

稀土元素分析化学

(上)

武汉大学化学系等 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书比较系统地介绍了稀土元素的基本性质、分离、测定方法和试样分析。全书分上、下两册。上册包括绪论、稀土元素及其化合物的性质、稀土元素络合物、沉淀分离及重量分析法、萃取分离、柱液相色谱分离、纸色谱及其他色谱分离、容量分析法、吸光光度分析法及发射光谱分析法等十章。下册包括 X 射线荧光光谱分析法、其他仪器分析法、钪的分离及测定、矿物岩石分析、稀土冶金分析、钢铁及合金分析等六章。

本书主要供冶金、地质、机械和科研等部门从事稀土元素分析化学的科技人员使用,也可供高等学校化学专业师生参考。

稀土元素分析化学(上)

武汉大学化学系 等 编著

责任编辑 张英娥

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 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

*

1981 年 10 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1981 年 10 月 第一次印刷 印张: 15 3/4

印数: 精 1—2,900 插页: 精 3 平 2

平 1—3,100 字数: 419,000

统一书号: 18031·1712

本社书号: 2339·13—4

定价: 布脊精装 3.50 元
平 装 2.95 元

内 容 简 介

本书比较系统地介绍了稀土元素的基础理论、稀土元素的各种分离及测定方法和试样分析。全书分上、下两册。上册包括绪论、稀土元素及其他化合物的性质、稀土元素络合物、沉淀分离及重量分析法、萃取分离、柱液相色谱分离、纸色谱及其他色谱分离、容量分析法、吸光光度分析法及发射光谱分析法等十章。下册包括 X 射线荧光光谱分析法、其他仪器分析法、钪的分离与测定、矿物岩石分析、稀土冶金分析、钢铁及合金中稀土的测定等六章。

本书主要供冶金、地质、机械和科研等部门从事稀土元素分析化学的科技人员使用,也可供高等院校化学专业师生参考。

稀土元素分析化学(下)

武汉大学化学系 等 编著

责任编辑 张英娥

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 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

*

1983 年 3 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1983 年 3 月第一次印刷 印张: 11

精 1—3,003 插页: 精 3 平 2

印数: 平 1—3,100 字数: 294,000

统一书号: 13031·2138

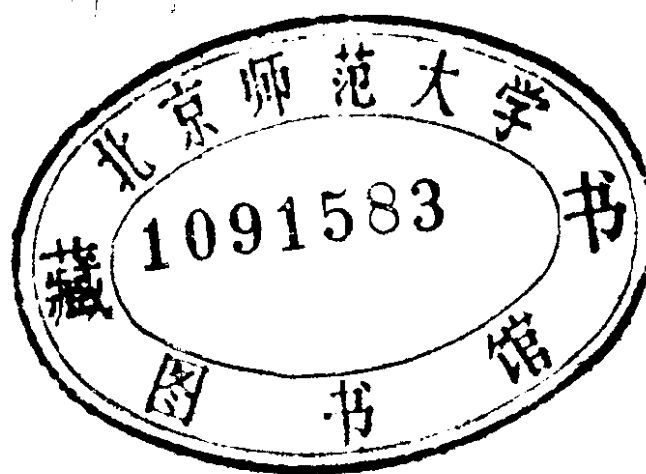
本社书号: 2926·13—4

定 价: 布脊精装 2.75 元
平 装 2.10 元

稀土元素分析化学

(下)

武汉大学化学系 等 编著



科学出版社

1983

前 言

在全国一片大好形势下,为了适应“四个现代化”的需要,发展我国稀土工业,提高稀土元素分析化学水平,我们编著了《稀土元素分析化学》一书。本书既总结了我国稀土元素分析化学的科研成果及实践经验,也收集了国内外比较新的文献资料,力求反映国内外稀土元素分析化学先进水平。

参加本书编写的有武汉大学、湖南省稀土冶金研究所、包头冶金研究所、冶金部北京有色金属研究总院、湖南省地质局实验室、广州有色金属研究院、中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院贵阳地球化学研究所和大冶钢厂等单位。由武汉大学、湖南省稀土冶金研究所、包头冶金研究所、湖南省地质局实验室和广州有色金属研究院共同定稿。最后由武汉大学曾云鹗、程介克、罗庆尧统稿。

由于我们水平有限,调查研究做得不够,本书定有缺点和错误,恳请读者批评指正。

在编写过程中,得到有关工厂、研究院和大专院校等单位的热情支持,提出了不少宝贵意见,在此致以衷心的感谢。

目 录

第一章 绪论	张 涛 (湖南省稀土冶金研究所) (1)
一、稀土元素的定义和分组	(1)
二、稀土元素的地壳丰度和矿物	(2)
三、稀土元素分析化学的任务和现状	(6)
第二章 稀土元素及其化合物的性质	曾云鄂 (武汉大学) (11)
一、稀土元素的电子层结构	(11)
二、稀土元素的化学性质	(15)
三、稀土元素的物理性质	(26)
第三章 稀土元素络合物	程介克 (武汉大学) (41)
一、概述	(41)
二、稀土元素络合物的稳定性	(44)
三、无机配位体络合物	(52)
四、有机含氧配位体络合物	(58)
五、有机含氧及氮配位体络合物	(77)
第四章 沉淀分离和重量分析法	
..... 张涛 林兴佳 (湖南省稀土冶金研究所) (95)	
一、概述	(95)
二、草酸盐沉淀分离法	(97)
三、氢氧化物沉淀分离法	(105)
四、氟化物沉淀分离法	(110)
五、微量稀土的共沉淀分离	(113)
六、单一稀土的沉淀分离和稀土分组沉淀分离	(114)
七、稀土中钍的沉淀分离和重量测定	(116)
八、稀土总量的重量测定法	(118)
九、稀土平均原子量的测定	(121)
第五章 萃取分离	

.....	庄文德 (中国科学院长春应用化学研究所)	
	许惠明 (包头冶金研究所) 程介克 (武汉大学)	(125)
一、稀土元素的萃取化学		(125)
二、稀土元素与非稀土元素的萃取分离		(155)
三、稀土元素的分组萃取分离		(165)
四、单一稀土元素的萃取分离		(168)
第六章 柱液相色谱分离	程介克 (武汉大学)	
	潘耀华 张涛 (湖南省稀土冶金研究所)	(176)
一、概述		(176)
二、柱液相色谱基本理论		(178)
三、离子交换色谱		(186)
四、萃取色谱		(221)
五、高速液相色谱		(232)
六、柱液相色谱法的应用		(239)
第七章 纸色谱及其他色谱分离		(257)
一、概述	程介克 (武汉大学)	(257)
二、纸色谱	潘景瑜 田淑贵 (中国科学院贵阳地球化学研究所)	(258)
三、纸电泳	潘景瑜 田淑贵 (中国科学院贵阳地球化学研究所)	(275)
四、薄层色谱	程介克 (武汉大学)	(280)
五、气相色谱	程介克 (武汉大学)	(288)
第八章 容量分析法	黎先绪 (湖南省稀土冶金研究所)	(305)
一、络合滴定法		(305)
二、氧化-还原滴定法		(316)
第九章 吸光光度分析法		
.....	罗庆尧 蔡汝秀 陈振华 (武汉大学)	
	杨国文 (大冶钢厂)	(324)
一、概述		(324)
二、稀土有机显色剂		(325)
三、稀土元素总量的测定		(334)
四、单一稀土元素的测定		(356)
五、稀土元素分组合量的测定		(374)

第十章 发射光谱分析法 ····· 蒋敬侃 (广州有色金属研究院)

葛维宝 (湖南省地质局实验室) 江祖成 (武汉大学) (383)

- 一、概述 ····· (383)
- 二、稀土元素的原子光谱 ····· (384)
- 三、稀土光谱分析用光源和摄谱仪 ····· (390)
- 四、稀土光谱定量分析 ····· (413)
- 五、稀土光谱分析方法 ····· (425)

目 录

第十一章 X 射线荧光光谱分析法	
..... 丁善保、包荣夫(包头冶金研究所)	501
一、概述	501
二、基本原理	501
三、仪器	507
四、稀土元素测定中的吸收-增强效应及谱线干扰	518
五、稀土元素测定中的灵敏度和准确度	530
六、稀土元素测定中的试样制备及背景校正	535
七、常用分析方法	543
八、应用实例	558
第十二章 其他仪器分析法	579
一、原子吸收分光光度分析法	
..... 张涛、李献忠(湖南省稀土冶金研究所、包头冶金研究所)	579
二、火焰分光光度分析法	
..... 张涛、尚永仁(湖南省稀土冶金研究所、包头冶金研究所)	589
三、荧光分光光度分析法	许惠明(包头冶金研究所) 599
四、发光光谱分析法	丁善宝(包头冶金研究所) 608
五、电化学分析法	周性尧(武汉大学) 625
六、质谱分析法	王子树(中国科学院长春应用化学研究所) 641
七、活化分析法	田世忠(武汉大学) 662
第十三章 钪的分离与测定	张涛(湖南省稀土冶金研究所) 683
一、概述	683
二、钪的沉淀分离和重量测定法	684
三、钪的离子交换色谱分离	688
四、钪的萃取分离	692
五、钪的络合滴定法	696
六、钪的吸光光度测定法	698
七、试样中钪的分析	702

第十四章 矿物岩石分析	
.....葛维宝、李锡安、冯家积、张博义(湖南省地质局实验室)	713
一、概述	713
二、试样分解	713
三、测定方法	716
第十五章 稀土冶金分析.....刘文华、祝孝丰、左家福、	
李全福、林鸿福、唐秀玲(冶金部北京有色金属研究总院)	755
一、稀土(总量)及主要共存元素的分析	755
二、混合稀土中单一稀土的测定	774
三、纯稀土氧化物中稀土杂质的测定.....	790
四、纯稀土中非稀土杂质的测定	804
第十六章 钢铁及合金中稀土的测定	
.....余泽民、邱水成、积木兰、(大冶钢厂)陆定安(武汉大学)	827
一、稀土元素总量的测定	827
二、稀土分组含量和单一稀土元素的测定	841

第一章 绪 论

一、稀土元素的定义和分组

稀土元素(或稀土金属)包括十七个元素,即属于元素周期表中 IIIB 族的十五个镧系元素(镧、铈、镨、钕、钷、铈、钐、铈、铽、镱、镱、镱、镱)以及同属于 IIIB 族的钪和钇。

在十七个稀土元素中,钪的化学性质与其他十六个元素有较大的差别,所以本书把钪的分离与测定单独列为一章;另外为了叙述方便起见,书中凡是提到稀土一词时,一般仅指钪以外的十六个稀土元素。

稀土元素简称稀土,常用 RE 表示。

除钪以外的十六个稀土元素,根据它们的物理、化学性质以及地球化学和矿物化学性质上的某些差别,可以分成两组。按照稀土元素的电子层结构以及由此反映的物理、化学性质,将镧、铈、镨、钕、钷、铈、钐、铈、铽、镱、镱、镱、镱和钇称为钪组稀土;钐、铈、镨、钕、钷、铈、钐、铈、铽、镱、镱、镱、镱和钇称为钇组稀土。但从地球化学和矿物化学的角度来划分,一般将镧、铈、镨、钕、钷称为钪组稀土;钐、铈、镨、钕、钷、铈、钐、铈、铽、镱、镱、镱、镱和钇称为钇组稀土,这样的分组同稀土元素在岩石和矿物中的共生情况大致符合。钪组稀土和钇组稀土习惯上也分别称为轻稀土和重稀土。根据稀土的分离工艺,又将稀土元素分为三组:钪组稀土、铈组稀土和钇组稀土;或分别称为轻、中、重稀土。组间的界线随稀土分离工艺的不同而稍有差别。例如,按照硫酸复盐分离工艺,组间的界线在钐-钐和铈-钐;按照(二-2-乙基己基磷酸)萃取分离工艺,组间的界线在钐-钐和钐-铈。

二、稀土元素的地壳丰度和矿物

稀土元素在地壳中的分布十分广泛。研究稀土元素和其它各种元素的地壳丰度,是地球化学的基本任务之一;而稀土元素地壳丰度的确定正是由稀土分析工作者对大量地质样品的精确分析和地球化学工作者的综合研究才取得的成果。它们在地壳中的总丰度为 195(克/吨),各稀土元素的地壳丰度列于表 1.1.

表 1.1 稀土元素和某些其它元素的地壳丰度*

稀 土 元 素	丰度(克/吨)	其 它 元 素	丰度(克/吨)
Ce	43	Zn	94
La	39	Cu	63
Nd	26	Co	25
Y	24	Ni	21
Sc	28	N	18
Sm	6.7	Pb	12
Gd	6.7	B	7.6
Pr	5.7	Sn	1.7
Dy	4.1	Be	1.3
Er	2.7	Mo	1.3
Yb	2.7	W	1.1
Ho	1.4	Sb	0.6
Eu	1.2	Cd	0.2
Tb	1.1	Ag	0.08
Lu	0.8	Hg	0.08
Tm	0.25	Au	0.004

* 表中数据引自:黎彤,地球化学,1976(3),167.

从稀土元素的地壳丰度和某些常见元素比较,可知稀土元素并不稀少,大多数稀土元素在地壳中的丰度比锡和钨等常见元素还要高。钷曾被认为是自然界中不存在的人造元素,现在,在高品位的天然铀矿中已发现有低含量钷的存在。

稀土元素的发现是 1794 年 J. Gadolin 从硅铍钇矿中分离出当时称为“钇土”的混合稀土氧化物。由于各种稀土元素的性质极

为相似, 加上早期科学技术水平的限制, 直到 1947 年从铀裂变产物中分离出钷, 经过长达 150 多年的时间, 才发现了全部稀土元素。

从图 1.1 可以清楚地看到, 地壳中每个稀土元素的相对丰度与原子序数之间存在着这样的关系: 原子序数为偶数的稀土元素的相对丰度, 大于相邻的原子序数为奇数的稀土元素的相对丰度。稀土相对丰度同原子序数间的这种关系, 几乎在所有含稀土的岩石矿物中都可看到。

在自然界, 稀土元素总是共生的。测定自然界物质中各个稀土的相对含量具有一定的实际意义。例如, 在岩石矿物成因的研究中和稀土矿物开发价值的估算中, 都需要有稀土相对含量的资料。在地球化学和矿物化学中经常提到的所谓“稀土配分”, 正是指岩石矿物等自然界物质中各个稀土元素间的相对含量。

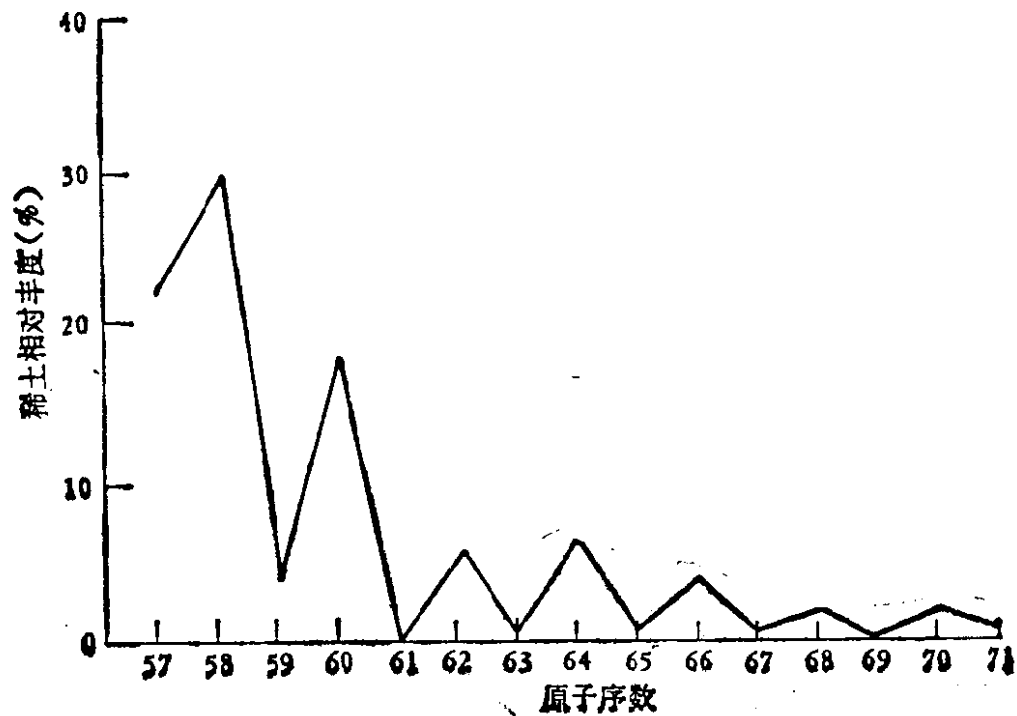


图 1.1 地壳中稀土元素相对丰度和原子序数间的关系
(根据表 1.1 数据绘制)

根据稀土配分的特点, 将稀土矿物划分为若干类型。一般分为两大类: 完全配分型和选择配分型。完全配分型的稀土矿物含有全部稀土元素, 铈组稀土的含量和钇组稀土含量相差不大, 例如, 硅铍钇矿、褐帘石和钇萤石。选择配分型的稀土矿物, 其中一

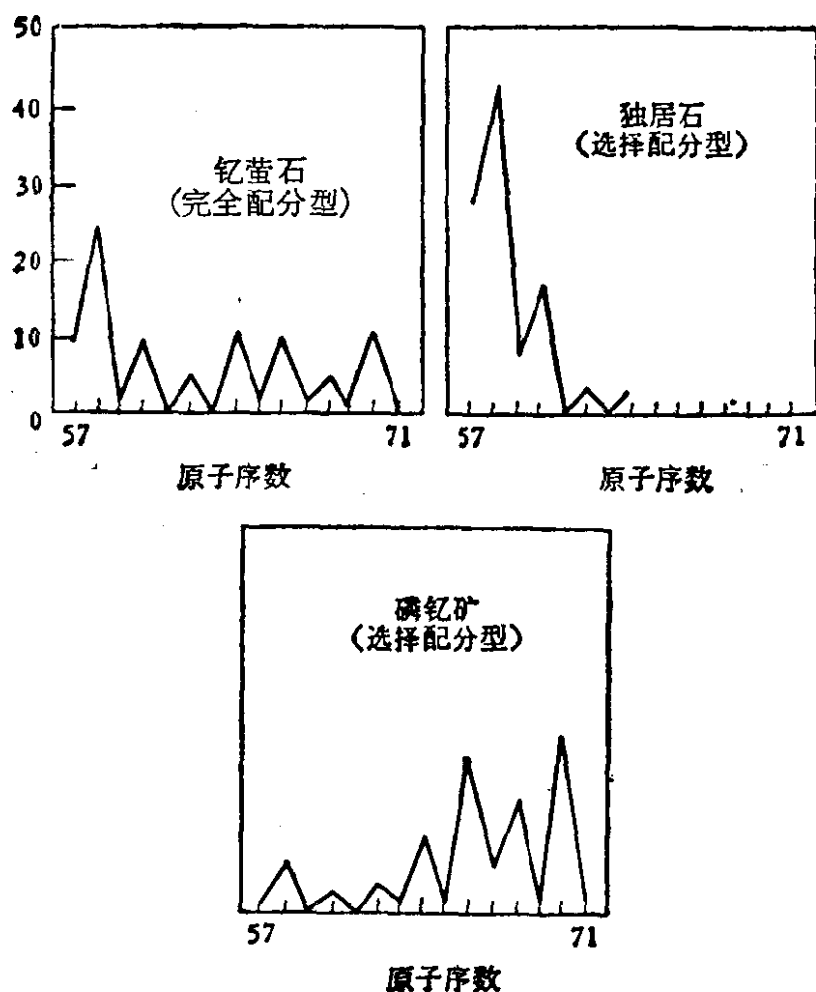


图 1.2 钇萤石、独居石和磷钇矿的稀土配分图

[根据 (贵阳地球化学研究所, “稀土元素矿物鉴定手册”, 科学出版社(1972)), 有关数据绘制。]

表 1.2 一些重要的稀土矿物及其分子式和稀土含量

稀土矿物	分 子 式*	RE ₂ O ₃ 含量(%)**
独 居 石	Ce[PO ₄]	~60
磷 钇 矿	Y[PO ₄]	~60
氟 碳 铈 矿	Ce[(CO ₃)F]	74—76.8
氟碳钙铈矿	Ce ₂ Ca[(CO ₃) ₃ F ₂]	54—60
硅 铈 钇 矿	Y ₂ FeBe ₂ [SiO ₄] ₂ O ₂	~50
褐 帘 石	(Ca, Ce) ₂ (Al, Fe) ₃ [SiO ₄][Si ₂ O ₇]O(OH)	~20
黑希金-复希金矿	(Y, U)(Nb, Ti) ₂ O ₆ —(Y, U, Th)(Ti, Nb) ₂ O ₆	24.75—33.16
褐 钇 铌 矿	YNbO ₄	31.36—42.20
铌 钇 矿	(Y, U, Fe) ₂ (Nb, Ti, Fe) ₂ O ₇	9.2—22
易 解 石	(Ce, Th, Y)(Ti, Nb) ₂ O ₆	22.51—35.74

* 引自: 中国科学院贵阳地球化学研究所, “稀土元素矿物鉴定手册”, 科学出版社(1972)。

** 引自: 郭承基, “稀土矿物化学”, 中国工业出版社(1963),

组的稀土含量显著地高于另一组，有些矿物的某一种或二种稀土的含量特别高，例如独居石、氟碳铈矿、褐钇铈矿和磷钇矿(图 1.2)。

稀土矿物按化学组成可分为十几类，常见的有：磷酸盐矿物、氟碳酸盐矿物、硅酸盐矿物、铈钼酸盐矿物和钛铈钼酸盐矿物等。

已知的稀土矿物有 250 多种，其中稀土含量超过 5—8% 的占 60—65%。许多稀土矿物中含有钍，有的还含有铀。表 1.2 列出

表 1.3 几种重要稀土矿物原料的典型组成*

化 学 成 分	氟碳铈矿	独居石	褐钇铈矿	磷钇矿
RE ₂ O ₃	74.89	65.13	39.94	62.02
ThO ₂	0.28	3.52	1.03	0.31
UO ₂	—	—	3.96	—
ZrO ₂	—	0.70	—	0.22
Nb ₂ O ₅	—	} 0.52	42.90	—
Ta ₂ O ₅	—		2.50	—
TiO ₂	—	0.80	1.51	—
P ₂ O ₅	—	26.09	—	33.93
CaO	0.14	痕	0.45	0.31
MgO	0.50	0.03	0.48	0.07
SrO	0.32	—	—	—
BaO	0.07	—	—	—
MnO	—	痕	0.05	0.12
PbO	—	—	0.23	—
Fe ₂ O ₃	0.13	0.59	0.59	0.86
FeO	—	0.62	0.19	—
Al ₂ O ₃	1.40	—	1.96	0.79
SiO ₂	0.52	2.76	0.13	1.05
CO ₂	17.31	—	—	—
F	7.01	—	—	—
—O—F ₂	-2.95	—	—	—
H ₂ O ⁺	未测	—	2.99	—
H ₂ O ⁻	0.37	—	0.31	—
**烧失量	—	0.06	—	0.89
总量	99.99	100.82	99.22	100.57

* 引自：中国科学院贵阳地球化学研究所，“稀土元素矿物鉴定手册”，科学出版社(1972)。

** 原书称“灼减”。——编者

表 1.4 几种重要稀土矿物原料的稀土配分*

稀土矿物	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
氟碳铈矿	22.6	53.3	5.5	16.2	1.1	0.3	0.6	0.1
独居石	27.67	40.16	6.86	16.53	2.94	0.25	2.21	0.10
褐钇铈矿	—	—	—	—	—	0.5	4.5	1.2
磷钇石	0.87	3.97	0.25	1.86	1.49	0.79	5.34	0.75

稀土矿物	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
氟碳铈矿	0.2	—	—	—	—	—	0.1
独居石	0.37	—	0.12	—	0.74	—	2.08
褐钇铈矿	11.2	3.4	6.9	1.3	7.4	1.86	56.2
磷钇石	10.56	3.23	7.57	0.98	11.80	1.12	49.42

* 引自：中国科学院贵阳地球化学研究所，“稀土元素矿物鉴定手册”，科学出版社（1972）。

了一些重要的稀土矿物及稀土含量。稀土矿物的种类虽然很多，但是用作稀土工业原料的矿物并不太多，主要有氟碳铈矿、独居石、褐钇铈矿和磷钇矿等。表 1.3 和表 1.4 分别列出了这四种稀土矿物的典型组成和稀土配分。这四种稀土矿物都属于选择配分型矿物。氟碳铈矿和独居石是提取铈组稀土的主要矿物原料，褐钇铈矿和磷钇矿是提取钇组稀土的主要矿物原料。

我国拥有十分丰富的稀土资源，是目前世界上稀土储量最多的国家。我国稀土资源不但储量大，而且还具有矿床分布广，矿物类型多和开发价值高的特点。这些特点为我国发展稀土工业和推广稀土的应用提供了有利的物质条件。

三、稀土元素分析化学的任务和现状

稀土元素分析化学是一门研究稀土元素定性、定量、分布和存在形式的分析化学分支学科，是稀土分析工作者和其它有关的科学技术工作者长期从事生产实践和科学研究的经验和理论总结。

解放前，我国的科学技术非常落后，稀土元素分析化学，基本上是个空白。从 1958 年起，随着稀土的科研、生产和应用，稀土元

素分析化学也得到了迅速的发展,并已成为工农业生产和科学研究许多部门的一项不可缺少的分析技术;一支稀土元素分析化学的专业队伍也在不断地壮大。

在地质和稀土矿物开发部门,稀土分析的目的是为了判断和计算稀土矿物的品位和储量,或是为了综合评定某些含稀土矿物的开发价值;在稀土生产部门,稀土分析则是确定原料品位、控制提取过程和检验产品质量的重要手段;在钢铁、机械和化工等稀土应用部门,常常需要通过稀土分析来确定产品和材料中的稀土含量;在地球化学和矿物化学中,稀土分析则是研究岩石矿物形成的工具之一。

从具体的分析要求来看,稀土定量分析可分为两大类型:一是稀土总量的测定,其中还包括稀土分组含量的测定;二是单一稀土含量的测定。

稀土总量的测定是地质部门、稀土冶炼工厂和稀土应用部门常见的分析项目。稀土总量的测定,根据各个稀土元素在化学性质上的相似性,采用重量法、容量法和吸光光度法等。重量法和容量法一般用于稀土含量较高的样品,例如稀土矿物原料、稀土提取过程中的料液和各种稀土产品;而吸光光度法则常用于稀土含量较低的样品,例如岩石矿物和钢铁合金材料。稀土总量的测定通常还要结合必要的分离步骤,例如沉淀法和溶剂萃取法,才能得到准确的结果。

铈组稀土含量和钇组稀土含量的测定,是地质部门综合评价稀土矿物的依据之一。其测定方法根据稀土性质上的差别,通常由吸光光度法直接测定或分组分离后再用吸光光度法测定。

稀土物相分析是矿物研究和稀土金属材料研究中提出的一项分析课题,也是稀土元素分析化学的研究内容之一。

单一稀土元素的测定是稀土分析中最重要而又比较困难的任務。按分析样品的不同,单一稀土含量的测定大致可分为三类:纯稀土中痕量稀土杂质的测定、混合稀土中单一稀土的测定和其它物料中低含量单一稀土的测定,