

稀有元素矿物 微量半微量化学分析

张 静 田淑贵 高思登 等 著

周期	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B	III A	IV
1	1 H 氢 1.00794(7)											
2	3 Li 锂 6.941(2)	4 Be 铍 9.01218									5 B 硼 10.811(5)	6 C 碳 12.011
3	11 Na 钠 22.98977	12 Mg 镁 24.305									13 Al 铝 26.98154	14 Si 硅 28.086
4	19 K 钾 39.0983	20 Ca 钙 40.078(4)	21 Sc 钪 44.95591	22 Ti 钛 47.88(3)	23 V 钒 50.9415	24 Cr 铬 51.9961(6)	25 Mn 锰 54.9380	26 Fe 铁 55.847(3)	27 Co 钴 58.9332	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.546(3)	30 Zn 锌 65.39(2)
5	37 Rb 铷 85.4678(3)	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.9059	40 Zr 锆 91.224(2)	41 Nb 铌 92.9064	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 98	44 Ru 钌 101.07(2)	45 Rh 铑 102.9055	46 Pd 钯 106.42	47 Ag 银 107.8682(3)	48 Cd 镉 112.41
6	55 Cs 铯 132.9054	56 Ba 钡 137.33	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.49(3)	73 Ta 钽 180.9479	74 W 钨 183.85(3)	75 Re 铼 186.207	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.22(3)	78 Pt 铂 195.08(3)	79 Au 金 196.9665	80 Hg 汞 200.59(3)
7	87 Fr 钫 223	88 Ra 镭 226.0254	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭇 (261)	105 Ha 𨨏 (262)	106 Unh 𨨐 (263)	107 Uns 𨨑 (264)					

科学出版社

稀有元素矿物 微量半微量化学分析

张 静 田淑贵 高思登 等 著

科学出版社

1989

内 容 简 介

本书叙述了锂、铷、铯、铍、稀土、钪、铀、钍、锆、铪、钛、铌、钽及钨等矿物的化学分析方法,根据矿物成分的特点,应用纸色层和离子交换等新的分离技术,制定了各种比较合理的系统分析流程,所拟定的方法适合于微量矿物全分析。在各章中,除了叙述各种稀有元素分离及测定方法外,主要以各种矿物为对象,提出了适宜于系统分析的流程,其中包括 67 种矿物的约 82 个方案。此外还对分离测定技术及部分矿物分析方案进行了评述,并阐述了某些矿物的矿物化学问题以及如何选择分析流程等。

本书内容丰富,方法新颖,操作简便,宜于推广,可供有关厂矿及科研部门的实验室分析人员使用,亦可作为大专院校的教学参考书。

稀有元素矿物 微量半微量化学分析

张 静 田淑贵 高思登 等著

责任编辑 谢洪源

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1989 年 12 月第一次印刷 印张: 23 3/4 插页: 3
印数: 0001—570 字数: 551,000

ISBN 7-03-001186-4/P·213

定价: 19.80 元

前 言

著者等配合我所对白云鄂博矿床和华南花岗岩及内蒙古、新疆等地花岗伟晶岩的物质成分的研究等任务,分析了大量的稀有元素矿物的化学成分,并利用化学分离、物相分析和矿物化学研究等手段,协助有关人员解决了某些地质问题。其中:①从白云鄂博极细小而复杂的铁矿石中分离出了铌铁矿,并做了化学分析,提交了白云鄂博矿区铌铁矿第一个全分析数据,解决了铁矿石中Nb的存在状态问题,为冶炼和综合利用提供了依据(第八章附II);②研究发现了易解石族矿物第一个含Ta新变种——富Ta易解石(张静等,1964);③实验研究了晶质铀矿化学组成—相变—溶解度—结构之间变化的相关关系(第七章第六节);④实验研究了易解石族矿物化学性质及化学组成特征问题(张静,1988)……等。在完成上述工作的同时,积累了大量的分析数据,并实验研究了各种矿物的分析方法。因此,本书是作者等30多年来开展稀有元素矿物实验研究与实践经验的总结。

关于稀有元素矿物分析研究工作,大致经历了建立、改进、创新等阶段,由常量向半微量、微量和微粒方向发展的过程,这种趋势与分析化学分离技术及测定方法的迅速发展有密切关系。例如,沉淀分离方法很难使Nb与Ta,Zr与Hf,U,Th与RE,以及RE之间等彼此分离,而纸色层和离子交换方法能将它们很好地分开。又如,应用纸色层分离方法分析稀有元素矿物时,矿样量不可能再称取0.5g,而适宜的矿样量是5—10mg或更低一些。再如,应用铬天青S比色法、结晶紫比色法、氯代磺酚C比色法、偶氮胂III比色法,分别对矿物中的Al,Ta,Nb和Th,U,RE测定时,矿物称样量相应减少。郭承基教授通过工作的实践,及时指出了矿物分析向微量和微粒方向发展的必要性和可能性,在他的指导下,作者等经过实验,于1972—1976年间分别发表了数篇有关微量和微粒矿物分析的文章:铈铁矿-钽铁矿族矿物微粒分析(中国科学院地球化学研究所稀有元素矿物化学实验室,1972);烧绿石-细晶石族矿物的微量化学分析¹⁾;独居石和磷钇矿的微量全分析——纸色层系统(高思登等,1976);微量变种锆石的系统分析——纸色层分离系统(田淑贵等,1976);铌(钽)、铁、铀、钍的纸色层分离及其在微量矿物全分析中的应用(杨启顺等,1976);铋、碲、铂、钯类矿物微量系统连测法(庄燦甫,1976)……等。此后,微量和微粒矿物分析方法逐渐在国内得到推广和应用,同时也引起了国外同行们的注意,他们来信询问情况和索取有关资料,并对此表示赞赏。

在岩矿分析中,矿物分析、岩石分析和元素分析有共同性,也有各自的特点。矿物分析不象元素分析以某元素为主的那样单纯,也不象岩石分析那样有足够的试样量,因此可以根据具体情况和需要,分别取样,单独进行测定。矿物分析的主要特点是,一般要求从一份称样中,经过系统分离,测定出矿物化学成分。为了减少元素间的相互干扰,并使痕量元

1) 张 静, 1973, 烧绿石-细晶石族矿物的微量化学分析。

素能得到浓缩富集,分离工作是非常需要的。因此,本书中除了作者们研究、创立和制定的纸色层分离方法外,还系统全面地收集和介绍了离子交换、溶剂萃取、沉淀等分离方法。书中制定的系统分离流程方案,不可能对所有元素分离的精确程度都一样,对不能完善分离的那些元素,需要另取矿样单独进行测定。经过长期的实践证明,系统分析和重点检查相结合的矿物全分析方法是有效的,能得到较好的分析结果。

在各种矿物分析方法中,从实际应用的需要考虑,本书在编写上力图使各种分析系统保持完整,因而保留了适当的重复部分。

本书于1982—1985年进行编写,初稿于1985年9月完成,并请侯瑛、戴逢福、王永茂、朱咏煊、徐淑琼等同志审阅评议。根据评审者提出的意见,作者做了修改和补充。

本书第一章由高思登、王俊文、宴智、张静执笔;第二章由张静、杨启顺、史富生执笔;第三章由雷剑泉、潘景瑜、李乙雨、张静执笔;第四章由田淑贵执笔;第五章由田淑贵执笔;第六章由张静、潘景瑜、高思登执笔;第七章由张静、高思登、田淑贵执笔;第八章由张静、李乙雨、潘景瑜、雷剑泉执笔;第九章由杨启顺、李乙雨、史富生执笔;附录由李乙雨、潘景瑜、张静执笔。此外,林铁、刘欣芳也参加了部分实验和编写工作。

初稿修改以后,由张静、田淑贵、高思登、向晓荣进行统编。最后,全书由张静复审定稿。

由于我们水平所限,书中缺点和错误难以避免,诚望读者批评指正。

作者

1986年10月

目 录

前言.....	iii
第一章 锂、铷、铯及其矿物.....	1
第一节 化学性质及主要化合物	1
第二节 分离及测定方法	3
第三节 原子吸收分光光度法测定锂、铷和铯及其他元素	9
第四节 矿物概述	24
第五节 矿物全分析方法	24
第六节 锂、铷、铯矿物化学	33
第二章 铍及铍矿物.....	36
第一节 化学性质及主要化合物	36
第二节 分离方法	37
第三节 测定方法	39
第四节 矿物概述	44
第五节 矿物全分析方法	46
第六节 铍矿物化学	61
第三章 稀土及稀土矿物.....	65
第一节 化学性质及主要化合物	65
第二节 分离方法	67
第三节 测定方法	69
第四节 矿物概述	73
第五节 矿物全分析方法	84
第六节 钪的分析	119
第七节 稀土元素晶体化学与矿物化学	125
第四章 钛及钛矿物.....	132
第一节 化学性质及主要化合物	132
第二节 分离方法	133
第三节 测定方法	135
第四节 矿物概述	139
第五节 矿物全分析方法	141
第五章 锆、铪及锆铪矿物	152
第一节 化学性质及主要化合物	152
第二节 分离方法	154
第三节 测定方法	157
第四节 矿物概述	164
第五节 矿物全分析方法	165

第六章 钍及钍矿物.....	180
第一节 化学性质及主要化合物	180
第二节 分离方法	183
第三节 测定方法	189
第四节 矿物概述	197
第五节 矿物全分析方法	199
第七章 铀及铀矿物.....	211
第一节 化学性质及主要化合物	211
第二节 分离方法	213
第三节 测定方法	225
第四节 矿物概述	233
第五节 矿物全分析方法	240
第六节 晶质铀矿物化学实验	252
第八章 铌、钽及铌、钽矿物.....	258
第一节 化学性质及主要化合物	258
第二节 分离方法	261
第三节 测定方法	268
第四节 矿物概述	277
第五节 矿物全分析方法	283
第九章 钨、钨矿物及其他	348
第一节 钨及钨矿物	348
第二节 微量单矿物中砷、磷、硅的纸色层分离及测定	354
第三节 焦硫酸钾高温脱水重量法测定褐帘石中的二氧化硅	357
附录.....	359
参考文献.....	370

第一章 锂、铷、铯及其矿物

第一节 化学性质及主要化合物

一、化学性质

因为 Li, Rb, Cs 同属于周期表第一主族 (IA) 的元素, 原子的最外层只有一个电子, 不再有加合电子的趋势, 所以在化学反应中它们都很容易释放出外层电子而形成稳定的一价阳离子。因它们的氧化物与水作用时生成强碱, 故被称为碱金属。单质状态的 Li, Rb, Cs 均呈银白色, 并具有强烈的金属光泽。它们都有比重小、硬度小、熔点低、沸点低、导电性强及化学性质极活泼等特征。蒸气状态的 Li, Rb, Cs 都带有特征的颜色。

Li, Rb, Cs 的电离势分别为 5.4V, 4.2V 和 3.9V, 按 $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ 的顺序逐渐减小。因为原子的电离势愈小愈容易失掉电子, 所以随着原子量的增加, 其电子亲合力逐渐减弱, 化学活性逐渐增大。如 Cs 的化学性质最活泼, 其氢氧化物的碱性也最强。

二、主要化合物

碱金属元素在所有化合物中均以离子状态存在。它们的化合物一般具有熔点高、挥发性低、在水中溶解度大和在非极性溶剂中溶解度小的特征。不同的是 Li 的碳酸盐、磷酸盐、氟化物、砷酸盐以及硬脂酸盐等的溶解度很小。因此, Li 的某些性质接近于 Ca 和 Mg 而类似碱土金属。

(一) Li 化合物

Li 和 Na 的氯铂酸盐、高氯酸盐和酸式酒石酸盐是可溶的, 而 Rb, Cs 和 K 的相应盐类则较难溶解。在丙酮、戊醇等有机溶剂中, Li 的氯化物易于溶解, 因而被用于混合碱金属中 Li, Na 与 K, Rb, Cs 分离。

氯化锂和硝酸锂都易溶于水。氯化锂与氯化钾和氯化钠所不同之处是前者能溶于饱和的醇类、酮类, 甚至可以溶于乙醚、煤油、氯仿及吡啶中生成一系列溶剂化合物, 如 $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{LiCl} \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 等。

溴化锂和碘化锂的性质与氯化锂相似, 它们比氯化锂更易溶解于水, 也能溶于有机溶剂。

硫酸锂 (Li_2SO_4) 是极易溶于水的盐类, 但与氯化锂不同, 它的溶解度是随温度的升高而降低, 几乎不溶于有机溶剂中。

碳酸锂 (Li_2CO_3) 与其他碱金属碳酸盐不同之处是在水中的溶解度很小, 并随温度的增高而减小。

氟化锂 (LiF) 比碳酸锂的溶解度小, 它不溶于有机溶剂, 而溶于氢氟酸中生成酸式盐 (LiHF_2)。氟化锂亦能溶于硝酸及硫酸中, 但在盐酸中的溶解度不大。

正磷酸锂 (Li_3PO_4) 及偏硅酸锂 (LiSiO_3) 的溶解度也很小, 而酸式磷酸锂 (LiH_2PO_4) 却极易溶于水。

Li^+ 与过碘酸铁反应生成的高铁过碘酸钾锂 (LiKFeIO_6) 是淡黄近于白色的沉淀, 反应灵敏并用于定性鉴定锂离子和间接比色法测定 Li 。

(二) Rb, Cs 化合物

Rb 和 Cs 的化学反应能力很强, 在氧及空气中能自燃, 与卤素作用发生瞬时的燃烧, 与 S 及 P 作用能引起爆炸。Rb 和 Cs 与水作用也特别猛烈甚至在很低温度时仍能进行, 反应后生成 RbOH 和 CsOH 。

氢氧化物 氢氧化铷 (RbOH) 和氢氧化铯 (CsOH) 是所有金属氢氧化物中碱性最强的, 这种无色的物质在空气中极易潮解而变成糖浆状的液体, 它们的水溶液能腐蚀玻璃、瓷器甚至铂金。

氧化物 Rb 和 Cs 在氧气中加热生成黄色的过氧化物 RbO_2 及 CsO_2 , 它们与水及稀酸作用则生成过氧化氢。Rb 和 Cs 的氧化物有 Rb_2O 和 Cs_2O , 前者是亮黄色, 而后者是橙色。

普通盐类 Rb 和 Cs 的硝酸盐、氯化物、硫酸盐和碳酸盐的性质皆与相应的钾盐相似, 它们都易溶于水, 其中碳酸盐的溶解度最大。

Rb 和 Cs 的高氯酸盐、高锰酸盐和高铈酸盐在水中溶解度较小。如在高氯酸盐中溶解度最小的是 RbClO_4 , 而溶解度最大的是 KClO_4 。在高锰酸盐中溶解度最小的是 CsMnO_4 。

络合盐 与 K 等元素相比较, Rb 和 Cs 的一个最大的特点是具有生成复盐和络合盐的倾向, 这在 Rb 和 Cs 的化学性质中是很重要的。

一般说来, 元素的离子半径较大而电荷数又较低时, 不会成为络合物形成体, 因此, Rb 和 Cs 本身都不是络合物的形成体。不过, 由于它们的极化作用很小, 因此可以和那些与其他金属都不能生成稳定盐类的络合酸形成稳定的络盐, 如氯铂酸络盐和氯锡酸络盐。

Rb 和 Cs 的络盐及复盐有较高的稳定性, 在水和其他溶剂中的溶解度都较小, 并且与简单盐类的溶解度相反, 即由 $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ 和 Cs , 其络盐及复盐的溶解度逐渐减小。例如氯铂酸铷 (Rb_2PtCl_6) 和氯铂酸铯 (Cs_2PtCl_6) 比氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 的溶解度小百倍以上, 而且 Cs_2PtCl_6 比 Rb_2PtCl_6 的溶解度还要小。因此, 氯铂酸 (H_2PtCl_6) 常被用来分离 Rb, Cs 和 K, 但分离不很完全。由于 Pt 的价格昂贵, 因此常用氯锡酸 (H_2SnCl_6) 来代替它。氯锡酸络盐 (Rb_2SnCl_6 , Cs_2SnCl_6) 能溶解于水, 但在浓的乙醇-盐酸溶液中溶解度却很小。

另外, 因 Rb 与 Cs 的络盐在溶解度上也有很大差别, 故可以使 Rb 和 Cs 分离。如 Cs 与三氯化铋或碘化铋能生成难溶的络合盐 ($\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) 沉淀出来, 而相应的 Rb

盐却因溶解度较大而留在溶液中。但是由于 Rb 和 Cs 的化合物在性质上与 K 的化合物很相似,因此当有大量 K 存在时,分离或测定 Rb 或 Cs 都是很困难的。

复盐 Rb 和 Cs 的硫酸盐与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等的硫酸盐作用生成硫酸复盐(矾)。工艺上有时可利用 K, Rb, Cs 等的铝矾 $[\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 溶解度的不同把它们分开。如在 15°C 时它们的溶解度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$) 分别为:钾矾——4.80、铷矾——1.25、铯矾——0.35。

Rb 和 Cs 的卤化物特别是氯化物,与 Cu, Fe, Zn, Cd, Hg, Mg 的氯化物在一定介质中也能形成多种复盐。如在自然界,含 Rb 和 Cs 的光卤石 ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 分布极广,是主要的工业矿物。

多卤化物 Rb 和 Cs 容易形成稳定的多卤化物。例如: RbI_3 , RbClBrI , RbFICl , CsI_3 , CsI_4 , CsBr_3 , CsI_2Br , CsIBr_2 及 CsFICl_3 等。这一特性不同于其他碱金属,曾被应用于容量法测定 Rb 和 Cs。

杂多酸盐 Rb 和 Cs 与 W, Mo 的杂多酸能形成多种杂多酸盐,其中较重要的是溶解度极小的铷硅钨酸盐和铷硅钼酸盐 ($\text{Rb}_8\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}$, $\text{Rb}_4\text{K}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}$), Cs 也能生成相应的盐类。Rb 或 Cs 与硅钼酸反应所形成的沉淀是细小的黄色晶体。而在该条件下 Li, Na, K 和碱土金属都不生成沉淀,只有银离子和铊离子能产生类似的反应。

第二节 分离及测定方法

Li, Rb, Cs 和 Na, K 的激发电位很低,即使在本生灯一类的低温火焰中,不仅原子核的外层电子也会受激发产生跃迁,而且产生的光谱比较简单。所以,火焰分光光度法和原子吸收分光光度法都被广泛用于 Li, Rb 和 Cs 等的测定。这些方法有灵敏度高,检出限低和干扰元素少等优点。

一、矿样的分解

在碱金属分析中,试样的分解一直沿用两种经典的方法,即劳伦斯·史密斯法和贝齐里乌斯法。

劳伦斯·史密斯烧结法是将试样与等量的氯化铵和 8 倍于样品量的碳酸钙均匀混合,在指形铂坩埚中加热烧结,使氯化铵升华并离解为 NH_3 和 HCl 。生成物与碳酸钙反应生成细粒的氯化钙,再进一步加热时,碳酸钙慢慢释放出二氧化碳,剩余氧化钙和氯化钙的混合物与试样作用生成硅酸钙和碱金属氯化物。然后用水浸取使可溶性的碱金属氯化物进入浸取液,残渣中含有 Al, Mg, Ba, Fe, Zn, Si, F, B 等。浸取液中除含有碱金属外,还有少量 Mg 和过量氯化钙以及氢氧化钙。往浸取液中加入氨性碳酸铵使 Ca 生成沉淀分离后,即可进行碱金属的测定。

劳伦斯·史密斯烧结法不仅只能用铂坩埚,而且必须是带有盖子的指形坩埚。试样的混合与装填,坩埚的安放,加热温度与时间的控制以及烧结物的浸取等都必须严格遵守操作规则,否则便难以获得准确的结果。如果试样和试剂混合得不好,那么反应就会不完全。在研磨混匀操作时,加一点乙醇则要比干粉混合均匀得多。在不溶残渣中总是剩有微

量碱金属,特别是痕量 Li,但是,经充分洗涤以及适当地增加混合溶剂的用量,会有助于把这种损失降低到尽可能少的程度。

在碳酸钙热分解时,碱金属氯化物会呈粉尘而损失,也可能在灼烧时因挥发而损失,还可能由于提取不够充分而留在残渣中。前两种损失可以通过冷却坩埚的边缘或盖子而消除,最好在坩埚的一端配一个抽气吸收装置。

劳伦斯·史密斯烧结法中,氯化铵可以用氯化钙或氧化钙加氯化钙代替。这一改进节省了时间,因为不必先破坏氯化铵,也降低了加热时细颗粒的损失。

有人认为:劳伦斯·史密斯烧结法不适宜于测定 Li, Rb, Cs,因为这些金属没有全部转变成可溶状态,给下一步分离时造成损失。实际上,这很可能仍是一个操作问题。

贝齐里乌斯法是用氢氟酸或氢氟酸和硫酸、氢氟酸和高氯酸的混合酸分解样品,这种方法比较快速、简便。由于火焰分光光度法和原子吸收分光光度法不需要过多的分离步骤,因此该分解方法比较方便并已被广泛应用于测定 Li, Rb, Cs 和其他碱金属。

氢氟酸分解样品,必须先将试样磨细,然后用水润湿,这样,不会因为酸与试样反应所生成的气体挥发而导致粉尘损失。因为许多硅酸盐矿样与氢氟酸反应迅速,所以单用氢氟酸比用它和其他酸的混合物对样品的作用更快。因此,这时只需把样品破碎为小块,而不必过细研磨以防粉尘损失。分解时一般需要 10 倍过量的酸。样品分解后,可以直接用氢氟酸溶液进行下一步操作,也可以与低挥发性酸一起蒸发除去 F 后再进行测定。如果在氢氟酸溶液中,用火焰分光光度法或原子吸收分光光度法直接测定碱金属,在一定条件下也是可以的。

在分解样品后,让氢氟酸溶液与浓硫酸或 70% 的高氯酸一起蒸发冒烟,可除去溶液中的 F,有人建议加入生石灰沉淀氟离子并能载下 Fe, Al 等元素。还有人改用氢氟酸-硫酸-高氯酸或氢氟酸-硝酸-高氯酸,效果大致相同。

实际操作中,可将适当的酸与氢氟酸同时加入样品中。当氢氟酸和硫酸或高氯酸一起使用时,需要加入 10 倍过量的氢氟酸和比较少量的其他低挥发性酸,比如分解 1g 样品需要用 10—15 ml 氢氟酸和 0.5—4 ml 硫酸,放在沙浴或电热板上蒸发至硫酸或高氯酸冒烟。对于很稳定的矿样,需要补加氢氟酸并重复蒸发至冒烟。冷却后用水或低挥发性酸从边缘朝下仔细淋洗器皿并重新冒烟,可以除去残留的痕量 F。除 F 时,如果用高氯酸蒸发一次则可能残留下 1.5—5 μg F,蒸发两次留下 0.7—1 μg ;若用硫酸蒸发,残留的 F 分别为 0.7—0.8 和 0.4—0.6 μg 。当样品中含有大量 Al 时, F 与 Al 结合生成络合物被掩蔽,但要完全除去 F 也是相当困难的。对于含有大量 Na 和 Al 的硅酸盐样品,用氢氟酸和高氯酸分解并蒸发至冒白烟,当用盐酸浸取残渣时,会发现难溶的氟铝酸钠。在这种情况下,应该分几次加入浓硫酸或高氯酸反复蒸发至冒白烟;或用焦硫酸钾熔融残渣以分解 F。在处理前先加入些石英使 F 以四氟化硅的形式蒸发掉,效果将会更好。

挥发性酸是选择硫酸还是高氯酸,取决于样品的成分。如用高氯酸则不会出现难溶的碱土金属和 Al 的硫酸盐。高氯酸盐还可以通过灼烧分解,得到碱金属氯化物和其他元素的氯化物与氧化物。硫酸除去氟化物比较彻底且可防止和降低某些元素的挥发。

当有绿柱石、锆石、铬铁矿、黄玉、锡石、刚玉、尖晶石、金红石、夕线石等矿物存在时,用该法分解样品有困难。大多数难溶的硅酸盐矿物均可在加压容器内完全分解,有时仅需温热很短时间。对于某些难分解的硅酸盐矿物,也可以将样品研磨得很细,放在铂坩埚

中经高温灼烧后用氟化铵熔融分解。灼烧除去过量的氟化铵，加入硫酸蒸发至冒白烟使氟化物全部转化为硫酸盐。

用放射性同位素示踪法对劳伦斯·史密斯烧结法和贝齐里乌斯酸溶法进行检查，发现两种方法中 Rb, Cs 均有不同程度的损失，而烧结法的损失更为严重。用氢氟酸和高氯酸在坩埚中开盖分解硅酸盐样品，Rb, Cs 挥发损失约为 1.1—1.4%。加盖分解时，损失可降到 0.2—0.3%。用劳伦斯·史密斯烧结法在 900℃ 分解试样，Rb 的损失为 1.3—1.6%，Cs 的损失为 3.1—4.4%，对于较高含量的 Rb, Cs 测定，这种丢失更须注意。

二、Li 分离及测定

测定 Li 的经典方法是古契法，该法利用碱金属盐在戊醇等有机溶剂中的溶解度不同，将 Li 和 K, Na 分离，然后以硫酸锂重量法测定它。除戊醇外，也有利用乙醇-乙醚、吡啶和丙酮为溶剂的方法。此外，还有使 Li 呈 LiIO_4 析出，再溶于酸中，继用硫代硫酸钠滴定析出碘的容量法；用碳酸锂饱和的乙醇溶液分离碱金属碳酸盐，滴定与 Li 结合的碳酸根的间接容量法；在碱性介质中析出 LiKFeIO_4 沉淀，使溶解于盐酸后，用硫氰酸钾比色法测定 Fe，根据 Li 与 Fe 之比值计算 Li 含量的间接比色法；将 LiKFeIO_4 沉淀溶解于酸，用硫代硫酸钠滴定所析出碘的容量法；Li 与硬脂酸铵生成很细的硬脂酸锂悬浮物的浊度法以及预先分离 Ca, Mg 等干扰元素，使 Li 与钍试剂生成黄色络合物，而直接测定 Li 的光度法等。

以 Li_2SO_4 形式称重的经典重量法，一直被用作测定高含量 Li 的可靠方法。具有良好精确度的 LiKFeIO_4 容量法，是测定较低含量 Li 的较好方法，但这些方法的操作都极其繁杂。

随着物理方法的不断普及，各种测定 Li 的物理化学方法也日臻完善，如火焰分光光度法、原子吸收分光光度法、X 射线荧光光谱法、中子活化法和同位素稀释质谱法等等，都具有很高的灵敏度、精度和快速、简便等优点，其中火焰分光光度法和原子吸收分光光度法已被广泛应用于各类对象中 Li 的测定。

(一) 重量法

试样用氢氟酸-硫酸或碳酸钙-氯化铵分解。沉淀分离 Ca, Mg, SO_4^{2-} 和过量 Ba 并除去铵盐。用乙醇-乙醚混合溶剂提取氯化锂，使 Li 从其他碱金属氯化物中分离出来，然后将氯化锂转变成硫酸锂，称重。

试 剂

氢氧化钡	饱和溶液。
碳酸铵	10% 水溶液，使用时新配制。
无水乙醇	分析纯。
无水乙醚	分析纯。

操 作 方 法

称取约 0.1 g 矿样放于铂坩锅中用水润湿, 加入 5—6 滴浓硫酸和 10—15 ml 氢氟酸加热分解, 继续蒸发至大量白烟逸出。冷却, 用蒸馏水溶解, 转移入 250 ml 烧杯中, 将溶液体积调整为约 100 ml, 温热片刻溶解残渣, 滴加饱和氢氧化钡溶液至 $\text{pH} = 12$, 加热保温约 30 min, 用快速滤纸过滤, 沉淀用热水洗涤数次后弃去。滤液用盐酸中和至酸性并煮沸, 再用氨水中和至微碱性, 加入 10% 碳酸铵溶液 10 ml, 搅拌并煮沸 5 min, 过滤。滤液收集在 250 ml 烧杯中。

将滤液蒸发至干, 除去铵盐, 冷却后加几滴水溶解残渣, 加入 1—2 滴浓盐酸和 20 ml 无水乙醇, 搅拌后再加入 60 ml 无水乙醚, 搅拌并放置数分钟, 待 K, Na 等氯化物沉淀析出后用快速滤纸过滤。沉淀以乙醇-乙醚混合液 (1:5) 洗涤, 滤液收集在 250 ml 锥形瓶中, 小心蒸发干并冷却, 然后将锥形瓶中的干渣用蒸馏水洗入已灼烧至恒重的铂坩锅中, 小心蒸干。冷却后滴入 2—3 滴浓硫酸, 在电炉上加热驱除过量硫酸, 放入马弗炉中在 800°C 灼烧 20 min, 称重, 并继续灼烧至恒重。试样中氧化锂的百分含量按下式计算:

$$\text{Li}_2\text{O}\% = \frac{G \times 0.2718}{W} \times 100\%$$

式中 G 为称得硫酸锂沉淀的重量 (g); W 为称取试样的重量 (g); 0.2718 为由硫酸锂换算成氧化锂的换算系数。

(二) 火焰分光光度法

火焰分光光度法测定 Li 时, K, Rb, Ca, Sr 有较明显的影响。试样经酸分解后可用草酸盐将 Ca, Sr 分离, 或者在标准溶液系列中加入一定量的钾盐和铝盐, 以消除 K, Ca 和 Sr 的干扰。

测定时, 一般采用空气-乙炔火焰, 被测谱线的波长为 700 nm。

试 剂

氯化钾溶液	每毫升含氧化钾 10 mg.
硫酸铝溶液	每毫升含氧化铝 25 mg.
Li 标准溶液	每毫升含氧化锂 500 μg .

标准曲线绘制

将标准溶液稀释到所需浓度。移取 50, 100, 150, 200...1 000 μg Li_2O 标准溶液, 分别放入 100 ml 容量瓶中。各加入 1:1 硝酸 2 ml, 氯化钾溶液 10 ml, 硫酸铝溶液 10 ml, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用空白溶液和最高浓度溶液分别调仪器零点和最大读数, 然后依次测定标准系列, 绘制相应的曲线。

操 作 方 法

称取 50 mg 矿样于铂皿中或铂坩锅中, 用水润湿, 加入盐酸 3—5 ml, 低温蒸发至近

干。加入氢氟酸 10—15 ml, 1:1 硫酸 2—5 ml, 加热至冒尽三氧化硫白烟。冷却后, 加入 1:1 硝酸 2 ml 和少许蒸馏水, 温热溶解盐类并冷却。将溶液转移至 100 ml 容量瓶中, 加入氯化钾溶液 10 ml, 硫酸铝溶液 10 ml, 用水稀释至刻度摇匀, 吸取清液进行 Li 的测定。

三、Rb, Cs 分离及测定

测定高含量 Rb, Cs 的重量法中, 除了著名的氯铂酸盐和高氯酸盐法之外, 还有使 Rb 沉淀为 Rb_2SnCl_6 和使 Cs 沉淀为 $\text{CsCl} \cdot 4\text{SbCl}_3 \cdot \text{FeCl}_3$ 络合物的方法。测定 Cs 的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 重量法是一个比较特效的方法, K, Na, Li, Rb, Ca, Mg, Al 等元素都无干扰, 适合于铯榴石中 Cs 的测定。

文献中还报道过 2, 2', 4, 4', 6, 6' 六硝基二苯胺测定少量 Rb, Cs 的重量法; EDTA 间接络合滴定法; 使 Rb, Cs 生成硅钼酸盐后间接测定钼酸根的比色法和分别将 Rb, Cs 三重亚硝酸盐溶解, 测定其中亚硝酸根的间接比色法等。

目前, 对岩矿中微量 Rb, Cs 的测定, 几乎都用火焰分光光度法、原子吸收分光光度法、X 射线荧光光谱法或同位素稀释质谱法等。这些方法不需要预先完全定量分离 K, Kb 和 Cs, 同时具有高灵敏度和良好的重现性以及简便、快速等优点。但是, 对于高含量的 Rb 或 Cs, 其测量误差将明显增大, 此时仍需使用具有高准确度的经典化学方法进行测定。

(一) 重量法

按测定碱金属的常规方法分解试样, 分离出 Rb 和 Cs, 以氯锡酸盐的形式测定 Rb 与 Cs。

试 剂

无水乙醇 分析纯。

盐酸 1:4 稀盐酸。

酒石酸溶液 5% 水溶液。

盐酸-乙醇混合溶液 一份浓盐酸与两份乙醇相混合。

四氯化锡饱和溶液 四氯化锡溶于上述盐酸-乙醇的混合溶液中。

三氯化铈溶液 30 g 三氯化铈溶于 100 ml 冰乙酸中。

三氯化铈洗液 5 g 三氯化铈溶于 100 ml 冰乙酸中。

操 作 方 法

用测定碱金属的常规方法分解试样, 在碱金属氯化物溶液中, 用氯铂酸分离出 K, Rb 和 Cs。K, Rb, Cs 的氯铂酸盐沉淀用甲酸铵处理并还原析出 Pt, 过滤及洗涤。将滤液蒸发至干并除去铵盐, 用几滴水将盐类溶解, 在搅拌下加入约 5 ml 盐酸-乙醇混合溶液, 滤去氯化钾沉淀。收集滤液并煮沸, 在摇动下加入经煮沸的四氯化锡饱和溶液, 静置 4h 后

用砂心坩埚过滤,以无水乙醇洗涤沉淀,于 110℃ 烘干,称重,得氯锡酸铷、铯的总量(即 $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6 + \text{Cs}_2\text{SnCl}_6$).

将氯锡酸铷、铯溶于 5% 酒石酸中,通入硫化氢至饱和,然后滤去硫化锡沉淀。将滤液收集在瓷蒸发皿中,蒸发至干,小心灼烧以破坏酒石酸,加入相当于 Rb, Cs 氯化物总量的三氯化铁,以少量水溶解并注入约 10 ml 冰乙酸,加热至沸腾,再加入 30% 三氯化铋冰乙酸冷溶液 6—7 ml,在水浴上加热 1h,放置 12 h,用砂心坩埚过滤 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ 沉淀,以 5% 三氯化铋冰乙酸溶液洗涤。将沉淀溶解于 1:4 的盐酸中,通入硫化氢至饱和,滤去硫化铋沉淀。把滤液收集在已灼烧称重的小瓷皿中,蒸发至干,稍加灼烧,冷却后称重。最后把称得的 CsCl 换算成 Cs_2SnCl_6 。从 $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6 + \text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ 中扣除 Cs_2SnCl_6 ,便是 Rb_2SnCl_6 的重量。

(二) 火焰分光光度法

试样用氢氟酸-硫酸分解后,一般可直接用于测定。大量的 Fe, Al 对测定有影响,可用尿素或碳酸铵分离。K 对 Rb, Cs 的发射谱线有增强作用,可加入一定量的 K,以消除其影响,并提高测定的灵敏度。对于含 Rb, Cs 特别低的样品,可采用亚硝酸钴钠使微量 Rb, Cs 与大量 K 盐共沉淀得到富集。

Rb, Cs 的测定,一般采用空气-乙炔火焰,被测谱线的波长分别为: Rb 794.8 nm, Cs 852.1 nm.

试 剂

氢氟酸 分析纯。

硫酸 1:1 的溶液。

尿素 分析纯。

硫酸钾溶液 每毫升含氧化钾 20 mg.

Rb 标准溶液 称取纯净干燥的硫酸铷 1.4279 g,用少量水溶解后,移入 1 000 ml 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。1 ml 溶液中含 1 mg Rb_2O 。

Cs 标准溶液 称取纯净干燥的硫酸铯 1.2839 g,用少量水溶解后,移入 1 000 ml 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。1 ml 溶液中含 1 mg Cs_2O 。

标准曲线绘制

准确分取 100, 200, 300..., 1 000 μg Rb_2O 或 Cs_2O 标准溶液,分别放入已盛有 15 ml 硫酸钾的 100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。以其中一个只含硫酸钾溶液 15 ml,而不含 Rb 或 Cs 的作为空白溶液。然后用浓度最大的一份标准溶液与空白溶液分别调节仪器读数的最大值和零点,并依次测量标准溶液系列中其余各点,绘制标准曲线。

操 作 方 法

称取约 50 mg 矿样放于铂皿中并用水润湿,加入 10—15 ml 氢氟酸和 1:1 盐酸 5 ml,轻轻摇匀,在水浴或电热板上低温蒸发至近干。冷却后,加入 10 ml 氢氟酸和 1:1 的硫

酸 5ml, 蒸发至冒 SO_2 白烟。稍冷后再加少量水和 1:1 的硫酸 0.5—1 ml, 继续蒸发至 SO_2 白烟冒尽。冷却后用热水浸取, 将溶液移入 250 ml 烧杯中, 稀释至 100 ml 并加入尿素 2 g, 盖上表面皿后加热至微沸并蒸发至溶液体积约 50 ml, 然后趁热过滤入 100 ml 容量瓶中, 用热水洗涤烧杯和沉淀 4—5 次, 冷后用水稀释至刻度, 摇匀。取部分溶液先进行 K 的火焰分光光度测定。

另取一部分溶液, 根据已知的 K 含量补加硫酸钾溶液, 使被测溶液与标准溶液中 K 含量一致, 分别测定 Rb 和 Cs。

第三节 原子吸收分光光度法测定锂、铷和铯及其他元素

原子吸收分光光度法作为一种实用的分析方法, 已经有三十年的历史。由于它分析速度快、选择性好、灵敏度高、干扰较少, 再加上采用各种新技术而使此分析方法日趋完善, 因此目前这种分析方法已成为化学实验室广泛使用的分析手段。这种分析方法可以测定 70 多种元素, 应用较广的约有 30 种。近年来, 在稀有元素矿物分析中也越来越多地采用原子吸收分光光度法。本节将扼要地介绍原子吸收分光光度法的基本原理、仪器设备、干扰及干扰的消除以及它们的发展近况等, 并就稀有元素矿物涉及到的部分元素的分析方法进行讨论。

一、原 理

原子吸收分光光度法是根据基态原子对光能的吸收来测定元素含量的一种分析方法。将发射某一元素特征谱线的光源通过该元素的原子蒸气, 一部分能量就被该元素的基态原子吸收, 所吸收能量的多少与基态原子浓度有关, 测定被吸收的能量则求得该元素含量。在 3 000 K 以下原子蒸气中激发态原子少到可以忽略不计时, 即可看成全部处于基态。这样, 能量的吸收与基态原子浓度之间在一定范围内的关系符合朗白-比尔定律:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_\nu CL}$$

式中 I_0 为入射光强度; I 为透过光强度; L 为原子蒸气浓度; K_ν 为在频率为 ν 时的吸收系数。

当原子蒸气厚度为一定时, 设 $K = K_\nu L$, 则上式可化为:

$$I = I_0 \cdot e^{-KC} \quad \text{或} \quad \frac{I_0}{I} = e^{KC}$$

$$\text{设 } A = \lg \frac{I_0}{I} \quad \text{则 } A = K \cdot C$$

式中 A 为消光度, 它与原子蒸气浓度成线性关系。这就是原子吸收分光光度法做定量分析的依据。

二、仪器及其使用

原子吸收分光光度计主要由光源、原子化器、单色仪和检测器四个部分组成。

光源有空心阴极灯、无极放电灯、蒸气放电灯、火焰和连续光等。其中以空心阴极灯最为常用,其次是无极放电灯。因为空心阴极灯有较好的稳定性和发射强度,并且发射的待测元素的锐线光谱的半宽度小于吸收光谱的半宽度。使用空心阴极灯一般要按厂家推荐的工作电流范围。电流过高会使噪音增大、灵敏度下降、寿命缩短。电流过低会引起信噪比下降、放电稳定性变差。如果需要降低时,一般最多只能降低到推荐工作电流的三分之二,但最佳的灯电流最好应由实验确定。灯光通电以后需要预热 5—20 min 再使用,长久不用的灯,由于漏气或灯内材料放出的杂质气体能使灯的发射强度下降,稳定性变坏,因此,这时可利用电流反向器,用 5 mA 电流,颠倒正负极点燃数分钟。如效果不显著,可用最大允许电流点燃 20—30 min 以提高吸气剂的效率,而迅速捕集灯内杂质气体。这对绝大多数灯是有效的,只对少数灯如 As, Ba, Mg, Hg, K, Na, Ru, Sr, Te, Tm, 等无效。有些元素的空心阴极灯如 As, Se, Te 等因其强度太低,或有引起干扰的非吸收共振线,这时最好改用无极放电灯,其发射强度比空心阴极灯高得多,对个别元素如 Cd 可高达 1 000 倍。无极放电灯要用专用电源供电,使用时应按照厂家推荐的功率一般为 7—8 W,在保证较好稳定性和足够强度的前提下,可在 ± 1 W 的范围内调整。在可能条件下尽量使用较小功率,以保证较好的灵敏度和延长灯的寿命。

原子化器是产生原子蒸气的装置,一般可分为火焰、非火焰和半火焰3种。其中非火焰原子化器虽有许多种,但最常见的是石墨炉原子化器,它的灵敏度比火焰法高近三个数量级,能测定 10^{-12} — 10^{-14} g 的元素,可用于微量及超微量分析。半火焰法是指氢化物发生法,它适宜于测定 As, Rb, Sn, Se, Te 等元素。火焰法是最常应用的。火焰原子化器的主要部分是燃烧器、喷雾器和气体调节器,其雾化效率的高低、噪音的大小对测定方法的灵敏度和精确度有很大影响。应用时需要根据不同的分析对象采用空气-乙炔火焰、笑气-乙炔火焰,或在个别情况下选用其他类型的火焰。笑气-乙炔火焰具有 2 650—2 800℃ 的高温,它比空气-乙炔火焰的温度高 500℃,适用于 Al, Si, Ti, Zr, Be, B 等高温耐熔元素的测定。在使用笑气-乙炔火焰时,要先点燃空气-乙炔火焰,再转换成笑气-乙炔火焰。熄灭时也必须先转换为空气-乙炔火焰再熄掉,燃烧器下接的排水管要弯一个圈,内充入水,并将管口插入废水瓶的液面下以防回火。在潮湿的地区或季节,空气压缩机的贮气柜要经常放掉废水,以防水雾进入气体控制器。空气压缩机应随时保持稳定的空气压力,否则会使火焰不稳定。燃烧器、雾化器易受强酸腐蚀,试液的酸度不宜太大。

单色仪是仪器的重要部分。空心阴极灯的光束中,除待测元素的共振线以外,还有该元素的非共振线及阴极材料中杂质元素和灯内惰性气体的光谱等。因此,需要用单色仪将待测元素的共振线与其他谱线分开。原子吸收分光光度法要求光谱通带范围为 0.2—2 nm,机械狭缝在 0.01—2 mm 范围内可调。单色仪及其外光路的光能量损失要小,能量在不同波长的分布应较均匀。因此,光栅单色器比棱镜单色器好,其能量分布比较一致,而棱镜只有在紫外区才有较强的能量。狭缝的选择对测定的信噪比、灵敏度、稳定性以及工作曲线的线性等都有影响。测定的元素不同要选择不同的狭缝,通常在保证待测元素的共振线能与其他光谱分开的条件下,应尽量使用较宽的狭缝,以获得较好的信噪比与稳定性。

检测器是将通过火焰吸收和单色器分光后的微弱信号,先用光电倍增管转换为电信号,再经电子系统放大后进行测量读数。对光电倍增管要求灵敏度高、光谱灵敏区宽、暗