礦床，而是在地殼的某些區域到處分散存在。這一類元素被統稱為稀散元素，也是屬於稀有元素總類中的一個分類。

稀有元素的種類，若按上述的普通劃分辦法來統計的話，那是相當的多的，它要比平常被稱為“普通”的元素還要多，約占現在所知的元素總數的三分之二。稀有元素礦物的種類也非常多，現在已知的約有五、六百種，且其新種還在不斷發現。因此，稀有元素礦物的分析，也是分析化學這一專業的一個重要任務。隨着地質勘探工作及采掘工作的不斷迅速發展，稀有元素的分析（包括化學分析、光譜分析、極譜分析及其他物理分析等手段）

也正在不断改进。

近年来，在稀有元素的定性，半定量以及定量方面，湧現了許多新的分析手段和分析方法。这許多新的手段和方法，無論在准确、快速、灵敏和节约方面，都有其优点；对于成份变化复杂、性質不同的矿石的分析工作，也在不同程度上有所改进，使得我們有可能采用某一手段来分析某一种类型的矿石，以收到更为精确、更为滿意的分析效果。

直到不久以前，稀有元素矿石及矿物的分析，多半都沿用經典的分析方法。这些經典的方法，由于灵敏度不够高，并需分离大量的杂质元素，因此在分析含量一般都是相当低的稀有元素矿物的时候，往往需要处理大量的矿样，经过繁杂的沉淀分离手段，然后再用重量法或容量法（也有时用比色法）测定欲检元素。这样的一系列的操作手續，不但繁杂需要時間长，而且易于产生誤差，不易获得准确的測定結果。

在稀有元素化学分析方法的研究改进方面，近年来多致力于研究如何提高方法的灵敏度，并縮減繁杂的分离程序或采用新的分离方法，以符合准确、快速、灵敏和节约这几个原則。

在提高灵敏度方面，最近的研究多致力于选择一种对某一元素或仅少数元素有特效反应的試剂，做为显色剂或沉淀剂，以提高检出的灵敏度，同时并可省略一些分离手續，但是这种选择性較高的特效試剂；目前用于分析上的，为数尚不太多。应用較广的，則是一些选择性較差，但灵敏度較高的試剂，如苯芴酮、鈷試剂、桑色素等。这类試剂大都为有机試剂。可以断言，今后将会有更多的高灵敏度或高选择性的試剂，应用稀有元素的分析中。

近年来，在欲检元素与干扰元素的分离方面，也有了一系列的新的分离手段，其中有一些手段大大縮短了分离所需的時間。在这里特別值得指出的是，溶剂萃取法、色层分离法以及有机共沉淀法等。采用这些新的分离方法，不但可以簡化分离的手續、縮短分离所需時間及減小可能引起的分析誤差，并且还解决了一

些以前認為是難以分離的元素的分離問題。例如，測定銻的時候，過去一般都是採用蒸餾法將 GeCl_4 蒸餾出，以便與其他干擾元素分離；而現在的方法，則可以用有機溶劑將 GeCl_4 自水溶液中萃出，與干擾元素分離，有機相中之銻，可直接加入顯色劑，進行比色。又例如，銻與鉛的化學性質非常相似，因此用一般的分析手段，是難以將他們分開的，而現在我們卻能用色層分離法，使用離子交換樹脂或色層紙，將銻、鉛分開。又例如，測定稀土元素時，為了使稀土能夠較完全的沉淀下來，可以加入甲基紫有機試劑，做為共沉淀劑，使稀土沉淀更好的凝聚。

以上所說的一些新的分析手段中，尤以溶劑萃取法及色層分離法，正日益廣泛地用於分析化學中。為了使讀者對於這二種新的手段能夠進一步了解，並且結合本書所敘述的一些有關這一方面的方法的運用，對溶劑萃取法和紙上色層分離法的一些理論分別加以介紹。

一、溶劑萃取法

萃取法近來被日益廣泛用於元素的分離，成為元素分離的重要手段之一。這是由於它不僅簡便，快速，而且對“痕量分析”而言，也較固態沉淀更為有效，因為它沒有像固態沉淀的相關界面大的現象，故能將痕量元素與大量其他元素分離。

萃取法的基本原理是利用某一物質在幾個液相間的不同分配的性質。假如此溶質在不同液相中的分子量不變，且溫度不變時，則其分配關係為一常數，假如其液相為二相，可用下式表示：

$$K = \frac{C_2}{C_1}$$

上式表明，分配係數（ K ）為在平衡系統中液相 2 的物質濃度（ C_2 ）和液相 1 的物質濃度之比。

分析化學中萃取法的應用，多為自水溶液中，用不與水相混

的有机溶剂将某物质萃出，其一次萃出的量，与其分配系数(K)有关，可用下式表示：

$$K = \frac{C_{\text{有机相}}}{C_{\text{水相}}}$$

在两种液相中，若某一溶质的分子量相同，则其分配系数与物质及溶剂的绝对量无关，而且，当物质的浓度改变时，其分配系数仍保持不变，这就使得我们有可能在萃取分配系数较小的物质时，用数次萃取的方法，提高萃取率。但是，由于种种原因，有时亦有例外，亦即当被萃物质的浓度改变时，其分配系数也逐渐改变，因此，我们可以这样说，萃取效率决定于分配系数的大小及其稳定性。分配系数越大，萃取效率越好；分配系数越稳定（或仅变动很小），萃取效率也越好。

萃取效率可用萃取百分数(%E)表示，此萃取百分值与分配系数有关，如下式所示：

$$\% E = \frac{100 K}{K + (V_w/V_o)}$$

式中 V_o 及 V_w 分别代表有机相与水相之体积，当二者体积相等，则上式中之分母即简化为 $K + 1$ 。当萃取效率趋近100%时，其分配系数趋向无限大为其极限。

(一) 元素萃取法的化学理论

所有用有机溶剂将无机物自水溶液中萃出的萃取法，只有在无机物能溶于所用溶剂时，才能进行。这种溶解的形式，以无机离子与有机试剂所组成的单盐和络盐为多，下列类型的无机化合物离子，是可被萃取的。

1 与有机试剂组成正盐

① 无机阴离子 特别是无机络阴离子，当它们与难溶于水的含氧溶剂或胺类，组成铯盐或铍盐后，可被过剩的溶剂萃取。

② 无机阳离子 无机阳离子与微溶于水的大分子量的有机酸组成的盐类, 可被萃取。可用的萃取溶剂很多, 如一些液态的有机化合物、液态的有机酸等, 而尤以一些含氧的有机化合物为佳。

③ 无机络阳离子 由具有高分子量的有机加成体构成的无机络阴离子, 也可以按上述二节的条件被萃取。特别是呈硫氰化物者, 易被萃取。

2. 有机阳离子与有机试剂组成的络合物

这一类络合物, 如打萨宗盐、羟基喹啉盐、钢铁试剂盐等, 由于丧失了其亲水性, 不再溶解于水, 可被许多有机溶剂萃取。

3. 无机盐类

许多无机盐类(如一些硝酸盐、过氯酸盐、氧化物等)和一些游离元素(如硫等)溶解于有机溶剂中, 尤其易溶于能产生加成物倾向的有机试剂中, 如一些含氧有机溶剂: 如酮类、醚类、醇类等。这一类的盐类都可自它们的水溶液中被有机溶剂萃取, 也可以自它们的固体盐的混合物中萃取。

从上面所述的三种情况看来, 除去目前尚不能萃取的一些碱金属、若干亲水性的、或具有特殊性质的离子之外, 几乎任何元素及其能形成的离子, 都可自水溶液中萃出。

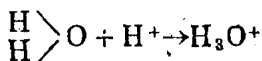
(二) 元素萃取的历程

萃取的历程可分为三大类, 在某些萃取场合, 可以同时存在两种不同类的萃取历程。

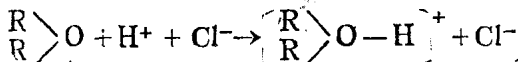
1. 作为某种盐的形式而被萃取

前面谈到, 无机阴离子易与含氧有机试剂组成铋盐或铈盐, 而被萃取。今以铋盐的被萃取为例, 以兹说明。作为铋盐的萃取历程, 只需要有一种含氧溶剂和酸的介质这二个条件。

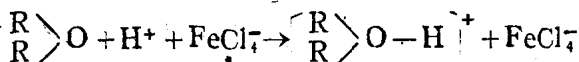
在酸性的水溶液中，氢离子能与水结合成为水合氢离子：



同样的，酸与含氧有机溶剂也能生成𧀱盐：



一些能生成络酸的无机元素，都是按此历程被萃取的。例如， Fe^{3+} 在盐酸溶液中，能生成铁氯络阴离子，成为 HFeCl_4 或 H_3FeCl_6 或 $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{HCl}$ ，当用含氧有机溶剂萃取时，则与部份溶剂生成𧀱盐：



当有过剩溶剂存在时，此𧀱盐则溶解于溶剂中，因此 Fe^{3+} 离子就被萃取到有机相中去。在这里，可用的含氧溶剂为乙醚等。

由此可见，构成𧀱盐被萃取的历程，必须在适当强的酸液中进行，一方面为了便于生成𧀱盐，另一方面为了便于萃取。

同样，一些能生成络酸的稀有元素，如 HGaCl_4 、 HInBr_4 、 HThBr_4 或一些碘化物络酸等，都可以在适当浓度的 HCl 、 HBr 或 HI 溶液中被乙醚所萃取。一般说来，一些与硫氰化物或与卤族酸生成络阴离子的元素，最宜于用𧀱化的历程萃取。

但是这种𧀱化的历程的萃取亦有一定的限制，并不是所有能生成络酸的元素，都能被萃取，例如，含氧的硫酸盐及硝酸盐阴离子，由于其强烈的亲水性，而被水强烈的擒住，即便用最强大的萃取溶剂，也不能将它们自水溶液中萃出。

与𧀱盐的情况相似，胺类与酸也能构成𧀱盐，可用𧀱系溶剂萃取。一般说来，𧀱盐较为稳定，可以在弱酸中生成。例如 CdI_4^{2-} 及 BiI_4^- 可在 pH 为 3.4—3.7 弱酸溶液中，被二甲胺所萃取。

有机溶剂的分子中的氧的结合特性，对𧀱化反应影响甚大。一些含氧的有机化合物构成𧀱盐的能力，依下列次序递增。



可以看出，带羰基的化合物（如酮类、酯类等）较醇类或醚类具有更强的萃取能力。

2. 根据丧失亲水性的萃取

许多有机试剂，如羟基喹啉、铜铁试剂等，其中含有一个或二个成盐或成络合物的亲水基团（如羟基喹啉中的一N=和—OH基团）。如果这些基团处于适当的相近的位置，当与元素的阳离子作用后，这些亲水性基团被元素所取代，因而丧失了其亲水性。

具有这种分子的盐，通常不溶于水，都能溶于碳氢化合物及其卤族取代物中，如CCl₄，CHCl₃，C₆H₆，C₆H₅CH₃。虽然，这类盐类在非水溶剂中的溶解度并不大。但其分配系数却很好，因此，这一历程的萃取可用于少量元素的分离，可以从极稀的溶液中将欲萃元素萃出。

在这种丧失亲水性的萃取中，所用的试剂与元素的离子作用后，所构成的环状盐中，不应再含有亲水性基团，否则生成的环状盐，并未完全失去其亲水性，不能很好地被萃出。但是，在萃取时，溶剂对盐类的基却有“润湿”作用，使得不溶性盐都在两相介面间形成一薄层，发生的这种作用，已经不是萃取，而是浮选。

在这一类历程的萃取中，几乎所有不溶于水的溶剂均可适用，如三氯甲烷、苯、戊醇、丁醇等，其中尤以三氯甲烷为最好。

在这一类历程的萃取中，在一定条件下，能与试剂生成丧失亲水性环状盐的一切元素，均可被萃取。同时，当水相溶液之氢离子浓度愈小，其萃取率愈大。

3. 根据“物理分配”的萃取

若某一物质既溶于水，又溶于有机溶剂，当把此物质的水溶

液与有机溶剂一起攪拌之后，此物質便以一定的分配系数分布于两相中。一些无机盐类虽有类似的分配，其分配系数并不太大，但我們可以用“盐析”的方法，将其分配系提高，亦即向水层中溶入大量不被有机溶剂萃取的其他盐类，此盐与水結合，可将被萃物从水层“排挤”到有机层。由于可萃物的分配系数不大，常須反复萃取，并在浓厚水溶液中进行，才能較完全地将萃取物萃出。

一种含結晶水的盐类在有机溶剂中溶解度的良好与否，是該盐能被萃取的标志。若該盐在某溶剂中的溶解度較在水中为好时，則大概可以推定，該盐能被該溶剂所萃取。在这里需要指出，萃取的不是元素，而是萃取元素的盐类。

如上所述“盐析”剂具有“排挤”的作用。适用于盐析的盐类应具备下列条件：①易溶于水，而不易溶于所用的溶剂；②不与溶液中其他盐类起反应；③不使以后的操作增加困难，且易得到极純品。

根据“物理分配”的萃取的选择性是很高的，因为无机酸类能溶于不与水相混的有机溶剂中的，究竟为数不多，能作为萃取用的，那就更少。因此，利用这一历程，仅可萃取少数无机盐类。一般說来，一些硝酸盐、个别的卤化物以及其他某些化合物，是有被萃取的可能的。

二、紙上色層分离法

色层分析近年来得到了迅速的发展，如今已經成为各試驗室的一种非常有用的工作手段。它可以分为吸附色层、离子交換色层及分配色层等几大类。

紙上色层（或称紙上色譜）是屬分配色层中的一种。利用紙上色层，可将一些化学性質极为相似的、較难分离的元素分开，例如，鋳与鉛、銣与銩、銲与鉍、稀土元素等。

1. 紙上色层法的一般操作

紙上色层法实际上是利用滤紙作为承担剂的一种分配色层法，是将某混合物的溶液，移于滤紙上，进行分离。

在把溶液移到滤紙条上之前，通常是先把試液做成与“可动溶剂”相同的底液，用微量移液管，吸取一定量，移于滤紙条上，干燥（或半干）后，把滤紙放于密闭的色层箱或筒中，将样品点一端的滤紙与所用溶剂接触，由于滤紙的毛细管作用，溶剂即从一端向另一端扩散。当溶剂经过試液原点时，試液中各組份即按其不同的溶解程度，被溶剂带至距原点一定距离的地方，沉积下来。一般說来，各組份中某一組份越易溶于所用的溶剂，即其移动的距离也越大。反之，溶解度越小的，移动的距离也越小。不溶解的組份則停留在原点不动。这种在紙条上利用一种溶剂的扩散，将試液中不同組份推至不同距离的步骤，亦称为“展开”。

2. 紙上色层的展开

① 上升展开法（见图1）：装置及滤紙的放置如图1所示，这种展开方法，最为常用。溶剂的上升移动，主要是借助于滤紙纖維的毛细管作用。

② 下降展开法（见图2）：装置及滤紙的放置如图2所示。溶剂的下降移动一方面借助于滤紙的毛细管作用，另一方面借助于重力作用。因此其溶剂的扩散較上升展开法为快。

③ 二次異向展开法（或称二度展开法）：所用紙条为正方形或长方形。展开时，先将紙条卷成圓筒，用胶布将其粘住置于密闭箱中，先用一种溶剂按上升法展开。然后取出紙筒，将其另外两边对折，卷成圓筒，再置于密闭箱中，换用另一溶剂，按上升法再度展开。这种展开法的特点是能够将在一个方向难以分开的元素，更好的分开。