



痕量分析

TRACE ANALYSIS

- 自水溶液中痕量铈的浮升富集
- 稀土元素分析进展
- 痕量分析编辑部
- 武汉大学出版社
- 1985.1

痕 量 分 析

第一辑

曾 云 鶚 主 编

武汉大学出版社

一九八五年·武汉

主 编 曾云鹗

顾 问 梁树权

编辑组成员 程介克 江祖成
张华山 陈二周

责任编辑 江祖成

痕 量 分 析

第一辑

曾云鹗 主编

•

武汉大学出版社出版

(武昌珞珈山)

新华书店湖北发行所发行 七二二所八〇印刷厂印刷

•

787×1092毫米 1/32 6.75印张 170千字

1985年6月第一版 1985年6月第一次印刷

印数： 1—4000

统一书号：13279.20 定价：1.20元

寄语《痕量分析》

在当代分析化学中，最重要的课题莫过于痕量分析。因为它既为实践所迫切需要，又富有理论意义。最早的痕量分析记录可能是普林尼（Pliny the Elder, 公元二十三至七十九年，相当于东汉时期）博物志中，用没食子浸液检出铜盐中掺杂的铁盐。中世纪的火试金法也可视为痕量分析。因为贵金属在试样中的含量一般总是很低的。到本世纪中叶，原子能、半导体、环境污染、光导纤维等影响人类生活的重要发明、发现，无不靠痕量分析而获得进展。再谈一生物方面的例子。正常表层海水中含铜、锌分别为120、10微克/升。如其中铜、锌量高于正常量二、三倍、对虾幼体便感到不安，高至五、六倍时则大量死亡。大者抵抗力稍强。由此可见痕量分析对人类生产以及生存之重要性。

痕量是指样品中含量在0.01%以下。在过去的岩矿分析报告中，小于万分之一的成份是不测定的，在报告中常以“—”或n、d、（not determined，不测定表示。

痕量分析动向之一是趋于测定愈来愈低的含量。因此出现超痕量分析，为明确起见，已作如下规定：痕量（trace）： 10^{-2} — 10^{-4} $\mu\text{g/g}$ ；微痕量（microtrace）： 10^{-4} — 10^{-7} $\mu\text{g/g}$ ；纤痕量（nanotrace）： 10^{-7} — 10^{-10} $\mu\text{g/g}$ ；沙痕量（picotrace）： 10^{-10} — 10^{-13} $\mu\text{g/g}$ 。虽然文献中多用ppm（ 10^{-6} ），ppb（ 10^{-9} ），ppt（ 10^{-12} ）等词，最好分别用更为科学的 $\mu\text{g/g}$ ，ng/g，pg/g代替。原因是billion与trillion在欧美含义不同。

与痕量测定关系密切的是富集（enrichment），又称预浓缩（preconcentration）。虽然目前有不少灵敏的和有选择性、甚致专一的试剂和方法，但是欲测元素的含量接近或低于试剂或方法的测定下限时，则须考虑富集以提高欲测元素的浓度。常用的富集方法有液-液萃取、离子交换、层析、离子浮升（ion flotation）、共沉淀等等。

分析化学，特别是痕量分析的园地是广阔的。在这块园地耕耘的人们将获得丰硕的果实。本刊问世将更突出痕量分析的重要性。武汉大学化学系分析化学研究室以痕量分析为方向，并创办《痕量分析》杂志是值得祝贺的。中国的痕量分析将因各位的努力而推进到更高的水平。兹承远道索文，权何敢以不文辞，乃不惭鄙陋，谨陈管见，以求指正。

谨衷心祝贺本刊昌盛，为四化建设作出杰出的贡献！

梁 树 权

一九八四年于北京

编 者 的 话

痕量分析是分析化学的重要组成部份，也是实现四个现代化的迫切需要。为了更好地为社会需要服务，我们编辑了《痕量分析》丛书。

《痕量分析》是专业性学术书籍，坚持理论联系实际，贯彻“双百”方针，充分发扬学术民主，以促进痕量分析的发展。

丛书主要栏目有专论与综述、研究报告与研究简报、研究动态等。专论与综述刊登对痕量分析中的主要专题进行系统介绍与综述性文章，有助于广大读者了解新进展，新动向及其应用情况；研究报告与研究简报则报导国内痕量分析的研究结果与进展；研究动态则及时反映国外痕量分析最新研究结果，信息与情报。另外，根据需要开辟知识讲座、国内外学术活动、书评、新理论、新技术、新方法、新仪器、新试剂等栏，力求报导及时，灵活多样，期望通过它反映痕量分析研究成果，为广大分析工作者提供争鸣园地，以促进学术交流，推广经验和不断提高学术水平。

我们学识浅陋，经验不足，希望国内专家、学者、领导同志和广大读者批评指正。

曾云鹗

1985年元月

目 录

编者的话	曾云鹄
寄语《痕量分析》	梁树权

综 述

稀土元素分析进展	程介克 刘锦春 江祖成 (1)
----------	-----------------

研 究 简 报

自水溶液中痕量钪的浮升富集	梁树权 钟攸兰 王志 (58)
海水中可溶性铬的测定方法及其化学形态的研究	林建东 李小波 杨孙楷 (58)
三溴偶氮胂光度法测定水中痕量稀土总量	白继昌 刘金荣 马惠君 胡可人 (59)
痕量铅-铜铁试剂的催化波研究	苏循荣 林谦 杨孙楷 (60)
二甲苯胺蓝I-金属极谱络合物研究I. 铀-二甲苯胺蓝I-乙二胺-邻菲罗啉-盐酸体系的络合物吸附波	蔡晓华 李培标 赵藻藩 (61)
铜(Ⅰ)-3, 5-二溴-PADAT-十二烷基硫酸钠显色体系的分光光度法研究及其应用	潘祖亭 谢能詠 徐勉懿 刘国元 (63)
镉的原子捕集原子吸收光谱分析	黄淦泉 罗 勇 (65)
核酸的极谱研究 I. DNA碱基鸟嘌呤的极谱行为	胡胜水 蒋勉 周性尧 (68)
新型高灵敏度稀土显色剂三溴偶氮氯膦吸光光度法研究——土壤中稀土总量的测定	张华山 李清香 曾云鹄 (69)
薄层色谱法分离稀土元素- P_{538} 体系的研究	罗焕光 谢瑞明 (71)
在催化剂存在下用meso-四-(4-三甲胺苯基)卟啉吸光光度法测定痕量铁	张传铀 姚兴东 程介克 (73)
差速动力学分析法测定单一稀土的研究	陈丹华 蔡汝秀 曾云鹄 (75)
三氯偶氮胂螯合剂负载树脂的研究和应用 纯氧化铜、纯氧化钪和纯铀化合物中痕量钪的富集分离	李玉武 田世忠 余席茂 程介克 (77)
DBC-偶氮胂与稀土元素在高酸度下的显色反应研究一	
高温合金中微量铈的直接测定	李 红 蔡汝秀 曾云鹄 余席茂 朱吕田 (79)
高价金属离子在结晶锑酸-磺胺偶氮氯膦浸渍板上的TLC研究 I、以 $K_4P_2O_7$ 溶液作展开剂	严正银 刘锦春 刘良斌 程介克 (82)

研究动态一组

.....	(86)
-------	------

译 文

测定微量或低浓度元素的各种痕量分析方法能力比较	王明胜 (95)
《痕量分析》主要栏目介绍	(107)

综述

稀土元素分析进展

程介克 刘锦春 江祖成

(武汉大学分析化学研究室)

一、概述

稀土元素包括钪、钇、和镧系(从镧到镥)等十七个元素,化学性质十分相似,因此相互分离和分别测定稀土元素一直是分析化学中难题之一。近年来,稀土元素在激光材料、荧光材料、原子能材料及磁性材料等方面广泛应用,地球化学、生物学及环境科学等学科的发展对稀土元素提出了更多更高的要求。高纯稀土材料中痕量稀土杂质要求测定下限越来越低,成为急待解决的研究课题。因此,稀土元素分析化学的重要性无论从学术价值或实用观点看来都增加了。

这篇综述按美国《化学文摘》1980—1983年提供的文献。国内文献收集了全国性化学期刊、各部院主办的分析杂志和主要大专院校学报在1980—1983年底发表的文献,共收集文献811篇。文献按各种分离及测定方法分类见表1。

表1

稀土分析文献分类(1980—1983年)

方 法	文 献 数	方 法	文 献 数
分离方法	215	X射线荧光光谱法	21
吸光光度法	169	光学发光法	14
原子发射光谱法	112	容量法	13
活化分析法	79	重量法	9
电化学分析法	41	综述及专书	11
质谱分析法	32	其 他	39
原子吸收及原子荧光法	31	总 数	811
荧光光度法	26		

在这段时间内发表的综述有稀土元素分析(1977—1980年)(1A,2A)。最近发表的稀土元素分析方法(1980—1983年上半年)的综述(3A),引用有实用价值的文献79篇。稀土产品中各种痕量杂质控制分析方法的综述(4A),包括稀土杂质、重金属、氟、磷、硫、氯、氢、氧、碳及氮的分析。我国稀土分析研究新进展(1978—1983年3月)的综述(5A),引用了140篇公开发表的文献。地质材料中稀土元素分析(6A)主要讨论中

子活化、同位素稀释质谱及ICP发射光谱法。在传送设备上稀有产品的分析监测(7A)包括稀土金属的制备及分析监测。

出版的专书有武汉大学化学系等几个单位编著的《稀土元素分析化学》(8A),系统地论述了稀土元素的物理化学性质,各种分离及测定方法,并收集了经过生产考验的各种试样分析方法,引用文献1761篇。稀土情报中心通讯(RIC News)评论是一本好参考书。Gschneidner主编的稀土百科全书《稀土物理化学手册》,已出版七卷,第四卷对稀土元素的各种分离及测定方法作了论述(9A)。《稀有元素分析化学》(10A),《矿物原料中稀有及放射性元素分析》(11A)中有关稀土分析部分也可供参考。

本文撰写的分工,程介克(概述、分光光度、荧光光度、质谱、电化学分析及其他),刘锦春(分离方法、重量法和容量法、活化分析),江祖成(原子发射光谱、原子吸收及荧光、发光谱、X射线荧光光谱)。

二、分离方法

由于稀土元素化学性质相似,伴生元素的干扰,测定方法的灵敏度,选择性欠佳等原因,痕量稀土的富集分离常常是不可避免的,它对于提高分析方法测定灵敏度、精密度、延伸检出限等也有重要作用。

(一) 沉淀、共沉淀

沉淀、共沉淀为经典富集分离方法。无机沉淀剂研究得比较充分。胡之德(1B)用图法对包括稀土等70多种金属离子和载体之间的关系进行了归纳,期望预测共沉淀剂的选择。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2B)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (3B)、 $\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (4B)、 SrSO_4 (5B)、各种伴生元素(6B,7B)、碳酸根和硫酸根络合物(含钴氨络离子)(8B)等已用于各类试样中痕量稀土的富集。用氢氟酸分解试样时,稀土以氟化物沉淀富集常常是有效的(9B,10B)。Kanapilly(11B)用磷酸盐或酸式碳酸盐富集分离血浆中 ^{144}Ce 、 ^{90}Y 、 ^{169}Yb 和 ^{170}Tm 。

有机沉淀剂的研究较少,但有许多优点。半乳糖二酸(12B)和二安替比林甲烷(13B,14B)已分别用作镧系元素的沉淀剂和共沉淀剂。樟脑用于稀土存在时钍、铀的分离及测定(15B)。

泡沫浮选法富集倍数高,可以从大体积稀溶液中富集痕量稀土,是沉淀、共沉淀法的发展,Skryler等(16B)用脂肪酸离子浮选法富集分离了稀土。

黄绍俊等(17B,18B)在稀土元素的汞阴极电解研究中,对原子序数的奇偶效应、汞齐性质对电沉积的影响作了详细报导。

(二) 液-液萃取

在稀土元素分析中,萃取法主要用于稀土与其他元素的分离,作为发射光谱(19B,20B)、原子吸收(21B,22B)、吸光光度(23B-25B)和发光分析(26B)测定的前处理,由于相邻稀土间的分离因数较小(27B),用间歇萃取法只能分离性质上差别较大的镧系元素,例如,从Eu(III)中分离Ln(III)(28B),从Ln(III)中分离Ce(IV)(29B)和La与Lu的分离(30B)等。

PMBP是痕量稀土的优良萃取剂,有关萃取条件、萃合物组成和物理、化学性质的研究仍有报导(31B,32B)。陈滇等(33B)用两相滴定法测定了稀土-PMBP萃合物的组成和稳定常数,观察到“四分组效应”。

提高萃取率和萃取分离的选择性是长期以来研究的重要课题之一。许多作者(34B-36B)研究了PMBP—中性有机磷协萃体系。秦光荣等(37B)系统地研究了PMBP与11种不同类型的协萃剂对萃取稀土的影响,并且建立了铈铁矿中稀土、铀、钍的连续快速测定方法。也报导了TTA—Aliquat336S(38B)和TBP—苯甲酸协萃体系(39B)采用络合剂掩蔽的竞争络合萃取法(40-42B),用形成第三相的三相萃取法(43-45B)等都可以收到增大分离因数,提高萃取率和分离选择性的效果。Belokoskov等(46B)在二(2-乙基己基)磷酸(P_{204})中加入适量钴(IV),可以提高Eu的萃取率,降低Nd、Sm的萃取率。Danilov等(47B)报导 α -异丙基- β -异丁基羧酸等第二羧酸,对铈组稀土具有高的选择性。还报导了一些膦类萃取剂对超铀和铜系元素选择性萃取体系(48B)。

近年来,多元混配络合物的萃取引起人们极大的兴趣。Muthy等(49B)用RE-PAR-安替比林- ClO_4^- 混配络合物萃取光度法测定稀土,Freiser等研究了RE-8-羟基喹啉(HQ)-邻菲罗啉(50B)RE-氯化四正庚胺(51B)混配络合物萃取体系,发现除La以LaQ₃简单络合物形式萃取外,其余铜系元素均以加合物或混配络合物形式萃取,若用5,7-二溴-8-羟基喹啉(HQ')代替HQ,性能更好(52B)。还报导PMOP(1-苯基-3-甲基-4-辛酰基吡唑酮-5)对稀土的萃取选择性比PMBP好,用PMOP代替HQ或HQ'对稀土的混配络合物萃取影响更大(53B)。此外,也报导了RE-磺基水杨酸-罗丹明S(54B),RE-安替比林- ClO_4^- (55B),RE- α , α -联吡啶-三氯乙酸(56B)和RE-邻菲罗啉-水杨酸(57B)等体系。

研究和合成新的高效低毒、无毒萃取剂和萃取体系,是溶剂萃取法的又一重要课题,含N, S配位基萃取剂的研究和应用,无疑是有益的(58-60B)。

(三) 柱液体色谱

1、离子交换色谱

稀土元素的离子交换色谱有稀土元素之间的分离和稀土与伴生元素的分离。近年来,高效液体色谱(HPLC)发展很快,为快速有效地富集分离稀土创造了条件,无机HPLC已有评述(68B)。

α -羟基异丁酸(α -HIBA)是一种优良的络合淋洗剂,广泛用于铜系-铜系(69-70B)、裂变产物(71-74B)、高纯稀土氧化物(75-76B)和荧光材料(77B)中痕量稀土的富集和分离, Baker等(72B,73B)在微处理机控制的HPLC柱上,把萃取色谱与离子交换色谱结合起来,快速有效地分离了裂变产物中La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu和Gd。潘耀华等(78B)提出分离相邻稀土时 α -HIBA浓度的简便推算方法。牛春吉等(79B)报导一种梯度淋洗简易装置。在HPLC中采用PH梯度(80-82B)、浓度梯度(76B,83B,84B)、PH和浓度梯度(74B,85B-87B)等淋洗方法分离相邻稀土。低浓度、低PH下的非梯度淋洗,虽然也能进行相邻稀土的分离,但费时较长(88B)。此外也报道了用乳酸(89-90B)、EDTA和HEDTA(91-93B)、有机萃取剂(94B)作淋洗剂。Das等(95B)用抗坏血酸分离了 ^{170}Tm 、 ^{160}Tb 、 ^{153}Sm 和 ^{141}Ce 。离子色谱常用于阴离子分析, Fritz等(96B)应用到三价铜系元素的分离和分析。

稀土与伴生元素的分离,大多以各种无机酸或盐作淋洗剂(97B-106B)。Chung等(97B)在HF介质中,将稀土吸附在各种载体上(如阳离子或阴离子交换树脂、纤维素、活性炭、石墨等),以硼酸除去氟化物后,稀土吸附在树脂上,与许多伴生元素相分离,用于矿石分析。也有用苹果酸(107B),醋酸-氯化铵(108B)作淋洗剂。陈存之等(109-110B)设计一种简易强制流动色谱装置,以HCl-乙醇(或丙酮)作淋洗剂。用于碳素钢和合金钢中痕量稀土和锆的分离,测定。在小型阳离子交换柱上,以 H_2SO_4 、HCl或HCl-丙酮作淋洗剂,富集分离了核纯铀(111B)、铝和铝合金(112B)、金属铟(113B)、独居石(114B)和单矿物(115B)中的稀土。淋洗剂中含有有机溶剂,使表观分离因数增大(116-118B)。

用有机显色剂作淋洗剂,可以把分离与测定结合起来,在阳离子交换柱上,以偶氮胂M作淋洗剂,快速分离直接光度法测定了铀、钍、钆、铈及稀土(119B)。

阳离子交换膜富集, X-射线荧光法测定地质样品中15个稀土(120B)。

阴离子交换色谱也有新的进展。Chao等(121B)在二甲酚橙负载树脂柱上观察到金属离子的洗脱次序是络合物形成常数的反序。Roelandts(122B)在阴离子交换树脂上富集后,用X-射线荧光法直接测定树脂相中轻稀土。用于钢中轻稀土的测定,比硼砂珠法好(123B)。阴离子交换分离也用于吸光光度法(124-125B)和质谱法(126B)测定的前处理。稀土元素的阴离子交换色谱许多是在甲醇介质中进行的,由于甲醇的毒性,促使许多研究者寻找新的途径,Nguyen等(127B)的研究表明:在乙醇介质中Sm、Eu、Gd的分离因数与甲醇相当,但Kd值高2.5—3倍。Cgung等(124B)在各种型号的阴离子交换树脂上,用乙醇或丙醇代替甲醇,得到同样的结果。也报道了镧系元素在无水醋酸(128B)和磷酸(129B)介质中的阴离子交换行为。

电离辐射破坏离子交换树脂和淋洗剂,导致稀土的交换容量和分离因数减小,谱峰扩宽(130-134B)。无机离子交换剂具有抗辐射特点。程介克等(135B)在钨酸铈柱上,用 HNO_3-N^a NO_3 作淋洗剂,分离了 ^{144}Ce 、 $^{152,154}Eu$ 、 ^{90}Sr 、 ^{60}Co 和 ^{137}Cs ,在钨酸钆柱上分离并测定了纯铀化合物中的痕量稀土。在砷酸铈(136B)柱上分离和测定了镧系元素和铈。还报导在结晶锑酸(137B)、磷钨酸钽(138B)和水合二氧化锰(139B)柱上某些稀土元素的富集和分离。

2、萃取色谱

近年来,萃取色谱法的研究较多,已有两篇综述(140-141B)。酸性磷型萃取剂2(乙基己基磷酸单2-乙基己基酯)(P_{507})是研究得较多的一种萃取剂。彭春霖等(142B)在 P_{507} -HCl体系中测定了相邻稀土的分离因数,与HDEHP(P_{204})相比较,分离因数相当,但由于 P_{507} 分子内引进C-P键,使其酸性降低,能在较低酸度下洗脱稀土。加入 NH_4Cl 可以加速洗脱过程,例如,在HCl淋洗液中加入1M NH_4Cl ,使La、Ce、Pr、Nd的淋洗体积减少约3/4(143B)。张涛等(144B)考察了柱的负载量对稀土色谱峰的影响。 P_{507} -HCl体系已用于高纯 Nd_2O_3 (145B)、 Sm_2O_3 (146B)中痕量稀土杂质、矿物中微量La(147B)、YA系列晶体中Nd、Y、Lu(148B)的分离和测定,也用于HPLC法分离和测定轻稀土元素(149B)。 P_{204} 萃取色谱也用于轻稀土的分离(150B)。Martin等(151B)改进了从镧系元素中分离铈系的方法,提高了Am的回收率。Marsh等(152B)把DHDECMP(N,N-二乙基氨基甲酰甲烯膦酸二己基酯)用于萃取色谱,选择性地分离镧系和铈系元素。

中性磷型萃取剂对相邻稀土的分离因数较小,通常只用于性质相差较大的元素之间的

分离。TBP萃取色谱法已用于分离 Sc_2O_3 中微量钍(153B),大量锆、稀土和其它元素中微量铀(154B)以及某些稀土元素之间的分离和测定(155B,156B)。

有机胺类萃取剂也常用于萃取柱色谱,以氯化甲基三癸基胺($\text{N}_{2.03}$)作固定相,硫酸铵作流动相,化学光谱法测定了高纯 Y_2O_3 中重稀土(157B),以 $\text{N}_{2.03}$ -DTPA推拉体系分离了Pr-Nd(158B),并用于高纯 Nd_2O_3 中La、Ce、Pr的化学光谱测定(159B)。以三正辛胺作固定相, HCl-LiCl 作流动相分离了U、Th和稀土(160B)。Amberlite LA-1-丙二酸体系分离Sc(161B)。

此外,也报导了一些其它萃取色谱体系:二正辛基亚砷-硫氰酸盐(162B)、二苯并-18-冠-6-苦味酸- HNO_3 (163B)和PMBP- HNO_3 (HCl)体系等(164B)。

萃取色谱法的主要缺点是固定液在淋洗过程中的流失,导致柱的性能不稳定,柱效降低。近年来,萃淋树脂的发展,引起人们的兴趣,把萃取剂键合到支撑体上,萃取剂不易流失,柱性能较稳定。在CL- $\text{P}_{2.04}$ 萃淋树脂上研究了色谱条件对Tb-Dy分离的影响(165B),从1克照射后的 Er_2O_3 中分离了 ^{167}Tm (166B)。对 $\text{P}_{5.07}$ 萃淋树脂的合成、物理化学性质和对稀土分离的影响也作过详细的研究,并与 $\text{P}_{5.07}$ -硅球固定相作了比较(167B,168B)。

Specker等在薄层色谱研究的基础上,把色谱体系引进HPLC中,在硅胶柱上,以异丙醚-四氢呋喃(THF)- HNO_3 作淋洗剂,分离和测定了裂变产物中稀土(169B)。以异丙醚-THF- $\text{P}_{2.04}$ - HNO_3 作淋洗剂分离了全部稀土元素,并用于独居石和混合稀土氧化物中稀土元素的分离和测定(170B)。还报导在低压柱上分离了镧系元素和铀裂变产物(171B,172B)。在氟塑料柱上,高纯稀土氧化物中(CeO_2 除外)痕量非稀土杂质以羟基喹啉酸或二乙基二硫代氨基甲酸螯合物的形式选择性地吸附,以丙酮解吸后,发射光谱测定(173B)。

(四) 气相色谱

稀土元素气相色谱已有详细评述(174B)。近几年的研究集中在含氟和不含氟 β -二酮螯合物。Martynenko等(175B)研究了稀土-2,2,6,6-四甲基庚二酮在不同气氛中的热性质。并用于大量的稀土螯合物的制备和分离(176B)。含氟 β -二酮螯合物通常都具有较高的挥发性和热稳定性,在配位体蒸汽存在下可进一步抑制螯合物的热分解(177B,178B)。庞廷斌等(179B)研究了稀土-七氟 β -二酮与路易斯碱络合作用的递变规律。也报导了稀土-乙酰丙酮螯合物的气相色谱分离(180B)。

(五) 薄层色谱、纸色谱和纸电泳

1. 薄层色谱

薄层色谱(TLC)分离稀土元素已有综述(181B)。Specker等以硅烷化硅胶作固定相,以乙醚- $\text{P}_{2.04}$ - HNO_3 体系(体系I)或异丙醚-四氢呋喃- HNO_3 (体系II)作展开剂,分离了所有稀土元素(182B),分别以体系I和II作双向展开,分离和测定了稀土和其他裂变产物(182B-184B),在体系I中加入THF组成乙醚- $\text{P}_{2.04}$ -THF- HNO_3 四元混合展开剂,可用于独居石、绿柱石、铀合金、铀盐和核裂变产物中稀土元素的分离和测定(185B,186B)。U:RE=100000:1能很好分离(186B)。他们还发现在异丙醚-THF- HNO_3 (100:70:10)展开体系中,镧系元素硝酸盐的配位数随原子序数增加而减小:La(7),Ce、Pr、Nd(6),Sm、Eu、Gd(5),Tb、Dy(4),Ho、Er、Tm、Yb、Lu

(3), TLC分离的机理可能是由于镧系硝酸盐络合物所带电荷不同(187B)。Yeamez(188B)也作过类似的报导。以硅胶-硝酸铵作固定相, TBP-丁酮-乙酸乙酯-HNO₃作展开剂, 分离了La、Ce、Pr、Nd、Sm, 并用于独居石中轻稀土元素的分离和测定(189B)。Qureshi等在硅胶G薄层板上, 用草酸铵(190B), 二甲亚砜-HCl(191B)作展开剂, 从许多金属离子中分离了镧系元素。

各种离子交换材料用作TLC固定相。在磺乙基纤维素薄层板上, 用HCl-NH₄SCN(192B), HAc-NH₄Ac(193-194B); 在磷酸锡薄层板上, 用各种无机及有机酸(195B, 196B); 在磷酸锡薄层板上用HCl(197B)作展开剂, 研究了包括稀土等多种金属离子的TLC行为。Kuroda等(198B)在离子交换树脂薄层板上, 用含TOPO的展开剂, 观察到离子交换——溶剂萃取效应。

也报导了镧系、铈系含氟 β -二酮螯合物的TLC(199B, 200B)和钼基合金中La或Y的反相TLC分离和测定(201B)。

2. 纸色谱和纸电泳

稀土元素的纸色谱报导较少。以TOA-HCl-HNO₃作展开剂, 分离矿石中U、Th、RE(202B)。用甲基异丁酮-丙酮-HCl-HF(203B), 丁醇-HF-HCl-H₂O(204B)作展开剂, 从伴生元素中分离RE, 以丁酮-NH₄SCN或丙酮-乙酸乙酯-NH₄SCN为展开剂, 分离¹⁴⁴Ce-¹⁴⁷Pm-^{152, 154}Eu-⁹⁰Y(205B)。

蔡起秀等以各种二烷基磷酸(206B), 烷基膦酸单辛酯(207B)为固定液, 无机酸作展开剂, 反相纸色谱法考察了结构的空位阻对镧系元素分离的影响, 观察到“四分组效应”; 以P₂O₅为固定液, 考察了影响稀土分离的各种因素(208B)。Yeole等(209B)以各种有机胺作固定液, 有机络合剂作展开剂, 完成了一些三元或四元稀土混合物的分离。

Mukherjee等(210B, 211B)提出了一个新的电泳方法——纸磁电泳法。在电泳场中外加磁场的影响, 他们系统地比较了纸磁泳法、纸电泳法和纸磁电泳法的优缺点, 确认纸磁电泳法是研究金属离子最有力的工具, 并用于某些镧系元素和不同氧化态元素的分离。以 α -HIBA作支持电解质, 用等速电泳法(212B)、逆流电泳法(213B)分离了镧系元素。以各种络合剂作支持电解质, 分离了裂变产物或人工混合物中一些稀土元素(214B, 215B)。

三、重量法和容量法

(一) 重量法

热重分析(TGA)在研究沉淀的组成、转变和选择合适的称量形式等方面是一种有力的工具。林长山等(1C)用TGA法研究了苯乙酸铈的热解曲线, 沉淀可在120℃干燥或650—800℃灼烧后称量。Krasovskaya等(2C)报导了苯羟基乙酸稀土的TGA曲线。

在稀土元素的重量分析中, 羟肟酸类试剂的研究和应用较多, Agrawal等(3C)已有评述。在掩蔽剂存在下, 用间-甲苯胺羟肟酸(4C)和N-P-甲苯胺羟肟酸(5C)可从大量伴生元素中定量沉淀镧系元素。Peri-二羟基萘蒽酮可用作重量法测定镧系元素的沉淀剂(6C)。草酸在磁场作用下(7C)和在各种介质中(酸、碱、有机溶剂等)(8C)沉淀条件的选择。Smith(9C)等用放射性同位素示踪研究重量法测定稀土灼烧温度, 结果表明稀土草酸盐、氢氧化物沉淀, 在1000℃以上才灼烧完全。

(二) 容量法

络合滴定条件的选择和滴定终点的判断是微量稀土络合滴定的关键。陈永兆等(10C)用苹果酸掩蔽轻稀土,以二甲酚橙作指示剂,EDTA光度滴定法选择性地测定了无机物、

表2 分离方法应用示例

试 样	方法	分 离 测 定 条 件	测 定 元 素	文 献
矿石, 合金	E	二安替比林甲烷- ClO_4^- 光度	RE	61B
矿石, 合金	E	P_{204} -TBP, 光度	RE	62B
岩矿, 生物材料	E	TTA-TOPO, 荧光	Sm, Eu	63B
矿 物	E	C_{7-9} 脂肪酸, 光度	RE	64B
高 纯 锆	E	3-甲基-4-苯甲酰基邻氮茂酮 光度	RE	65B
铁 矿	E	PMBP, 光度	RE	66B
锡 精 矿	E	正丁酸, 光度	RE	67B
高纯 Y_2O_3	IEC	α -HIBA, 光谱	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu	75B
独居石, 高纯 稀土氧化物	IEC	α -HIBA, HPLC	14种稀土	76B
混 合 稀 土	IEC	α -HIBA, HPLC	16种单一稀土	80B
矿 石	IEC	$\text{HF}-\text{H}_3\text{BO}_3$, 络合滴定	RE	97B
矿 石	IEC	HCl, 光谱	y, La, Ce, Nd, Sm yb, Gd, Eu	100B
合 金 钢	IEC	HCl-乙醇, 光度	RE, Zr	110B
磷 灰 石	IEC	HNO_3 -甲醇, x-射线 荧光	La, Ce, Pr, Nd	122B
核 燃 料	IEC	HNO_3 -甲醇, 质谱	Nd	126B
高纯 Nd_2O_3	EC	P_{507} -HCl, 光谱	La, Ce, Pr, Sm, y	145B
独居石, 混合RE	AC	硅胶, 异丙醚-THF- P_{204} - HNO_3 , HPLC	单个稀土	170B
矿 物	TLC	硅胶, 乙醚-THF- P_{204} - HNO_3	RE	185B
绿 柱 石	TLC	硅胶, 乙醚-THF- P_{204} - HNO_3	RE	186B
独 居 石	TLC	硅胶, TBP-丁酮-乙酸 乙酯- HNO_3	La, Ce, Pr, Nd, Sm	189B
铈 矿	PC	TOA-HCl- HNO_3 光度	U, Th, RE	202B
裂变产物	PE	NTA或DTPA	La, Ce, Pr, Nd, y	214B
高纯 Sm_2O_3	EC	P_{507} -HCl, 光谱	14个单一稀土杂质	146B

(E-萃取 IEC-离子交换 EC-萃取色谱 AC-吸附色谱 TLC-薄层色谱 PE-纸电泳

铁或钢中稀土。类似的方法也用于库仑络合滴定微量铈(Ⅱ)(11C)和Ce(Ⅱ)、Th连续滴定(12C)。用甲基二甲苯酚兰作指示剂,控制不同pH值,光度络合滴定法连续测定Sc、La和Er(13C),以二甲酚橙和甲基百里酚兰混合指示剂光度络合滴定法测定重稀土(14C)。库仑络合滴定法也用于Pr、Yb的测定(15C)。余薇华等(16C)用茜素S离子选择电极作指示电极,以EDTA—茜素S电位滴定铈和稀土。Trofimov等(17C)用二安替比林甲烷电位滴定Ce(IV)。

Sarkar(18C)用水杨羟肟酸铁作指示剂,EDTA滴定同时测定钍和稀土。络合滴定法也用于钪—稀土磁合金(19C)、LaNi₃和SmCo合金(20C) LnP₅O₁₄(21C)及铜系有机化合物(22C)、中稀土元素的测定。

四、吸光光度法

利用显色反应的吸光光度法主要用于微量稀土总量的测定。近年来,合成了一些新显色剂,利用不同类型的络合反应(如 α -型、 β -型),选择适当的隐蔽剂以及多元络合物显色反应体系,测定稀土元素的灵敏度及选择性都有较大提高。往往可以不用分离,直接光度测定试样中微量稀土总量,铈组稀土、钇组稀土及某些单一稀土元素。分光光度法测定单一稀土元素的吸收光谱,利用络合反应和导数分光光度法提高了测定的灵敏度和选择性。有关光度法测定稀土元素(1D)、吸光光度测定痕量元素(2D)、81年有机试剂的进展(3D)等综述可供参考。

(一) 二元络合物显色反应

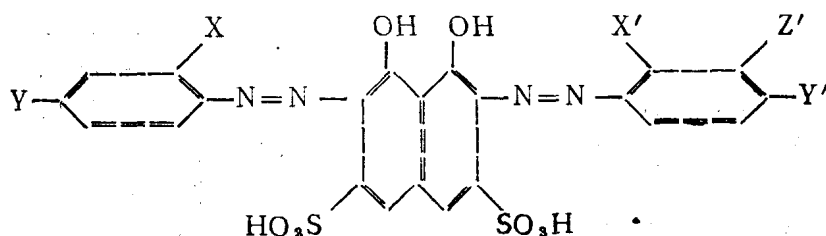
变色酸偶氮类一系列衍生物是研究和应用最多的稀土显色剂。偶氮胂Ⅱ仍是常用的稀土显色剂。Savin等(4D)在乙醇溶液中(pH10),用EDTA隐蔽,测定钢及合金中 $>0.001\%$ 稀土。EDTA隐蔽大量钴及镍测定稀土(5D)。在二苯胍乙醇溶液中测定食品中稀土(检出限 0.05ppm)(6D)。萃取光度法由于简便快速应用较多(7D)。应用各种萃取剂萃取分离后用偶氮胂Ⅱ光度测定。如用PMBP萃取分离,测定铝、镁基单晶中稀土(8D)。以HDEHP萃取分离测定99.99%钴中痕量稀土(9D)。TOPO萃取分离测定钢及铸铁中稀土(10D)。HDEHP-TBP萃取分离测定矿石、合金中稀土(62B)。二安替比林甲烷萃取测定矿物、岩石、合金(61B),铈酸晶体(11D)中稀土。以脂肪酸萃取(12D),用于测定矿石(46B)、锡精矿(67B)中稀土。偶氮胂Ⅱ光度法还用于测定催化剂(13D)、稀土贫矿(14D)、锆英石(15D)、铁合金(16D)中稀土。刘万昌等(17D)用偶氮胂Ⅱ测定稀土时,以KSCN作钇组抑制剂。

偶氮氯膦Ⅱ具有酸性较强的成盐基- PO_3H_2 ,能在较高酸度的介质中与稀土反应,也是常用的稀土显色剂。Aihara等(18D)研究了乙醇、丙酮、二氧六环等混合溶剂对稀土与偶氮氯膦Ⅱ(CPA-Ⅱ)络合物吸收光谱的影响,有机溶剂可提高灵敏度。赵贵文等(19D)在70%乙醇介质中,光度测定稀土($\epsilon_{675}=1.26-1.59\times 10^5$),表明络合比为RE:CPA-Ⅱ=1:2。蔡汝秀等(20D)利用CPA-Ⅱ与钇组稀土(ΣY)产生 β 型络合物,铈组稀土(ΣCe)仅产生 α 型络合物,在pH3.0分别测定 ΣCe (α 型,684nm), ΣY (β 型,740nm),在pH1.8测定钇(β 型,740nm),可以测定铸铁中铈组、钇组稀土

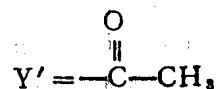
及钇。林智信等^(21D)。研究 ΣY 和CPA-Ⅲ产生 β 型反应的动力学并对其机理进行了探讨。周执明^(22D)对CPA-Ⅲ与稀土的络合反应及其在分析上的应用作了综述。

偶氮胂I光度测定稀土，用KCN隐蔽，可在 10^5 - 10^6 倍量银、镉、钴、铜、镍、锌、铂、钼基体元素存在下，直接光度测定微量稀土^(23D)。用二安替比林甲烷萃取分离测定矿物、岩石中稀土^(24D)。Langade等^(25D)用一缩二丙酮萃取分离许多常见元素，光度测定钨。Borker^(26D)以离子交换分离光度测定海底沉积物中铈。偶氮胂M光度测定矿石中稀土总量和轻稀土分量，利用Cd-EDTA隐蔽重稀土^(27D)。

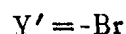
对称的变色酸双偶氮衍生物如偶氮胂Ⅲ和偶氮氯胂Ⅲ是重要的稀土显色剂。但不对称的变色酸双偶氮衍生物往往具有更好的性能。在不含 $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ 或 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -侧苯环上引入各种助色基团，合成了一系列衍生物，经研究筛选出一些高灵敏度和高选择性的稀土新显色剂。这些试剂的结构如下：



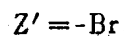
(1) 对乙酰基偶氮胂 (Ar-pA) : $X = -\text{AsO}_3\text{H}_2$;



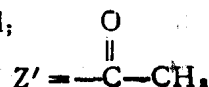
(2) 对溴偶氮胂 (Ar-pB) : $X = -\text{AsO}_3\text{H}_2$;



(3) 间溴偶氮胂 (Ar-mB) : $X = -\text{AsO}_3\text{H}_2$;



(4) 间乙酰基偶氮氯胂 (CPA-mA) : $X = -\text{PO}_3\text{H}_2$; $Y = -\text{Cl}$;



(5) 间甲酰基偶氮氯胂 (CPA-mF) : $X = -\text{PO}_3\text{H}_2$; $Y = -\text{Cl}$; $Z' = -\text{CHO}$

(6) 对甲酰偶基氮氯胂 (CPA-pF) : $X = -\text{PO}_3\text{H}_2$; $Y = -\text{Cl}$; $Y' = -\text{CHO}$

(7) 对碘偶氮氯胂 (CPA-pl) : $X = -\text{PO}_3\text{H}_2$; $Y = -\text{Cl}$; $Y' = -\text{I}$

(8) 间硝基偶氮氯胂 (CPA-mN) : $X = -\text{PO}_3\text{H}_2$; $Y = -\text{Cl}$; $Z' = -\text{NO}_2$

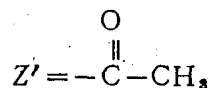
(9) 对硝基偶氮氯胂 (CPA-pN) : $X = -\text{PO}_3\text{H}_2$; $Y = -\text{Cl}$; $Y' = -\text{NO}_2$

(10) 间羧基偶氮氯膦(CPA-mK): $X = -PO_3H_2$; $Y = -Cl$; $Y' = -COOH$

(11) 间磷酸基偶氮氯膦(CPA-mP): $X = -PO_3H_2$; $Y = -Cl$; $Z' = -PO_3H_2$

(12) 间三氟甲基偶氮氯膦(CPA-mTFM): $X = -PO_3H_2$; $Y = -Cl$; $Z' = -CF_3$

(13) 间乙酰基偶氮硝膦(NPA-mA): $X = -PO_3H_2$; $Y = -NO_2$



余席茂等(28D)合成了一系列不对称双偶氮膦类衍生物。发现助色基在对位、电负性强和具有未共用P-电子对的试剂,与稀土产生极灵敏的显色反应(29D),如对溴偶氮膦(30D、31D),与铈络合物的 $\epsilon = 3.53 \times 10^5$ (713nm),是目前最灵敏的稀土显色剂(32D),利用Mn-EDTA隐蔽,在 ΣY 存在下,测定 ΣCe ,测定下限0.1ppm。间溴偶氮膦是测定稀土总量(ΣRE)试剂(33D)。对乙酰基偶氮膦的灵敏度及选择性均优于偶氮膦Ⅲ,用Zn-EDTA隐蔽,已应用于直接光度测定铸铁、钎基球铁、低合金钢中 $>0.001\%$ ΣCe (34D)。也用于矿石(35D)及土壤(36D)中微量 ΣCe 的测定。倪兆艾(67D)探讨了某些不对称的变色酸双偶氮衍生物和稀土元素的络合反应。用对硝基偶氮膦测定铸铁中 ΣCe (38D)。

吴斌才等(39D)及陈震华等(40D)合成了一系列不对称变色酸双偶氮膦类衍生物,具有更强的成盐基- PO_3H_2 ,可以在较强酸性介质中与稀土反应,抗干扰能力强。间乙酰基偶氮氯膦(偶氮氯膦-mA)比偶氮氯膦Ⅲ的灵敏度高,用 $H_2C_2O_4$ 隐蔽,已应用于铸铁(41D)、低合金钢(42D)中 ΣRE 的测定。用EDTA等多种隐蔽剂,可直接测定岩矿中稀土(43D)。类似的试剂有间-(对)甲酰基偶氮氯膦(44D)。对碘偶氮氯膦(45D)等。间硝基偶氮氯膦(偶氮氯膦-mN)用 $H_2C_2O_4$ 、焦磷酸盐等隐蔽,已用于测定混合稀土(46D、47D)矿石(48D、49D)中 ΣCe 。还报导用于有色合金(50D)、钢铁(51D、52D)、矿石(53D)中稀土的测定。徐钟秀等(54D)研究了此试剂的特性,各种络合物的组成及形成 β 型络合物的条件。也有以对乙酰基偶氮氯膦与间硝基偶氮氯膦联用测定球墨铸铁(55D)及钎基球墨铸铁(56E)中稀土总量和轻、重稀土分量的报导。对硝基偶氮氯膦可用于直接光度测定球铁中稀土(57D)。潘教麦(58D)利用钎具有 β 型显色反应,在一定量铜、铈存在下测定钎。用 $H_2C_2O_4$ 和Zn-EDTA隐蔽,可以测定镍基合金中钎(59D)。赵泓等(60D)研究了对硝基偶氮氯膦的高解作用,以电位滴定法和光度法测定了试剂的各级(pK_1 、 $-pK_2$)离解常数。间羧基偶氮氯膦用 $(NH_4)_2C_2O_4$ 隐蔽,可以直接测定球铁、低合金钢中 ΣCe (61D)。间磷酸基偶氮氯膦与所有稀土元素产生 γ 型反应,仅与 ΣY 产生 β 型反应(62D)。黎心懿等(63D)报导的间三氟甲基偶氮氯膦与 ΣCe 反应, ΣY 不显色,选择性好,可以直接测定钢中 ΣCe 。间磺酸基偶氮氯膦与稀土的络合反应,能用于直接光度测定球铁中稀土(64D)。

刘恒椿等(65D)报导了间乙酰基偶氮硝膦测定铈组新显色剂,选择性好,用 $H_2C_2O_4$ 掩蔽并抑制 ΣY 显色,可测定球铁、高合金钢中 ΣCe 、对乙酰基偶氮羧与铜显色灵敏度高($\epsilon_{738} =$

1.83×10^5), 但钙干扰严重(66D)。

研究不同类型的显色反应, 如 α 型及 β 型反应, 不仅有学术价值, 还可以利用这些反应测定稀土分量。蔡汝秀等(67D)研究了稀土与某些变色酸双偶氮衍生物的 α 型和 β 型显色反应。在一定条件下, 双偶氮磷类试剂与 ΣY 产生 β 型反应, 双偶氮肼类试剂与 ΣCe 产生 β 型反应。但试剂偶氮基的对或间位苯环上必须引入吸电子基, α 型络合物才有可能转变为 β 类络合物。如对(间)甲酰基偶氮磷可在 ΣCe 存在下, 利用 β 型反应测定 ΣY (68D)。但对乙酰基偶氮肼仅与 ΣCe 产生 β 型反应(69D)。

Karyakin等(70D)研究了稀土与茜素、醌茜素、杂环偶氮类试剂的光吸收性质, 选择了测定稀土的试剂。溴邻苯三酚红在钛铁试剂隐蔽下, 可测定混合稀土中铈组稀土(71D)。水杨基荧光酮与硼络合物作为光度测定稀土试剂可以改进显色反应(72D)。吡啶基荧光酮与稀土络合物可用来光度测定稀土(73D)。Atabekyan等(74D)探讨了螺吡喃与稀土的显色反应, 试剂与稀土形成开放(异花青), 络合物具有特征吸收光谱, 可用于光度测定稀土。

铈的光度测定常利用铈(IV)的特殊性能。Jain等(75D)用4-氯-N-苯基内桂氧肟酸与铈(IV)络合物萃取光度测定0.2-30ppm铈。利用4-苯甲酰基-2、4-二氢-5-甲基-2-苯基-3-氢-吡唑-3-酮与铈(IV)萃取光度可测定独居石中铈(76D)。魏复盛等(77D)以伯胺喹啉检定铈(IV), 检出限0.5 μg , 适用于混合稀土中铈(IV)的检定。甲基百里酚兰与铈离子反应, 铈(III)的测定下限0.02ppm, 铈(IV)为0.5ppm(78D)。Kirillov(79D)研究了铈与某些有机磷化合物的络合反应, 有可能在其它稀土存在下测定铈。

(二) 多元络合物显色反应

稀土多元络合物显色反应的研究很活跃, 利用多元络合物体系能提高测定稀土的灵敏度及选择性(80D)。在表面活性剂存在下的胶束增溶光度法取得明显的进展。史慧明等(81D)研究铈-铬天青S-两性表面活性剂(N-十二烷基二甲基胺基乙酸, DDMAA)显色反应, 灵敏度很高($\epsilon = 3.0 \times 10^5$)。在此体系中引入非离子表面活性剂Triton X-100形成混合胶束(82D), 铈的灵敏度不变, 但稀土、钛等多种金属离子产生强烈褪色作用, 提高了反应的选择性。慈云祥等(83D、84D)报导了铈-铬天青S-CPB引入乙醇后, 铈的灵敏度提高近十倍。过量的CPB也使稀土不显色, 用于直接测定纯稀土及钇钪铁氧体中铈。还有应用阴、阳离子表面活性剂溴化辛基三甲胺-硫酸辛酯钠(85D)及CTAB(86D)、Triton X-100(87D)等体系。对表面活性剂增敏型络合物显色反应机理的探讨, 提出了协同微扰生色机理(88D)。郑用熙等(89D)研究铈-漂兰6B-OP体系, 灵敏度高($\epsilon = 2.43 \times 10^5$)。探讨了非离子表面活性剂(OP)的作用机理(90D)。及应用表面活性剂溴化辛基三甲胺-硫酸辛酯钠(91D)、氯化十四烷基二甲基苄基胺(Zeph)体系(92D)。铈-铬青R-CTAB(93D)、铈-苯芴酮-CTAB(94D)体系也有报导。任英等(95D)研究了稀土-吡啶-CTAB显色反应, 可以直接测定氧化钨、轻稀土混合物中铈。Yamashoji等(96D、97D)报导钨-二甲酚橙-CPB体系中阳离子表面活性剂CPB的影响。Kirillov等(98D)在稀土-邻苯二酚紫-CTAB体系中, 用NaF作竞争配位体隐蔽 ΣCe , 可以测定 ΣRE 及 ΣY 。Vekhande等(99D)论述了此体系的络合反应。稀土-甲基百里酚兰-CPB体系用Zn-EDTA隐蔽, 能测定 ΣRE 及 ΣCe (100D)。Nemcova等(101D)研究了稀土-溴邻苯三酚红-阳离子表面活性剂(Septonex)