

第二次全国稀土分析报告会

学龙报告选编

(内部资料 注意保存)

冶金工业部包头冶金研究所

1979·5·

前 言

第二次全国稀土分析报告会，于1979年5月27日至6月3日在山东济宁市召开。来自全国26个省、市、自治区的科研单位、高等院校及稀土生产厂、矿共122个单位，213名代表出席了大会。共收到学术报告144篇。宣读79篇、文字交流65篇。

大会决定出版“第二次全国稀土分析报告会学术报告选编”。由武汉大学、科学院应用化学研究所、湖南冶金研究所及冶金部包头冶金研究所组成“选编”编辑小组。研究确定选编原则，并委托包头冶金研究所负责“选编”的具体编辑、出版工作。

由于篇幅所限，共收入学术报告89篇。选入的报告均由作者进行了缩编，除个别稿件在文字上稍作修改外，均以原文刊出。

时间仓促，水平所限，疏漏不妥之处，在所难免，敬希读者批评指正。

冶金部包头冶金研究所

1980年3月

第二次全国稀土分析报告会学术报告选编

目 录

专 题 报 告

稀土元素分析化学发展概况	杨泉生 (1)
稀土元素分析化学的进展	赵贵文 (24)
电子计算机在光谱分析中的应用	中国科学院应用化学研究所 张佩环 (30)
用线性规划研究混合物的吸收光谱——以电子计算机计算混合物中各稀土元素的含量	南开大学 何锡文 张大千 (50)
X射线荧光光谱法在稀土分析中的应用	中国科学院应用化学研究所 卢国仪 贺春福 (58)
火花源质谱法分析稀土元素	中国科学院应用化学研究所 王子树 (75)
多元络合物在稀土分析中的应用	北京大学 慈云祥 北京稀土研究所 高湘崧 胡可人 (86)
稀土元素分光光度测定法现状	南开大学 沈含熙 (128)
稀土元素分量试剂的研究	武汉大学 陈震华 余席茂 梁汉琼 张华山 曾云鹗 (154)
不对称变色酸双偶氮磷酸型稀土显色剂的研究	上海师范大学 吴斌才 瞿煜心 刘恒橡 (160)
偶氮氯膦Ⅲ及其在光度测定稀土元素方面的应用	矿产综合利用研究所 汪镜亮 (174)
岩石矿物中稀土元素的分析概况	中国科学院地球化学研究所 稀土、稀有室 (184)

工 作 报 告

高纯氧化钇中微量轻稀土杂质(La—Lu)的光谱测定——控制气氛载体蒸馏法	武汉大学化学系 江祖成 廖振环 许志红 阎新育 肖观伟 (189)
用电感耦合高频等离子体光源发射光谱分析岩石中稀土元素	中国人民解放军〇〇二六九部队研究所 生广龙 林宝喜 赵献民 姚珍琼 (196)
矿石中十五个微量稀土元素的光谱测定	广东省中心实验室 黄鑑涛 陈长溪 (202)
在氧—氩气氛中直流电弧粉末法测定氧化钬中十四个稀土杂质	冶金部有色金属研究总院 李全福 李长水 (210)

高纯氧化镧中微量铈、镨、钕、钐和铕的发射光谱测定	冶金部包头冶金研究所	马志诚(214)
低合金钢中镧及铈的光谱分析——电感耦合高频等离子体光谱法	上海钢铁研究所	张明(217)
在氧氩气氛中光谱粉末法分析高纯氧化钇中十四个稀土杂质	冶金部有色金属研究总院	王长庆 李世珍(219)
高纯氧化铈中稀土杂质的光谱测定	珠江冶炼厂	张盛仪 梁柱湖(221)
$\text{NaCl}-\text{C}_2\text{ClF}_5$ 对石墨粉中某些痕量稀土元素谱线峰背比的影响	湖南冶金究研所	段集雄(223)
化学光谱法测定高纯氧化钇中轻稀土杂质	北京大学	陈凤翔 李标国 刘跃 金佩珩(225)
高纯氧化铈中镧、镨、钕、钐和铕的化学光谱分析	湖南冶金研究所	邱清显(232)
高纯氧化钇中铽、镱、铕、铈、铉、铊和铋的化学光谱测定	冶金部有色金属研究总院	唐秀玲 祝孝丰 杨芝惠 陆伟峰(234)
代铂材料中铈、铈的化学光谱分析	中南矿冶学院分析室	吴继志 余运轩(239)
高纯氧化铈中稀土杂质的化学光谱分析	湖南冶金研究所	张长庚(243)
PMBP——苯萃取分离化学光谱法测定岩石矿物中十五个稀土元素	江西二机局实验室	杜威 易志坚 刘治平(245)
磷矿中十五个稀土元素的化学光谱测定	国家地质总局矿产综合利用研究所	沈振兴 刘学海 姬忠斌 汪镜亮(249)
钇中稀土元素的化学光谱测定方法	北京铈矿选冶研究所	程建华 张凤华 张锐(252)
P507—盐酸体系萃取色谱法分离稀土的研究 I 酸度试验	中国科学院应用化学研究所	彭春霖 纪永仪(254)
	南昌硬质合金厂	卢安球 刘德成
II、矿石中微量镧的测定	中国科学院应用化学研究所	彭春霖(261)
	辽宁省地质局中心实验室	孙世祥
III、高纯氧化钕中镧、铈、镨、钐和铕的化学光谱测定	中国科学院应用化学研究所	彭春霖 纪永仪 刘春兰 隋莹云(267)
	上海跃龙化工厂	胡仁坤 吕爱玉
IV、球墨铸铁和中铬铸铁中微量稀土的分组测定	长春第一汽车制造厂工艺处化光室	屠月香 王玉荣 闵环(270)
	中国科学院应用化学研究所	彭春霖
化学光谱法测定高纯氧化钇中14个镧系杂质		

I、P507—硝酸体系萃取色谱分离

南昌硬质合金厂 韩承奎 荆为民 卢安球 李端临
..... 上官新贤 何士伟 区 敬 (273)
中国科学院应用化学研究所 彭春霖

II、环烷酸—盐酸体系萃取色谱分离

中国科学院应用化学研究所 彭春霖 裴霭丽 纪永仪
..... 南昌硬质合金厂 吴绍乐 荆为民 李端临 (278)

钐钴合金中钐、钆、钇的反相萃取色谱分离和测定

.....冶金部钢铁研究总院 余定志(284)

萃取色层分离光谱测定高纯氧化钇中14个稀土杂质

.....南昌硬质合金厂 卢安球 李端临 程应珂 刘纯凡(290)

混合稀土氧化物中各个稀土元素的萃取色谱分离和测定

.....南昌硬质合金厂 孙为东 曾繁昌 孙孝勇 黄淑华(295)

萃取反相色层法测定氯化稀土中钐

.....跃龙化工厂三车间化验室 邱校生(298)

国产胺型萃取剂N-1923在钍的分析化学中的应用

.....冶金部包头冶金研究所 王大震(301)

萃取色层分离——偶氮胂Ⅲ比色法测定稀土物料中的微量钍

.....冶金部有色金属研究总院 刘文华 李 勇 向明光(306)

用磷酸三丁脂—硫氰酸铵萃取体系分离钇和其它稀土元素

.....湖南冶金研究所 张涛(308)

钢中铈的比色法(P204—甲基异丁基酮萃取分离—偶氮氯膦Ⅲ比色法)

.....上海材料研究所 胡曼罗(312)

743#多孔性树脂阳离子交换, 铈试剂Ⅲ比色测定矿石中微量钍

.....湖南230研究所 谭复文 雷常芬 徐祖兰 陈金妹(314)

用离子交换使稀土与其它元素分离的方法研究

.....中国科学院地球化学研究所 王一先 钱志鑫 赵振华(319)

离子交换色层分离矿石中铈(钆)、稀土及钍

.....广东地质局第九实验室 丁俐俐(321)

离子交换—萃取光度法测定钍化合物中的总稀土

.....北京铀矿选冶研究所 张浩 范晓莎 王慧珠(325)

纸上反相色层法分离与测定矿物中稀土、铀 钍

.....中国科学院地质研究所 伊丽莹(328)

纸色层分离和测定十六个稀土元素的研究报告

.....山西省地质局实验室 虞承伟(333)

稀土元素的纸色层分离和测定

.....冶金部地质研究所 胡有云(340)

自制多道X射线荧光光谱仪及其在钢铁分析中的应用

.....中国科学院应用化学研究所多道X射线荧光光谱仪试制组(343)

滤纸片法和瘤粉、铜镍合金中稀土元素的荧光X光光谱分析

.....中国科学院金属研究所 王楨枢 张其勋(348)

荧光X射线光谱经验系数法测定十五个稀土元素的混合物

.....冶金部有色金属研究总院 陆少兰 郝贡章 卜赛斌 程建邦(356)

用化学X光荧光光谱分析铸铁、碳素钢、低合金钢中稀土分量—镧、铈、镨、钕

.....铁道科学研究院金化所分析室 王学录 李竞慈(361)

稀土浓缩物镧、铈、镨、钕、钐X射线荧光测定

.....北京铀矿选冶研究所 王锡奎(363)

重稀土元素与偶氮氯膦Ⅲβ型显色反应的研究

.....武汉大学化学系 蔡汝秀 李清香 覃景森 范天文 曾云鹗(368)

偶氮氯膦Ⅲ吸光光度测定铈组稀土元素

.....武汉大学化学系 罗庆尧 黎心一 史广昭 曾云鹗(373)

高灵敏的稀土新显色剂偶氮氯膦—mA的合成及其在光度分析中应用——球墨铸铁中稀土总量和镁的联合直接测定

上海师范大学有机合成研究室

.....浙江省机械科学研究所(378)

杭州汽车发动机厂

钢及球墨铸铁中稀土的快速测定——偶氮氯膦—M—K吸收光度法

.....鞍钢技术质量监督处中心化验室 苏琳琦 李淑珍 (384)
孙家祥

偶氮膦Ⅲ比色测定稀土总量的通用标准.....冶金部包头冶金研究所 吴法先(389)

铁矿石中低含量稀土总量的测定(碱分离——铜铁试剂氯仿萃取——偶氮膦Ⅲ比

色法).....冶金部包头冶金研究所 吴法先(390)

独居石中铈、钍、和轻重稀土分量的测定.....湖南230研究所 廖克敏(392)

大量磷、钛和重金属存在下岩石矿物中微量稀土总量的测定

.....四川冶金地质科学研究所 刘万昌(394)

硫磷铝锶矿等含磷矿石中低含量稀土元素的测定

.....国家地质总局矿产综合利用研究所 姬忠斌 汪镜亮(396)

铈、钍、钨共存时稀土元素的测定(PMBP萃取分离偶氮膦Ⅲ光度测定法稀土总量)

.....北京铀矿选冶研究所 李庸华 刘恒玉 董巍(398)

球墨铸铁中稀土总量和镁的联合测定

.....浙江省机械科学研究所(403)

重稀土球墨铸铁、钇基重稀土合金中钇的测定

.....铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所 侯洪宝(405)

钪化合物中微量总稀土的测定——二羧偶氮膦Ⅲ分光光度法

-北京铀矿选冶研究所 康惟道 孙素卿 范晓莎 王慧珠(407)
- 双波长分光光度法测定微量镁及其在高纯氧化钇中的应用
-江西大学化学系 杨泉生 黄坚峰(409)
- 半二甲酚橙光度法测定矿石中微量钪.....湖南三〇一队实验室 吴铁民(413)
- 无色孔雀绿分光光度法测定高纯氧化钇中微量锰
-中国科学院应用化学研究所 刘 璇(420)
- 包头矿中铈的测定.....冶金部包头冶金研究所 陈一南(421)
- 高纯稀土氧化物中微量钙的分光光度测定
-中国科学院应用化学研究所 任英 佟玉兰(423)
- 镨、钆的吸收光谱测定.....中国科学院应用化学研究所 庄文德(425)
- 微量铈的萤光光度测定.....北京大学化学系 慈云祥
-北京稀土研究所 胡可人 刘金荣 马惠君⁽⁴²⁸⁾
- 分光光度法测定稀土氧化物(富钇和富钆)中钆和钆
-冶金部有色金属研究总院广东分院 朱和栋(432)
- 稀土元素共显色效应的研究
- I、镧(钆)——钇——溴邻苯三酚红异核络合物的生成及其在光度分析中的应用
- II、钇石榴石中钆的光度测定
-南开大学化学系沈含熙 许光惠(438)
- 溴邻苯三酚红——钆铁试剂络合竞争体系分光光度法测定钪组元素
-南开大学化学系 沈含熙 刘增堰 张时善 江伟明(447)
- 多元络合物显色反应的研究(稀土——铬天青S—1,10—邻菲罗啉——溴化十六
- 烷基三甲胺体系).....北京大学 慈云祥
-北京稀土研究所 胡可人 刘忠华 文力建(454)
- 稀土元素—二甲酚橙—十六烷基三甲胺三元络合物的研究
-中国科学技术大学 赵贵文 尹香莲(459)
- 用多元络合物反应直接测定镨中镧或轻稀土分量.....钱文钦 戴云浦 高湘崧(461)
- 用稀土——二羧偶氮胂Ⅲ—二苯胍三元络合物测定微量总稀土
-北京铀矿选冶研究所 范晓莎 宋新(463)
- 偶氮氯膦Ⅲ——正丁醇萃取比色测定合金钢中微量稀土总量
-中国科学院金属研究所 余体芳 陈存之(465)
- 稀土及钇钪铁氧体中钪的测定——钪—铬天青S—氯化十四烷基二甲基苄基铵分
- 光光度法.....北京大学 慈云祥
-中国科学院物理研究所 赵玉珍 (468)
-北京稀土研究所 胡可人 文力建
- 铈——铬菁R——溴化十六烷基三甲胺三元络合物的研究
-北京稀土研究所 兰蔚 马志娜(472)

用氧化二氮——乙炔火焰原子吸收光谱法测定氯化稀土中镨	冶金部有色金属研究总院	甄荣桥	周启文(479)
稀土元素对常见元素原子吸收测定的影响(一)(对钙、镁、铜、钴、镍、铁、锰和铬之影响)	冶金部有色金属研究室总院	刘文华 王桂芬	陈兆梁 周启文(483)
脉冲极谱法测定矿石中痕量铀	二机部二三〇研究所	陈金妹 王树镛	(489)
用玻璃态石墨电极阳极溶出伏安法同时测定氧化钇中的铅和铜	上海跃龙化工厂中心试验室		(494)
钢铁中铈的测定——电位滴定法	上海材料研究所	孙乃仁	(499)
氟离子选择电极法测定稀土合金中稀土总量	铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所	王槐三	(502)
氟离子选择电极作指示电极, 电位滴定法测定稀土总量	冶金部有色金属研究总院	徐春兰	刘文华(507)
用偶氮胂M作络合滴定指示剂测定稀土总量	甘肃省地质局第十实验室	曹淑珍	张振宇(509)

稀土元素分析化学发展概况

杨 泉 生

(江西大学化学系)

稀土元素在周期表中占有特殊的位置, 它们的化学性质非常相似, 将它们相互分离和分别测定是有很大的困难的。回顾稀土元素分析化学的发展, 可以看到, 五十年代以前, 属于初创时期, 较早的稀土分析的综论文章是Д. И. Рябчиков 1951年写出的^[1], 该文内容主要涉及化学分析方法, 其中绝大多数只实用于定性分析。五十年代后期, 稀土元素分析化学有了较大的进展^[2-3]。六十年代, 稀土分析文献日益增多, 有关综论和专著相继发表和问世^[4-11], 稀土的分离方法, 化学分析方法和仪器分析方法都有了长足的进步, 特别是仪器分析方法发展迅速。七十年代以来, 稀土的各种分析方法蓬勃发展, 又有几篇综论和专著^[12-19]予以总结。本文试图对七十年代国内外稀土分析作一概述, 根据需要也适当收进一些六十年代后期的文献。本文涉及的元素, 除了镧系元素以外, 还包括钪和铈。

一、重量法

稀土重量法虽然较为费时, 但是对于常量稀土而言, 仍然是一种常用的方法。沉淀形式有草酸盐、氢氧化物、氟化物、有机化合物等, 其中最常用的还是草酸盐重量法, 而氢氧化物和氟化物一般只是作为辅助的分离方法使用。

稀土草酸盐系晶形沉淀, 较之于稀土的氢氧化物和氟化物沉淀更易于过滤和洗涤, 除了钪和碱土金属外, 能与其他非稀土元素进行有效的分离, 这是本法的优点。但是, 稀土草酸盐的溶解度稍大, 对于重量分析而言并不理想, 一般而言, 重稀土比轻稀土的草酸盐溶解度要大一些。对于草酸盐的沉淀条件, 有人作过较为详细的研究^[14-16, 20], 冶金工业部部颁标准方法是先经一次氢氧化物沉淀分离, 再以草酸盐重量法测定之^[21]。

应当指出, 灼烧后的稀土氧化物, 特别是铈和轻稀土有吸湿气和二氧化碳的倾向, 在称量时应予注意^[17, 20]。

在单个稀土重量法研究中, 一般是探索有机沉淀剂^[22, 23, 24], 这方面没有什么特别值得提及的进展。

二、容量法

用容量法测定稀土, 较重量法快速简便, 而且准确度也与重量法相当。EDTA络合滴定是常用的方法, 已用于稀土合金^[25-28]和其他物料^[13, 29-31]中稀土总量测定。有人

报导了稀土和钍的连续滴定^[31,32]。近年来还有人用络合光度滴定法测定钪^[33], DTPA连续滴定铜和磷酸^[34]。

对于复杂试料中单个稀土的络合滴定, 常用离子交换分离后再行滴定, 如冶金试料中La^[13,14], 稀土钴合金中Pr和Sm^[14]以及磁性合金中Ce和Sm^[35]等。用算法法直接确定重稀土中Y的含量, 对于氧化钇含量在5%以上者, 准确度达90—95%^[36,37]。用萃取色谱法分离, 然后进行滴定, 已用于钇铝石榴石分析^[38]。

氧化还原滴定法测定铈, 快速简便, 国内不少单位一直沿用这个方法^[13,14,30,39,40]。国外有一篇铈的综述文章, 可供参考^[41]。

三、光度法

在稀土分光光度法中, 可以应用显色剂, 也可以不用显色剂。所用的显色剂以偶氮胂Ⅲ为主, 同时三元络合物光度法正引起重视。不用显色剂的分光光度法则要求高级的分光光度计, 一般用于直接测定单个稀土。

1、应用显色剂的光度法

(1)、稀土总量的测定

所用的显色剂有茜素红S、PAN、PAR、偶氮胂Ⅰ、偶氮胂Ⅲ等, 其中应用得最多、最广的显色剂是偶氮胂Ⅲ。有人评述了国内资料^[16]。偶氮胂Ⅰ在PH 7—9测定稀土元素, 克分子吸光系数几近一致是它最大的优点, 因此国内一些单位^[42-45]仍然使用。偶氮胂Ⅲ的灵敏度比偶氮胂Ⅰ约高一倍, 测定稀土时的酸度(PH 2.3—3)也较高, 因而选择性要比偶氮胂Ⅰ好, 但各个稀土元素的克分子吸光系数差别较大, 这是一个缺点。无论用哪个显色剂都必须考虑与伴生元素的分离问题。

偶氮胂Ⅲ自1959年第一次合成以来获得了广泛的应用, 已有专著进行评述^[46,47]。近年来有人探讨了通用稀土标准问题^[48,49], 以KCl作为抑制剂, 使不同比例的轻重稀土的络合物的吸光度近于一致, 推荐了一个近似通用标准。但是, 也有人用单个稀土验证之后提出异议^[50]。国内应用偶氮胂Ⅲ的文章多达几十篇。在钢铁和合金方面^[51-63]。冶金流程方面^[13,14,30]、矿石方面等^[64-95]均有报导。一般都要采用适当的分离方法, 尤以PMBP萃取法应用普遍, 然而在PMBP萃取时要使用有毒的有机溶剂, 对人体健康和环境带来不良的影响, 正引起人们的重视, 不少人在探索应用沉淀分离和联合掩蔽剂的方法取代PMBP萃取^[76,92]。值得指出的是, 缓冲掩蔽法可以提高掩蔽的选择性, 往往可以不经分离而直接光度测定稀土, 已经研究过EDTA—Zn^[57]等多种缓冲掩蔽剂^[434], 使方法更为简便。还有人探讨了有机相比色测定, 发现用醇类萃取, 灵敏度提高一倍^[96]。国外近几年偶氮胂Ⅲ的文章不多^[47,48,97,98], 人们的注意力正转向偶氮胂Ⅲ的同系物——双偶氮变色酸衍生物。

双偶氮变色酸衍生物近十多年来发展很快, 1971年报导合成了约100种^[47], 武汉大学对此作了专门研究^[15], 经过实践和筛选, 双羧基偶氮胂Ⅲ^[15,57,98-100], 灵敏度比偶氮胂Ⅲ提高1/3, 选择性也较好, 且各稀土元素克分子吸光系数比较接近。偶氮胂

M^[101-105]，灵敏度比偶氮胂Ⅲ高0.4—1倍，而且允许铀量较大，适于含铀试料。偶氮 氯磷Ⅲ^[106-114]，特点是显色酸度高（0.2NHCl），干扰少，且各稀土元素克分子吸光系数比较接近，最近的研究表明，在PH1.1—1.5用正丁醇萃取，灵敏度比水溶液高三倍^[109,111]，在钢铁、合金分析中正在推广使用。此外，对硝基偶氮胂^[115]以及基础理论方面的研究也有报导^[15,47,98,116-121]。

稀土三元络合物光度法的研究正与日俱增，评述文章很多^[15,122-125]。三元络合物往往可以提高测定的稳定性和灵敏度，克分子吸光系数一般均在 10^5 以上，因而受到人们的重视，并在实际应用中获得发展。已经研究过的体系有：二甲酚橙—阳离子表面活性剂^[126-130,428]、半二甲酚橙—阳离子表面活性剂^[15]、氨基乙酰甲酚红—阳离子表面活性剂^[131]、偶氮胂Ⅲ—二苯胍^[132-135]、铬黑T—二苯胍^[136]、铝试剂—乙二胺^[137]、铬天菁S—邻菲罗啉^[138]、四溴萤光素—邻菲罗啉^[139,140]、5,7—二溴—8羟基喹啉—罗丹明B^[141]等。

（2）铈组和钇组的测定

在铈组稀土的光度测定方面，偶氮硝羧取得一定的进展^[57,142-151]；羧基偶氮胂^[15,152]、偶氮胂—P—NO₂^[153]、偶氮氯磷Ⅲ^[154]等也作过一些探索。一般均需加入EDTA或DTPA等掩蔽剂用以掩蔽钇组稀土。当然，如果先经适当的分离将混合稀土分为铈组和钇组之后再分别测定就比较好，但增加了分离手续的麻烦。

利用三元络合物或多元络合物，使铈组和钇组的差异性扩大，从而提高显色反应的选择性，这方面的研究日益受到重视，对显色反应类型作过一些概括^[15,125]，可以分为以下几类：

1>、利用稀土三元络合物性质的差别：

RE—铬天菁R—邻菲罗啉^[155]、RE—酞茜素—苯甲酸^[156] RE—茜素红S—乙二胺^[157]等三元络合物，由于协同生色作用使钇组稀土显色，而铈组稀土由于反协同效应却不能生色。

2>、利用三元络合物的特征吸收光谱

RE—铬黑T—二苯胍^[158]三元络合物的最大吸收波长在550—600毫微米，若选在490毫微米，则可以在铈组存在下测定钇组。

3>、利用酸效应

RE—甘氨酸百里酚兰—溴化十六烷基三甲胺^[159]、RE—水杨酸萤光酮—邻菲罗啉^[160]可以利用不同的PH值而测定钇组稀土。

4>、利用掩蔽效应

利用掩蔽剂作为外加竞争配位体，可以提高选择性。如RE—2—苯基喹啉—4甲酸——罗丹明B^[161]，可用钛铁试剂掩蔽钇组稀土而测定铈组稀土。RE—酞茜素—N—苯甲酰—N—苯基羟胺^[162]可用异戊醇萃取，用水杨酸钠洗涤有机相可使铈组络合物分解而测定钇组。类似的工作可参阅文献^[163,164]。

5>、利用配位体浓度效应

RE—3,5—二硝基邻苯二酚—罗丹明B^[165]可被苯—异丁醇萃取。但当罗丹明B的

浓度适当过量时, La、Ce的络合物被破坏, 可以测定钇组稀土。

其他一些实例可以参考文献^[166-169]。

(3) 单个稀土的测定

钪和铈的光度法较为成熟, 多有实际应用。其他稀土元素, 由于化学性质极其相似, 直接光度测定混合稀土中的单个稀土是相当困难的。人们作了很多探索, 发表了上百篇文献, 但实际应用很少。兹列举钪、钇、镧和铈的光度测定的一些实例。

钪的光度测定: 以偶氮胂Ⅲ为主^[170-171], PAR^[172]、二甲酚橙^[173]、茜素红S^[13]等也有报导, 应用于矿石分析。此外, 甲基二甲酚兰^[174]、单核或双核三元络合物^[175-183]以及四元络合物^[184]都有过一些探索。

钇的光度测定: 以偶氮胂Ⅲ为显色剂, 在与其他稀土元素分离方面作了很多努力, 如, 铬酸盐沉淀分离法^[185]、PMBP萃取分离法^[39, 186]已应用于矿石分析, 其他显色剂参阅文献^[23, 187]。

镧的光度测定: 有人合成了六种Sulfonazo—Ⅲ的异构物, 对镧均有很好的灵敏度^[432]。

铈的光度测定: 偶氮胂Ⅲ用于矿石^[188]、氧化钇^[189]、钢铁和合金^[61]等试料分析。对偶氮胂Ⅲ也作过一些研究, 发现该试剂温度影响较大, 最好在5°C以下测定^[190, 191]。无色孔雀绿^[39]、钛铁试剂^[192]、邻甲苯胺^[193, 194]、雷打克松(Редоксан)^[14, 195]和三元络合物有过研究^[41, 196]。

2、不用显色剂的分光光度法

除了La、Lu和Y而外, 一般稀土元素都具有中等强度的吸收谱线。在进行定量测定时常用的是它们的氯化物、高氯酸盐或醋酸盐^[14, 30, 197]。虽然灵敏度低, 而且还要扣除某些稀土干扰, 但用于分析常量混合稀土中的单个稀土还是简便易行的。近几年来, 稀土有机络合物分光光度法得到重视, 测定灵敏度比相应的氯化物提高几倍到几十倍。所用有机络合剂有, 二苯酰甲烷^[198-199]、TTA—TOPO^[17, 200]、钛铁试剂^[17, 201]、氮三乙酸—苯并硫脲^[202]、二乙撑三胺五乙酸^[203]、氮三乙酸—氟化钠^[204]等。有人指出, 由于生成 $RE(TTA)_2(TOPO)_3 \cdot x$ 型(x 为 NO_3^- 、 ClO_4^-)的混配络合物, 呈现特征的吸收光谱而使灵敏度提高^[17, 205, 206]。

值得指出的是, 近几年来, 正在兴起的双波长分光光度法也引进到稀土分析领域。目前有两种方式, 第一种方式是两个波长距离较远, 例如Dy的羧基偶氮胂的双波长分光^[207], $\lambda_1 = 590$ 毫微米, $\lambda_2 = 660$ 毫微米, 这种方式有利于克服显色剂背景深的影响。第二种方式是两个波长距离很近, $\Delta\lambda$ 通常是1~2毫微米。这种方式称为导数分光, 灵敏度提高, 又可以消除稀土互相之间的干扰和背景的影响, 为稀土分光光度法打开了新的局面, ^[207, 207a, 208]。

此外, 近年来有人通过改装分光仪器, 用扩大透过率标尺(例如80—100%透过率范围内)的方法, 可以提高灵敏度十几倍, 已用于混合稀土中单个稀土的测定^[209, 210]。

四、荧光分光光度法

曾有一篇专论^[211]，介绍稀土元素的荧光及其在分析化学中的应用。荧光分光作为测定微量稀土元素的一个手段正在获得进展，一般可以分为三种类型。

1. 稀土纯盐溶液：

这方面的研究工作不多，如应用高氯酸溶液测定海水中的铈^[212]、碳酸溶液测定铽^[213]、盐酸溶液测定冶金流程中的钆和铽^[214]。有人发现钆在柠檬酸溶液中的荧光强度大约是其盐酸溶液的100倍^[215]。

2. 稀土有机络合物溶液：

主要是研究三元络合物。涉及的元素有：Sc^[216-219]、Y^[220,221]、La^[222]、Sm^[223-228]、Eu^[223-232]、Gd^[233]、Tb^[223,228,230,234-242]、Dy^[237,228]、Lu^[243]。1977年有一篇综述文章^[244]，可供参考。由于并未很好解决稀土相互之间的干扰问题，目前的工作尚属探索，实用较少。

3. 稀土磷光体：

磷光体，又称结晶磷光体。这种方法属固体荧光分析，也有人叫做发光分析。这种方法的特点是灵敏度很高（相对灵敏度 10^{-6} — $10^{-7}\%$ ），发光光谱谱线简单，干扰少，但至今对发光机理及猝灭效应规律还未弄清，基体影响较大，试样制备要求较高，应用还不广^[245]。目前主要应用于高纯稀土氧化物等试料中痕量稀土杂质的测定，如氧化钇^[246,247]、氧化镧^[248]、氧化铈^[246,249]、氧化钪^[250]以及氧化锆和锆合金^[251]、铁和铁合金^[252]等。

五、火焰分光光度法

所用激发源有空气—乙炔焰^[253,254,255]、 N_2O —乙炔焰^[256,257]和氧炔焰^[258]。应用 N_2O —乙炔焰，温度高，能激发近紫外谱线，干扰较少，实验表明，岩石和矿物中的Y和大多数镧系元素能直接测定而无需任何化学分离，用稀土的高氯酸盐的酒精溶液代替水溶液喷入 N_2O —乙炔焰，加入镧或钠盐作辐射缓冲剂，灵敏度提高2—5倍^[256]。

六、原子吸收分光光度法

自从原子吸收法问世以来，稀土元素原子吸收测定方法已发表了几十篇，不过实际应用的报告还不多。稀土元素在火焰中难以激发，这也是稀土原子吸收测定灵敏度较低的原因之一。目前，一般采用高温火焰（ N_2O —乙炔焰），并且在样品中加入大量容易电离的物质（常用钠、钾盐）抑制稀土原子在火焰中电离，有利于稀土原子蒸汽密度的提高。有人应用 N_2O —乙炔焰，对无机酸和常见金属离子以及其他稀土对钇的火焰发射和原子吸收值的影响作了详细的研究^[257]。类似的工作还有钇^[256,259,260]、铈^[261,262]、铽

和镓^[263]、钆、钇、钆、镓、铈^[264]、镨^[261]、铈和镨^[265]等的测定。此外,还有人应用非火焰技术^[266]、激光^[267]和空气—氢气火焰^[268]作为激发源。

七、发射光谱分析法

本法是分析微量稀土元素时普通应用的好方法,综述文章^[269]^[15]和实际工作总结文章^[14,270-274]很多,冶金部稀土光谱分析的某些部颁标准也已制定^[275]。

1. 高纯稀土的光谱测定

高纯稀土一般系指纯度在四个“9”以上的稀土化合物,通常要应用高色散率的光栅光谱仪^[276]。

为了提高灵敏度还采取以下几个途径:

(1)、载体分馏

加入载体,可以显著地提高稀土测定灵敏度。 CsCl 作载体已应用于高纯氧化钇中十种稀土杂质的分析,检测下限为1—20ppm^[277]。还应用于高纯氧化铈和氧化钆的分析^[278-280]。 NaCl ^[281-282]、 $\text{AgF}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ^[283]和 $\text{AgCl}-\text{LiF}$ 载体^[284]也有报导。碱金属对稀土谱线的增强作用随原子序数的增加(或电离电位的减少)而递增,即 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$,换言之,电离电位最小的铯盐存在对稀土光谱激发较为有利^[15,285,286]。

(2)、控制气氛

用氧—氩气氛法,可以消除氦带的干扰,具有较大的峰背比,氧化钇中大多数稀土杂质的检测下限为1—10ppm,与在空气中激发相比,灵敏度提高几倍至一个数量级^[287-292]。

(3)、化学富集法

化学富集与光谱配合,通常称为化学——光谱法,用以提高灵敏度,可测六个“9”以上的高纯稀土。萃取法、离子交换法和萃取色谱法是经常采用的化学富集法。二-(2-乙基己基)磷酸(P204)萃取分离铈基体^[293]和氧化钇中的轻稀土杂质^[294],富集倍数一般都不太高,而且对原子序数相邻的稀土元素的分离困难很大。采用离子交换法分离效果好,富集倍数高,但分离时间较长。一般应用阳离子交换法,所用的淋洗剂有EDTA、HEDTA、醋酸铵或 α -羟基异丁酸等^[14,57,295-298]。阴离子交换法所用的淋洗剂为甲醇—硝酸铵,从铈基体中分离全部稀土杂质^[299]。用萃取色谱法富集高纯稀土中稀土杂质正引起人们的重视,应用P204—HCl体系的研究工作较早^[300-303],近几年来研究的体系为P507— HNO_3 体系^[304]、P507—HCl体系^[305]、环烷酸—HCl体系^[306],均用多孔硅球为惰性支持剂,控制气氛粉末法摄谱,可以作六个“9”氧化钇的分析。另外,有人分别用P507—HCl体系萃取色谱分离轻稀土^[307]和用N263— NH_4SCN 体系萃取色谱分离重稀土^[308]并用碳粉吸附—控制气氛光谱法予以测定^[309]、^[310],较为简便。

在氧化钇的光谱分析中,有人应用新的计算公式:

$$R = \frac{R_{\text{内标}}}{D_{\text{分析}}} - \frac{D_{\text{内标}}}{D_{\text{背景}}}, \text{甚为简便, [15, 290]。但也有人认为上述公式只能在分析线及其背}$$

景, 内标线及其背景的反衬度 $r=1$ 才能成立, 并不适于一般情况^[311]。

2、混合稀土的光谱测定

用光谱法测定各种物料中的稀土元素的报导较多, 如矿石^[312-317], 钢铁及合金^[318]、氧化物^[319]、氟化物^[320]、大气浮尘等^[321]。值得指出的是, 近几年新光源和新技术也在稀土分析中得到一些应用, 如, 等离子体光源用于分析矿石^[322]和钢铁及合金^[323], Grimm灯辉光放电光谱分析稀土溶液^[324]、激光光谱用于检出含量为ppm级的稀土元素^[325], 转动电极—光电直读光谱测定稀土氧化物中的稀土杂质等^[326-328], 处于研究和发展之中。

八、X荧光光谱分析法

对稀土分析来说, 本法是一种很好的分析方法, 谱线简单, 基体影响小, 试样不受破坏, 测定范围广(高含量和低含量均可分析), 分析速度快, 适于工业生产例行分析。在冶金产品^[270]、钢铁^[329]和其他物料^[330, 331]中均有应用。

九、放射分析

由于本法的灵敏度特别高, 已逐渐成为实验室里一种重要的分析方法。在岩石^[332]、矿石^[333], ^[435]钢铁^[334]以及其他物料^[335-338]中均有应用, 大气浮尘中钇的测定灵敏度达到 $0.4\text{ng}/\text{m}^3$ 空气^[337]。国内已开展中子活化分析^[435]。

十、质谱法

质谱法具有高鉴别及检测能力, 火花源质谱适于测定痕量元素^[339-340], 在氧化钇^[341-342], 氟化钇和氧化铝^[341]、矿石^[340]等方面作了一些工作, 有人应用化学离子化质谱, 与相应的电子冲击式质谱相比, 可避免许多碎片峰, 因而易于分析^[343]。质谱法测定元素广, 灵敏度高, 很有发展前途, 但由于仪器复杂昂贵及操作费用高, 目前尚未得到普遍应用。我国已开展这方面的研究工作。

十一、极谱法

在普通极谱法方面, Ce^[344]、Sm^[345]、Eu^[346, 347]、Eu和Yb^[348-350]等有些报导。还有人研究了非水溶液中极谱测定Sm、Eu和Yb^[351]、交流极谱^[352]和示波极谱测定Eu^[346]以及在卤素离子存在下稀土元素的极谱行为^[353]。此外, 还有人研究了Gd与偶氮染料的络合物的极谱。^[354]

在稀土催化波极谱方面, 我国首先提出了Yb(Ⅲ)— $0.1\text{MNH}_4\text{Cl}$ — 0.01MKNO_3 体系的催化波^[355, 356], 正试用于矿石中的Yb的测定。Sc^[357]、Y和镧系元素的吸附催化波^[358]也有过研究。

十二、其他电化学分析法

电流滴定Sc^[359、360]、Y^[359]；电位滴定Ce^[361]，氟离子选择电极——电位滴定 稀土总量^[362]，非水溶剂电位滴定稀土总量^[363]有过报导。

十三、分离和富集方法

当应用化学分析法或仪器分析法对各种稀土物料进行测定时，通常需要预先分离或富集，以便使稀土元素与其他非稀土元素分离或者使稀土元素彼此分离。一般应用沉淀法和萃取法分离稀土总量，用各种色谱法使稀土元素彼此分离，有时需要几种分离方法相配合。

1、色谱法

色谱法既可以作为分离方法，又可以作为测定方法，是一个极为活跃的领域，发展十分迅速。一般可以归纳为六种类型。

(1) 气相色谱法

该法分离稀土速度快，灵敏度高，必须预先将稀土转为有机络合物（一般是 β -二酮类络合物特别是氟取代体螯合物），然后在一定的温度（约200°C左右）下使其挥发（但不分解，记录其气相色谱^[364-367]）。

(2) 纸上色谱法

纸色谱分离稀土元素是一种简便而分离效果较好的方法，不需要特殊的仪器和设备，缺点是太慢，手工操作多，不易连续自动化。稀土纸色谱法已在地质等部门进行过研究和应用^[368-374]。为了加快分离速度，有人研究了纸上电泳分离稀土^[375-377]，

(3) 薄层色谱法

稀土薄层色谱法曾有述评^[378]，它比纸上色谱法快速（一般仅需要15—60分钟）、灵敏（检出限一般较纸色谱法高十倍）及温度影响较小，但需制板，不如纸色谱法方便。自1964年Pierer^[379]开始研究以来，已有几十篇稀土薄层法文献发表，有人详细地收集了有关研究数据，可供参考^[380]。

反相薄层色谱法：用于分离稀土较好^[381]，所用的固定相是HDEHP（即P204）^[379、382-384]，TOPO^[385]、DBP^[386]、N-月桂-三烷基甲基胺^[387]，其中以HDEHP分离效果较佳，用于分析市售的稀土氯化物粗产品获得较好结果^[384]。

正向薄层色谱法：又可分为三种类型，第一种是用无机酸作为固定相^[388-393]、第二种是用交换剂^[394-397]、第三种是用盐析剂^[398]作为固定相。前两种分离效果比反相薄层法稍差，第三种类型是针对HDEHP等有机试剂因对显斑有影响而提出的，使稀土斑点的检出及测量容易实现。

应当指出，薄层法绝对灵敏度虽高，但相对灵敏度是不高的，只适宜混合稀土分析。

(4)、离子交换色谱法

离子交换色谱法虽然分离时间较长,但分离效果较好,目前在稀土分离中仍然广泛地应用着。为了加快分离速度,采用小型阳离子交换柱,分离矿石中稀土总量只需2小时^[399]。离子交换与各种化学分析方法如重量法^[39,368]、容量法^[13,14,35,36]和比色法^[39,148,171,368,400]相配合;与各种仪器分析方法如光谱法^[14,57,295-299,312,313,401,402]、质谱法^[340]和放射分析法^[403]相配合,用以提高测定方法的选择性和灵敏度。

此外,无机离子交换剂如钨酸锆^[133];磷酸锆^[404];锡(IV)的铈酸盐、砷酸盐和亚硒酸盐^[405];铁(III)的铈酸盐^[433]等也被应用于分离稀土总量和单个稀土。

(5)、萃取色谱法

萃取色谱法又叫反相色谱法,它将萃取法的选择性和离子交换色谱法的高效性结合起来,兼有这两种方法的优点,因而近几年来,在高纯稀土氧化物^[300-308,406]、钇铝石榴石^[38]、磷钇矿^[407]等方面颇受重视。

(6)、高速液相色谱法

这种方法又称高压液相色谱法或高效液相色谱法,是在普通液相色谱法的基础上发展起来的新技术。分离速度快,分离效果好,在稀土分离中的应用已有评述^[408]。无论是离子交换色谱还是萃取色谱,均可施以高压而成为高压液相色谱,目前,有关稀土分离的报告,大多是对等量的(一般是毫克量或微克量)的单个稀土的混合物进行分离。

高压离子交换色谱的研究工作较多,应用 α -羟基异丁酸为洗提剂^[409-416],当压力为35磅/吋²时,在100分钟内分离了14种稀土元素^[411,412]。有人用乳酸作洗提剂^[417-419],库仑计检测,80分钟内能分离16个稀土元素(包括Sc和Y)^[419]。

高压萃取色谱的研究方面,有人用HDEHP为固定相,HCl为流动相,Eu与Tb的分离只需几分钟^[420]。

2、沉淀法和萃取法

这两种方法是经常使用的,主要用于分离稀土总量或将稀土分组,前已述及。近年来,有人利用硫酸复盐沉淀法将稀土分为铈组和钇组^[421],用氯三乙酸在PH3条件下沉淀La而从独居石中分离出La^[422],用氢氧化物沉淀法从海水中富集稀土元素^[423];用DBP萃取将稀土分为铈组和钇组^[424];用HDEHP/环己烷萃取^[425],用二(*n*-辛基)膦酸/氯仿萃取分离稀土^[426]等。

应当指出,在分离方面,作为新的络合剂,最近相继合成了一组环状的多配位基化合物,如冠醚、叠氮冠醚、硫代冠醚等等,对轻重稀土有一定的选择性,络合物的稳定性随原子序数的增大而减小,取决于稀土离子的半径及冠醚环空穴的大小,此现象可被用来进行柱上色谱分离稀土元素^[427-436-438]。

结 束 语

综上所述,稀土元素分析化学的发展是很迅速的。仪器分析在稀土测定中占有十分重要的地位,特别是发射光谱, x -荧光光谱和质谱等的研究和应用十分活跃。激光、