

稀土元素分析化学

(下)

武汉大学化学系等 编著

科学出版社

54.6
313
下

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

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、钷的分离与测定、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

印数: 精 1—3,000 插页: 精 3 平 2

平 1—3,100 字数: 294,000

统一书号: 13031·2138

本社书号: 2326·13—4

定 价: 布脊精装 2.75 元
平 装 2.10 元

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

DT77/04

第十一章 X 射线荧光光谱分析法

一、概 述

X 射线荧光光谱分析是利用原子的特征 X 射线光谱研究物质及其化学组成的仪器分析方法。

稀土元素由于电子层结构相似，化学性质十分相近，利用化学性质的差异，测定单一稀土元素的化学分析方法，比较烦琐费时。X 射线荧光光谱分析谱线简单，干扰少，分析的浓度范围广（一般可以从 0.005—100%）。固体、溶液或粉末试样，常可直接用于分析，且为无损分析。此方法广泛应用于岩石矿物、稀土冶金、钢铁、合金、原子能材料以及其他物料中单一稀土元素的测定。

近十年来，X 射线荧光光谱分析采用能量色散技术及半导体检测器，提高了分析的灵敏度及分辨率，使谱仪小型化，适应于野外地质勘探的需要。多道 X 射线荧光光谱仪的应用，可同时测定多种元素。电子计算机联机用于程序控制、谱图识别、背景扣除、干扰校正及数据运算，提高了分析的灵敏度、准确度及自动化程度。

近年来，采用质子激发技术，建立了灵敏度较高的质子 X 射线荧光分析，检出限达 10^{-12} 克^[1]，试样用量可少到数微克。随着 X 射线荧光光谱分析不断发展，在稀土元素分析化学中将发挥更大的作用。

二、基本 原 理

（一）元素特征 X 射线的产生

当高能原级 X 射线或其他带电粒子（如电子、质子等）辐照某

元素时，如果入射的高能辐射能量大于被辐照元素原子的内层电子结合能，就可能使内层电子电离，使原子处于激发态。根据量子力学的原理，激发态原子将遵照一定选择定则产生一系列的电子跃迁，同时发射出元素的特征 X 射线光子。图 11.1 为钐的典型光谱及对应的电子跃迁。

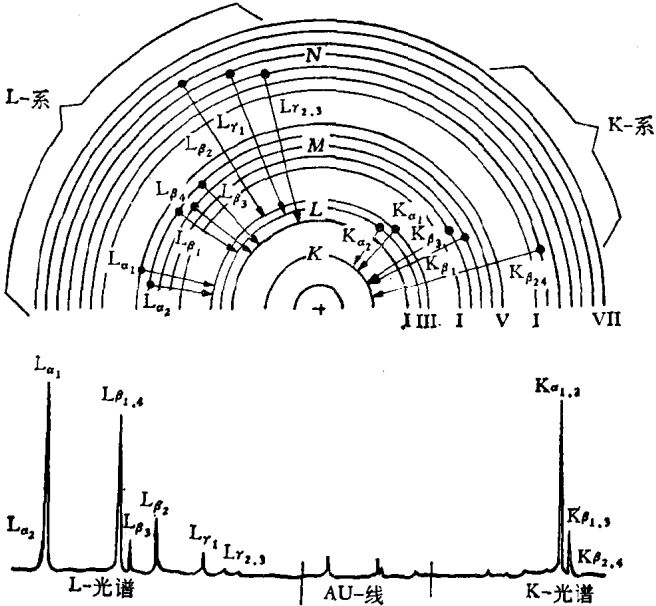


图 11.1 钐的 K 和 L 光谱^[2]

特征 X 射线的能量 E 应为跃迁的初、终两级的能量差。即

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = E_1 - E_2 \quad (11.1)$$

式中 E_1 、 E_2 分别为初、终两能级的能量； ν 、 λ 分别为元素特征谱线的频率和波长； h 为普朗克常数； c 为光速。根据定态原理， E_1 和 E_2 值是恒定的。由式(11.1)可得：特征 X 射线的能量也是特定的。因此，对于某一元素的某一特征谱线(如 K_α)，它的波长也是恒定的。其波长与原子序数之间的关系遵循莫斯莱定律，即

$$(c/\lambda)^{\frac{1}{2}} = K_1(Z - K_2) \quad (11.2)$$

式中 K_1 和 K_2 对不同谱线和线系均为常数。只要确定了特征线的波长，就可以断定发射元素的原子序数，这是 X 射线荧光分析的定性依据。元素的特征线波长与原子序数间的关系如图 11.2 所示。

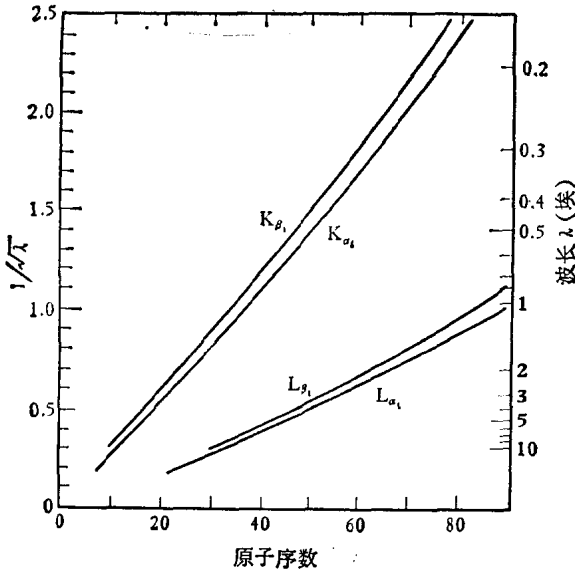


图 11.2 特征 X 射线波长与原子序数的关系^[3]

如上所述，为了有效地激发出元素的某线系的特征谱线，其必要条件是入射的原级辐射能量必须高于该元素相应能级上的电子结合能，即其波长必须短于该元素相应的吸收边波长。为此，如采用 X 射线管作激发源，其管电压必须高于该元素相应的激发电位。在 X 射线光谱学中，吸收边波长短于同一线系最短谱线的波长。

特征 X 射线的发射并不是原子从激发态回到基态的唯一途径，如图 11.3 所示。原子从激发态回复到基态可有如下两种主要的途径：一种就是上面所述的特征 X 射线的发射 [如图 11.3 (a) 所示]；另一种是前一部分与特征 X 射线的发射相同，所不同的是伴随着外层电子跃迁所发射的特征 X 射线光子并不发射出来，

而是逐出另一个内层电子,使原子进一步电离,这个过程通常称为俄歇(Auger)效应。如图 11.3(b) 所示,原级 X 射线辐照逐出原子中的 K 电子,接着 L 电子跃迁至 K 能级,伴随着发出 K_{α} 光量子,但此光量子并没有离开原子,而是逐出 M 电子(也可以逐出 L 电子及其他外层电子)。

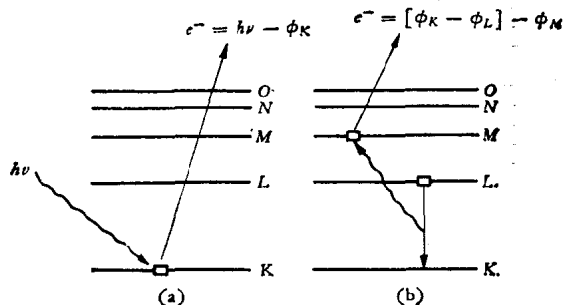


图 11.3 激发和二次激发^[2]

由于俄歇效应的存在,在一个特定的系列中,发生内层电子的电离,并不一定导致相应的特征 X 射线发射。通常把某一特定系列中内层电子跃迁,伴随着发射某一线系 X 射线光量子的几率称为该元素该线系的荧光产额,以 ω 表示。俄歇效应限制了荧光产额,从而影响了分析的灵敏度。K 系和 L 系荧光产额与原子序数的关系见图 11.4。

K 系及 L 系荧光产额均随原子序数的降低而显著下降。而

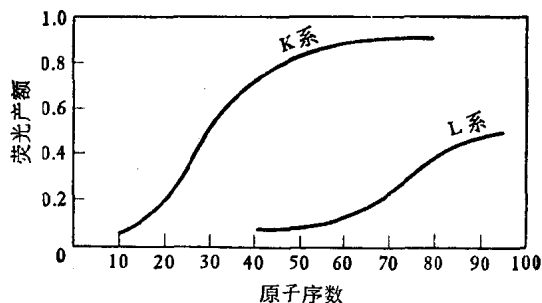


图 11.4 荧光产额与原子序数的关系^[4]

且, 对于每个元素来说, K 系与 L 系荧光产额相差悬殊, 甚至相差 5—10 倍。因此, K 系比 L 系谱线强度高数倍。除钇以外, 其他稀土元素的 L 系荧光产额仅为 0.2 左右; K 系荧光产额可达 0.9。

(二) 定量分析关系式¹⁾

1. 单色 X 射线激发

如果辐照试样的原级辐射的波长为 λ_p , 强度为 $I_{0\lambda_p}$ 的单色 X 射线, 可近似地假定原级辐射为由放射性同位素源发射出的单色 X 射线(实际上, 即使从放射性同位素源放射的辐射也不可能是单色辐射)。此时, 若原级射线的入射角为 ϕ ; 分析线的出射角为 ψ ; 由激发源发射的原级 X 射线辐照试样表面的有效立体角为 T ; 由试样发射的荧光 X 射线进入源准直器的有效立体角为 Ω ; 试样密度为 ρ ; 试样对原级 X 射线和分析线的质量吸收系数分别为 $(\mu/\rho)_{M\cdot\lambda_p}$ 及 $(\mu/\rho)_{M\cdot\lambda_A}$; 分析元素对原级 X 射线的质量吸收系数为 $(\mu/\rho)_{A\cdot\lambda_p}$; 分析线对应吸收边的跳跃比 (absorption-edge jump ratio) 为 r_A ; 分析元素的含量为 C_A ; 分析线对应线系的荧光产额为 ω_A ; 分析线对应的轨道电子跃迁几率为 g_A 。依据 X 射线的性质及特征 X 射线的发生原理, 经适当数学处理, 可推得进入源准直器的分析线光子强度 I_A :

$$I_A = P_A I_{0\lambda_p} \frac{C_A (\mu/\rho)_{A\cdot\lambda_p}}{(\mu/\rho)_{M\cdot\lambda_p} + A (\mu/\rho)_{M\cdot\lambda_A}} \quad (11.3)$$

$$\text{其中} \quad P_A = \omega_A g_A \frac{r_A - 1}{r_A} \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$A = \sin \phi / \sin \psi$$

对于某一固定的谱仪及某一分析元素已确定的分析线, P_A 和 A 均为常数, 只要试样基体对入射的单色辐射及分析线的质量吸收系数保持不变, 则分析线的强度与试样中分析元素的含量成线性

1) 本节所采用的各符号的意义及定量关系式的详细推导可参阅文献[5]。

关系。上式是用单色 X 射线激发时, X 射线荧光光谱分析的基本定量关系式。

但公式仅适用于“无限厚”的均匀试样,在数学处理过程中,也未考虑多重散射、增强效应及第三元素效应等,若在实际分析过程中存在这些影响时,则情况更为复杂。

2. 连续 X 射线激发

如果用 X 射线管发出的原级 X 射线激发试样中 A 元素的分析线,在建立定量关系式时,除了和单色 X 射线激发相同的考虑外,还必须考虑下面两方面:

1) 原级射线中,只有波长短于分析线吸收边波长的 λ_{ab} 的部分辐射,才能有效地激发出分析线辐射。因此,总的有效原级射线强度为

$$I_{(\lambda)} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{ab}} J(\lambda_p) d\lambda \quad (11.4)$$

式中 λ_{\min} 为原级射线中的最短波长; $J(\lambda_p)$ 为原级辐射的光谱分布,由 X 射线管发出的连续 X 射线和靶物质的特征 X 射线组成,其分布取决于靶材和 X 射线管的管电流和管电压。

2) 基体中各元素对所有有效的原级射线和分析线的质量吸收系数可用下式表示:

$$(\mu/\rho)_{M,\lambda_p} = \sum C_i (\mu/\rho)_{i,\lambda_p} \quad (11.5)$$

$$(\mu/\rho)_{M,\lambda_A} = \sum C_i (\mu/\rho)_{i,\lambda_A} \quad (11.6)$$

式中 $(\mu/\rho)_{i,\lambda_p}$ 及 $(\mu/\rho)_{i,\lambda_A}$ 分别为基体中 i 元素对原级射线 λ_p 和分析线 λ_A 的质量吸收系数; C_i 为基体中 i 元素的含量。对式(11.3)中原级射线强度及基体对原级射线和分析线的质量吸收系数作上述二项修正,即可得

$$I_A = P_A C_A \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{ab}} J(\lambda_p) \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{A,\lambda_p} \frac{1}{\sum C_i [(\mu/\rho)_{i,\lambda_p} + A(\mu/\rho)_{i,\lambda_A}]} \quad (11.7)$$

上式是用 X 射线管发出的原级射线激发时, X 射线荧光光谱分析的基本定量关系式。如基体对原级射线及分析线的质量吸收系

数不随共存元素含量的变化而变化，则分析线的强度与试样中分析元素的含量保持简单的线性关系。由于存在基体效应，基体对原级射线及分析线的质量吸收系数总是随试样组成的变化而异，尤其在稀土元素的测定中，由于原子序数相近，相互间的吸收-增强效应更为严重。因此，用 X 射线荧光光谱法测定稀土元素时，必须消除、校正或补偿基体效应的影响。

为了准确地测定试样中分析元素的含量，还必须先测得原级 X 射线光谱分布的数据，而且采用式(11.7)时，数学处理过程也比较复杂。为了简化起见，不少人^[6,31]采用了等效波长(Effective Wavelength) λ_e 的概念，代替原级射线的光谱分布。所谓等效波长，是指激发试样中 A 元素分析线的效能与原级射线 $\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{ab}} J(\lambda_p) d\lambda$ 完全相同时，可把原级射线波长看作相当于等效波长的单色辐射。因此式(11.7)可表示为

$$I_A = P_A I_{0\lambda_e} \frac{C_A (\mu/\rho)_{A,\lambda_e}}{(\mu/\rho)_{M,\lambda_e} + A (\mu/\rho)_{M,\lambda_A}} \quad (11.8)$$

使数学处理过程大为简化。

三、仪 器

X 射线荧光光谱仪种类繁多，本节着重介绍采用波长色散的单道平晶谱仪。图 11.5 为该种谱仪的装置示意图。包括激发源、分光计、测量记录系统及其他联用设备和辅助装置。

(一) 激 发 源

激发源用于产生高强度、高稳定度的原级 X 射线，以激发试样中各元素的特征谱线。通常，由 X 射线管电源(包括灯丝电源和高压电源)及 X 射线管两部分组成。

X 射线管灯丝电源用于供给 X 射线管的灯丝电压，使之发射热电子。高压电源是提供 X 射线管稳定的直流高压。其主体是

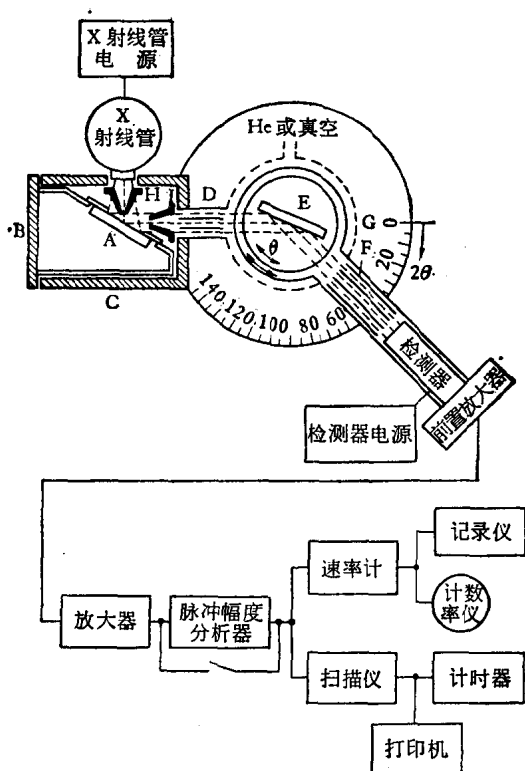


图 11.5 单道 X 射线荧光光谱仪示意图^[7]

A. 试样, B. 试样架, C. 试样室, D. 源准直器, E. 分析晶体,
F. 探测器准直器, G. 真空室, H、I 狭缝

一个高压变压器和高压整流器，带有毫安和千伏稳定器及必要的安全和防护装置。

X 射线管的管电压、管电流以及高压电源的稳定性，直接影响其发射的原级 X 射线分布、强度及稳定度，从而影响分析的灵敏度和准确度。经验证明：为了获得较好的激发效果，X 射线管的管电压应为分析线对应的激发电位三倍左右。为了保证分析准确度，高压电源的稳定性应大于 0.005%。

靶物质对原级 X 射线的强度有很大的影响。当 X 射线管的管电压及管电流固定时，原级射线的强度随靶元素的原子序数 Z

的增大而增强。同时，不同靶材的 X 射线管发射出的原级 X 射线波长和强度都不相同，因而，对分析线的激发效率也不同。Birks^[8] 的测定结果表明：钨靶管发射的原级 X 射线中 L 线约占 25%；钼靶管发射的原级 X 射线中 K 线约占 75%。钨靶的 L 系特征线有利于稀土元素 L 系特征线的激发；钼靶的 K 系特征线对轻元素 K 系特征线有较大的激发效率。

如图 11.6 所示，在稀土元素测定中，用钨靶或金靶的 X 射线管（50 千伏，30—50 毫安）激发稀土元素（除钇外）的 L 系特征线；用钨靶 X 射线管（60—90 千伏）激发稀土元素（除钇外）的 K 系特征线；用钼靶 X 射线管激发钇的 K 系特征线；都可获得较好的激发效果。

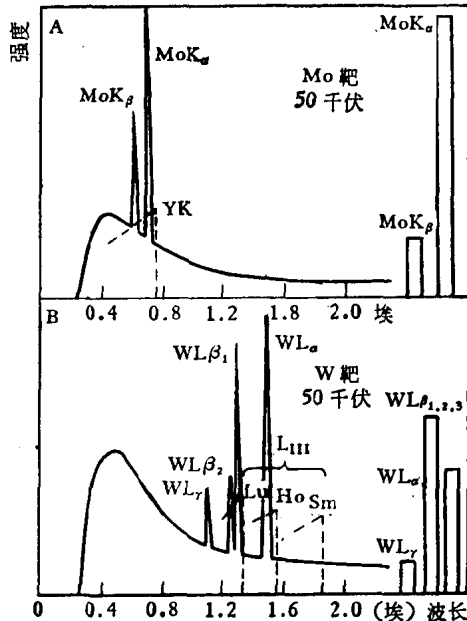


图 11.6 用于稀土分析的 X 射线管发射光谱^[2]

(二) 分光计

分光计是一种将“多色”X 射线分解为单色 X 射线的装置。色散元件为分析晶体，其作用相当于三维衍射光栅。此外，还包括准直器、精密测角器等。

1. 准直器及精密测角器

准直器由一些平行的金属片组成，可将发散的荧光 X 射线准

直为平行束。

准直器的角发散，直接影响分光计的分辨率。较小的角发散虽然能够提高分光计的分辨率，降低或消除谱线干扰，但使测得的分析线强度降低。因此，除干扰较严重时选用较小角发散的准直器外，一般都采用较大角发散的准直器，以提高分析的灵敏度。

精密测角器提供 2:1 耦合的精密机械装置，能在满足衍射方程的衍射角方向上测定待测谱线的强度。

2. 分析晶体

(1) 分析晶体的色散原理 分析晶体的色散作用是基于 X 射线的晶体衍射。X 射线的衍射现象是由于相干散射线的干扰作用。如图 11.7 所示。

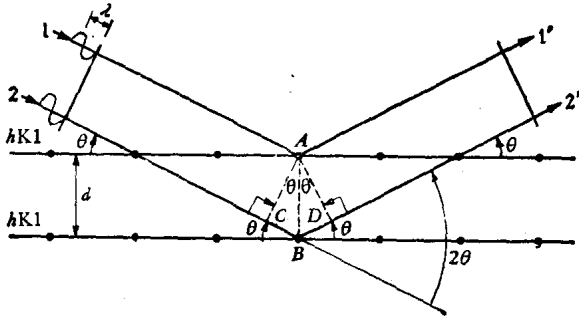


图 11.7 晶体衍射示意图^[7]

当两束波长均为 λ ，相位相同的 X 射线束 1 和 2 入射到晶体的两个不同晶面 (HKL) 上，入射 X 射线与点阵原子相互作用，发生相干散射。若：(1) 入射 X 射线及散射 X 射线同衍射面之间的夹角相等，即入射角等于出射角；(2) 入射 X 射线、散射 X 射线与衍射面的法线在同一平面上；(3) 从不同晶面上发出的两束相干散射射线之间的光程差等于波长的整数倍，则此两束相干散射的 X 射线间发生衍射。X 射线束 1 和 2 之间的光程差为

$$CB + BD = 2AB \sin \theta = 2d \sin \theta$$

式中 d 为晶体的晶面间距，只有当

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11.9)$$

时, 散射线束之间才发生衍射. 式(11.9)就是 X 射线荧光分析中的衍射方程. n 为衍射级次, 其值可为 1、2、3、….

由式(11.9)可知: 当 θ 角增加时, 满足衍射方程的波长 λ 也随之增大. 因此, 可选用合适的晶体, 将“多色”的 X 射线进行有效的色散, 在不同的衍射角方向上测定经色散后不同波长的 X 射线. 波长分别为 λ 、 $\frac{\lambda}{2}$ 、 $\frac{\lambda}{3}$ 、… 的不同 X 射线, 可能在相同的衍射角方向上发生衍射, 只不过衍射级次不同, 分别为 1、2、3、… 级. 高次衍射线强度通常比一次线弱得多. 因此, 晶体分光计有时无法消除波长为 $\frac{\lambda}{2}$ 、 $\frac{\lambda}{3}$ 、… 等谱线对分析线 λ 的谱线干扰. 必须使用脉冲幅度分析器才能消除干扰. 衍射方程还表明: 为了给出一个合适的衍射角, 晶体的晶面间距 d 和被衍射的 X 射线波长之间在数值上应大致相近.

(2) 分辨率和色散率 晶体的分辨率是指晶体对两条相邻谱线的分辨能力, 通常可由下式求得

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\theta}{2\theta} \quad (11.10)$$

式中 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ 为晶体的分辨率; 2θ 为谱线对应的衍射角; $\Delta\theta$ 为谱线的半宽度. 晶体的分辨率不仅取决于晶体的色散率, 而且与谱线的宽度有关.

晶体的角色散率是指两条相邻谱线经晶体色散后在 2θ 上的分离程度. 由衍射方程可得

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d} \frac{1}{\cos \theta} \quad (11.11)$$

式中 $\frac{d\theta}{d\lambda}$ 为角色散率, θ 角固定时, 其值随 n 值的增加呈线性增加. 因此, 分光计对高次线的角色散率成倍增加; 但随 $2d$ 值的增加而降低. 较大晶面间距的晶体, 理论上可以对长波长的特征线进行色散, 又能对短波长的特征线进行色散. 但用较大晶面间距

的晶体对短波长特征线进行色散时，这些特征线在较小的衍射角方向发生衍射，晶体的角色散率很低，散射背景又高，且无法用脉冲幅度分析器去消除，对分析的灵敏度和准确度将产生不利的影响。因此，应注意选用分析晶体。

分辨率和角色散率有区别。角色散率只反映了晶体的色散性能，但不能决定两条相邻谱线能否分辨。如图 11.8 所示。三组不同谱线，在角色散率相同的情况下，只有(a)组两条谱线能完全分辨。因两条相邻谱线能否分辨，不仅取决于角色散率，而且还取决于谱线宽度。

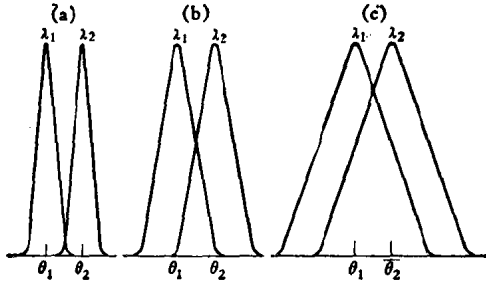


图 11.8 谱线宽度对分辨率的影响^[4]

(3) 稀土元素测定中常用的晶体 稀土元素测定中常用的晶体有 LiF(200)、黄玉(303)和 LiF(220)等三种，其 $2d$ 值分别为 4.067 埃、2.712 埃和 2.848 埃。LiF(200)晶体的衍射强度高，但分辨率较黄玉(303)和 LiF(220)差，适用于低含量或痕量稀土以及高含量轻稀土元素的检测。对于复杂的稀土混合物分析，尤其是重稀土元素的检测，由于光谱干扰严重，以采用黄玉(303)或 LiF(220)晶体为好。黄玉(303)和 LiF(220)对稀土元素的特征线的分辨率较 LiF(200)好，但衍射强度仅为 LiF(200)的三分之一左右。一般说来，晶体的晶面间距与分析线波长相近时，分辨率最佳。

3. 光路

在稀土元素的 X 射线荧光光谱测定中，必须注意稀土元素特征线在光路中被空气吸收。图 11.9 为不同波长的特征线在 30 厘