

低的钢样作底液,加入不同量的标准钴溶液,按上述方法制作工作曲线。这样得到的工作曲线与钴标准溶液制作的工作曲线是一致的。

按照上述步骤,测定了5个钢样中的含钴量,所得结果(见表2)表明,本法的测定值和标准值是一致的。此法有可能在钢铁分析中得到推广。

表2 钢样中钴的测定结果

试样编号	鞍钢6905	鞍钢6907	天冶68-2-1	天冶8号	天冶9号
标准值	0.054	0.080	0.0084	0.069	0.031
钴含量%	0.054	0.082	0.0082	0.072	0.031
	0.053	0.082	0.0088	0.072	0.030
定 值	0.055	0.080	0.0080	0.073	0.030
				0.070	0.030
平均值	0.054	0.081	0.0083	0.072	0.030

致谢:在工作中得到北京化工厂的大力支持和协助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] E.B.Sandell "Colorimetric Determination of traces of Metals", 3rd, 1959, pp.415-422.
- [2] А.И.Бусев и В.М.Иванов, ЖАХ, 18, 208 (1963).
- [3] J. Adam, R. Pribil, *Talanta*, 18, 733 (1971).
- [4] 大河内, 春乃, 分析化学(日), 21 (1), 51 (1972).
- [5] S. Shibata, K. Goto and E. Kamata, *Anal. Chim. Acta*, 45, 279 (1969).
- [6] S. Shibata, M. Furukawa, E. Kamata and K. Goto, *Anal. Chim. Acta*, 50, 439 (1970).
- [7] S. Shibata, M. Furukawa, Y. Ishiguro and S. Sasaki, *Anal. Chim. Acta*, 55, 231 (1971).
- [8] М. С. Новаковский, Лабораторные работы по химии комплексных соединений, 1964, PP.158.

(收稿日期: 1973年3月16日)

以 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基代吡唑酮〔5〕萃取稀土和钍铀钛锆及其在分析化学中的某些应用*

彭春霖 吕毓恒 姚淑珍** 刘彦国 孙亚茹 陈 琪

(中国科学院吉林应用化学研究所)

摘 要

本文研究了以PMBP-萃萃取稀土和钍、铀、钍、铈的萃取行为,测定了La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Yb、Y、U(VI)、Ti、Th和Zr的 $pH_{1/2}$ 值,计算了它们的萃取平衡常数,并介绍了近十年来作者将此萃取剂应用于铀、钍、稀土、铍、钢铁合金及岩石中痕量稀土、钍和钙的分离和测定方面的工作。实践证明, PMBP合成简便、价格低廉,萃取能力较强,是比TTA更为优越的萃取剂。

随着原子能化学的发展, TTA 作为一个优良的螯合萃取剂在分析化学中的应用已日益广泛。但其用量较大,价格较高,国内尚难普遍推广使用。因此,寻找一个萃取效率更高、合成简便、价格低廉的萃取剂是十分必要的。

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基代吡唑酮〔5〕(简称PMBP)系 β -二酮类酸性螯合

* 本文第一部分系长春化学学院1964年度姚淑珍和刘彦国毕业论文的一部分;曾在“超纯物质分析测试基地第三次年会(1965年于上海)上报告过。

** 现在中国科学院力学研究所工作。

萃取剂。Jansen^[1]首先对这类化合物进行了研究,指出它们对许多金属元素的络合能力均比 TTA 强,并以氯仿为溶剂,测得 PMBP 对钍、铀和镭的萃取平衡常数 $\lg K$ 为 -1.2, -2.0 和 -7.4。嗣后,顾翼东等^[2]在研究铈的协同萃取工作中,认为铈(Ⅲ)与 PMBP 生成空间位阻较大的多取代稠环螯合物 $Ce(PMBP)_2 \cdot Cl$ 。毛家骏等^[3]在研究钍的协同萃取工作中,指出钍与 PMBP 生成 $Th(PMBP)_4$ 螯合物,其萃取平衡常数 K 为 1.6×10^7 。与本文的同期工作,毕木天等^[4]和孙亦梁等^[5]研究应用 PMBP 于 Zr^{95} 和 Nb^{95} 及 Y^{90} 与 Sr^{90} 的分离。但 PMBP 在无机分析方面的应用,当时尚未见报导。

本文以苯为溶剂,在盐酸介质中,研究了溶液酸度 (pH 值) 和 PMBP 浓度对稀土和钍、铀、钍、铀、铀、铀的分配比的关系。测定了它们的 $pH_{1/2}$ 值和萃合物组成。计算了萃取平衡常数。并将此萃取剂应用于铀、钍、稀土、铀、钢铁合金及岩石中痕量稀土、钍和铀的分离和测定,均获得良好的结果。

一、以 PMBP 萃取稀土和钍、铀、钍、铀、铀、铀。

(一) 试剂和仪器

PMBP: 按资料^[1]方法合成,在 1 : 3 的氯仿和石油醚中重结晶三次,熔点 86—88℃。

苯: 分析纯,以浓硫酸除去噻吩,水洗至中性,脱水后蒸馏二次,收集 79.5—80℃ 馏份。

稀土标准溶液: 以光谱纯 (纯度 >99.9%) 稀土氧化物,经 850℃ 灼烧后,盐酸溶解,重量法标定。

钍标准溶液: 以光谱纯 U_3O_8 经 900℃ 灼烧后,盐酸溶解,重量法标定。

钍标准溶液: 以分析纯硝酸钍,经草酸盐沉淀,450℃ 灼烧后,盐酸溶解,重量法标定。

铀标准溶液: 以分析纯草酸铀钾溶于硫酸和硫酸铵中,然后以氨水沉淀三次,沉淀溶于浓热的盐酸中,配成 10% 盐酸 (V/V) 溶液,重量法标定。

铀标准溶液: 以纯度 >99.9% 的氯化铀溶于热的 2N 盐酸中,重量法标定。

其他试剂均为优级纯。

Unicam SP500 型分光光度计。

酸度计: 本所设计装制, ± 0.02 pH 单位。

(二) 实验方法

于 30 毫升分液漏斗内,加入一定量稀土、铀、钍、铀或铀的标准溶液,以盐酸调节至一定酸度,除铀和钍外加入氯化钠溶液使溶液的离子强度为 0.1,并控制水相体积为 10.0 毫升。(或者在 100 毫升容量瓶内,加入一定量稀土标准溶液和 10 毫升 1.0M 氯化钠溶液,加水至 95 毫升左右,调节至一定 pH,以水稀释至刻度。吸取此溶液 10.0 毫升),以等体积的 0.01 M PMBP-苯萃取。在 20 ± 2 ℃ 振荡 2 小时 (试验证明已达平衡)。静置分层。测萃取平衡后溶液的 pH 值。水相和有机相分别于密闭的离心管内离心 5 分钟。吸取 5 毫升溶液低温烘干,并用硝酸和高氯酸破坏有机物,再以盐酸溶解或硫酸氢钾熔融后,用分光光度法测定金属各元素含量。

铀的测定用试钍灵比色法,其他元素的测定均用偶氮胂 III 比色法。每一元素根据不同含量绘制 2—3 条工作曲线。由测定结果计算分配比 (D),两相的加和值与加入量相符。所有数据均重复 2—3 次以上。水相金属离子的起始浓度除钍为 $1 \times 10^{-4} M$ 外,余皆为 $5 \times 10^{-5} M$ 。

(三) 结果和讨论

1. 水相 pH 值与 PMBP 萃取稀土和钍、铀、钛、锆分配比的关系:

以 $\lg D$ 对 pH 作图 (见图 1), 分配比的对数是溶液 pH 值的线性函数, 其直线斜率 (n): 钍为 4, 铀和钛为 2, 稀土为 3。即在萃取过程中, 钍取代 4 个 H^+ , 铀和钛各取代 2 个 H^+ , 稀土取代 3 个 H^+ , 而锆的图形较差, 不成直线关系, 推测有两种可能: 一是锆在此条件下产生水解或聚合, 一是萃取物在高酸度下不稳定, 易于分解。铈的斜率为 3, 而不等于 2, 这与 TTA 萃取相类似。

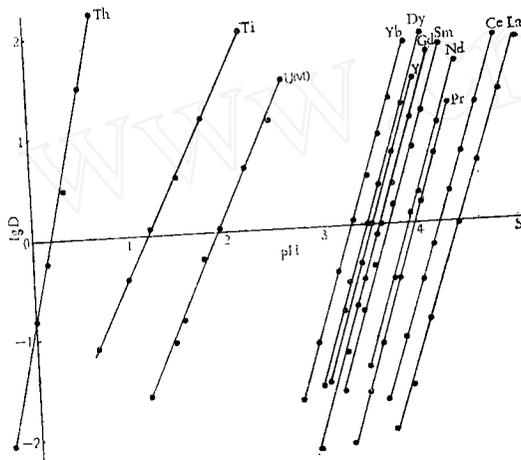


图 1 水相 pH 值与分配比的关系
La $n=2.90$, Ce $n=2.95$ Pr $n=3.07$, Nd $n=3.10$, Sm $n=3.10$, Gd $n=3.11$ Y $n=3.10$, Dy $n=3.10$, Yb $n=3.00$, U(VI) $n=2.05$, Ti $n=2.00$, Th $n=4.00$

萃取率 (E) 对 pH 作图, 得到一簇 S 形曲线 (见图 2)。其 $pH_{1/2} (0.01)$ 值列于表 1。稀土元素的 $pH_{1/2}$ 值随原子序数的增大而减小, Y 位于 Gd 和 Dy 之间。在 4、6、8 N 盐酸溶液中, 锆的萃取率依次为 98.4%, 97.6% 和 87.6%。这和毕木天等^[4]在 $Zr^{95}/1-7 N HCl/PMBP$ -二甲苯体系中, 测得锆的萃取率 $>98\%$,

大于 7 N 或小于 1 N 盐酸, 萃取率均下降的结果是一致的。

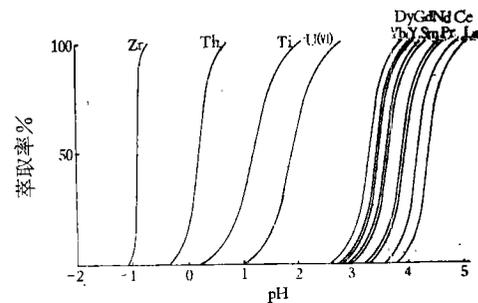


图 2 水相 pH 值与萃取率的关系

由图 2 也不难看出, 利用控制一定的溶液 pH 值, 有可能使锆、钍、铀、稀土, 锆和钛以及镧和铈等相互分离, 而相邻两个稀土元素之间分离的可能性很小。

2. PMBP 浓度与萃取稀土和钍、铀、钛、锆分配比的关系: 为便于试验中控制水相的 pH 值稳定不变, 我们选择 Dy 为稀土元素的代表。按实验结果, $\lg D$ 对 $\lg [PMBP]$ 作图为一簇直线 (见图 3), 其斜率: 钍为 4, 铀和钛为 2, 稀土为 3。这一结果与 $\lg D$ -pH 直线的结果完全吻

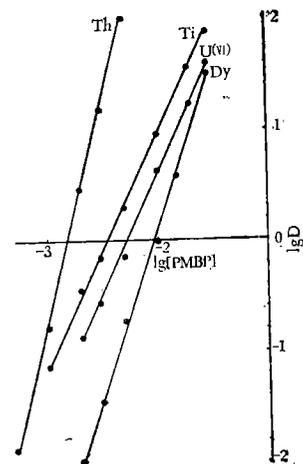
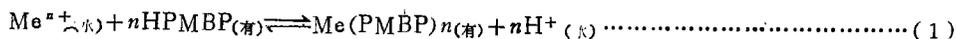


图 3 PMBP 浓度与分配比的关系
Dy $n=2.90$, U(VI) $n=2.05$, Ti $n=2.09$, Th $n=4.10$

合。因此,设想在萃取过程中,其萃合物的组成分别为: Th (PMBP)₄, R.E. (PMBP)₃, UO₂ (PMBP)₂ 和 TiO (PMBP)₂。

3. 萃取过程的探讨和平衡常数的计

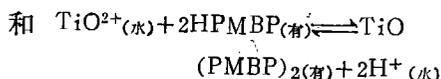
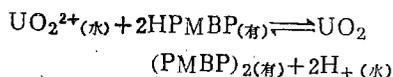
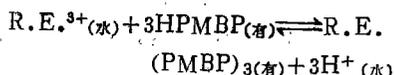
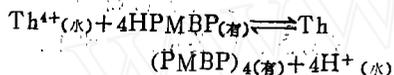


则平衡常数(K)为:

$$K = \frac{[Me(PMBP)_n]_{(有)} [H^+]^n_{(水)}}{[Me^{n+}]_{(水)} [HPMBP]^n_{(有)}} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{即 } \lg K = \lg D - n \lg [HPMBP]_{(有)} - n \text{pH}_{(水)} \dots\dots\dots (3)$$

上面应用斜率法求得了 n 值, 因此, 可以设想其萃取过程为:



将图 1 和图 3 中各试验点的数据代入式 (3), 计算得到萃取平衡常数 lgK。各元素的 lgK 的平均值为: Th—7.22 ± 0.20, U(VI)0.—15 ± 0.10, Ti—1.58 ± 0.16, La—-7.19 ± 0.15, Ce—-6.56 ± 0.07, Pr—-5.81 ± 0.10, Nd—-5.67 ± 0.18, Sm—-5.00 ± 0.08, Gd—-4.77 ± 0.14, Y—-4.49 ± 0.10, Dy

算: 假定在萃取过程中, 水溶液中的金属离子 Meⁿ⁺_(水) 和有机溶剂中螯合剂 PMBP_(有) 反应, 得到难溶于水而溶于有机溶剂的 Me (PMBP)_n_(有), 萃取反应按下式进行:

—-4.42 ± 0.07 和 Yb—-3.89 ± 0.06。稀土元素的萃取能力随原子序数的增大而增加。其萃取能力: Th > Ti > U (VI) > R.E.。本文测定的钽的 lgK 值与 Jansen^[1] 的结果相近, 但铀、钍的结果相差甚远。钍的 lgK 值与毛家骏等^[3] 测定的 lgK = 7.20 (Th⁴⁺/0.1 NHNO₃/PMBP-苯体系) 是十分吻合的。在本工作结束之后, Каралова и Пыжова^[6] 测得钍的 lgK = 8.64 (Th⁴⁺/2MHNNO₃/0.2MPMBP-苯体系), Сизоненко и Золотов^[7] 测得钽的 lgK = -5.63 (Nd³⁺/稀 HCl/0.01M PMBP-CHCl₃体系), 与本文相近。

PMBP 的萃取能力与 TTA 相比较, 归纳于表 1。显然, PMBP 的萃取能力比 TTA 强得多。其中尤以钍和稀土为著, 钍的比值高达 1.7 × 10⁶ 倍, 稀土达 410—2100 倍。PMBP 的 pH_{1/2} (0.01M) 与 TTA 的 pH_{1/2} (0.2M) 是相近的。就是说, 以相同浓度的萃取剂, PMBP 可以在更高的酸度下萃取; 在同一酸度下萃取, PMBP 的用量仅及 TTA 用量的 1/20 左右。而且 PMBP 的平衡速度较快。所以, PMBP 是比 TTA 更为优越的螯合萃取剂。



表1 PMBP与TTA^[6]萃取能力的比较

金属元素		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	Dy	Yb	U(W)	Ti	Th	Zr
pH _{1/2}	0.01M PMBP	4.40	4.19**	3.94	3.89	3.67	3.54	3.50	3.47	3.30	1.92	1.21	0.19	约-0.9
	0.2M* TTA	4.24	3.88	3.68	3.59	3.29	3.26	3.20	3.08	2.97	1.97	1.27	0.48	-1.08
萃取平衡	PMBP	6.5 × 10 ⁻⁸	2.8 × 10 ^{-7**}	1.6 × 10 ⁻⁶	2.1 × 10 ⁻⁶	1.0 × 10 ⁻⁵	1.7 × 10 ⁻⁵	3.2 × 10 ⁻⁵	3.8 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻⁴	1.4	38	1.7 × 10 ⁷	—
常数 K	TTA*	3.1 × 10 ⁻¹¹	3.7 × 10 ⁻¹⁰	1.4 × 10 ⁻⁹	2.7 × 10 ⁻⁹	2.1 × 10 ⁻⁸	2.7 × 10 ⁻⁸	4.1 × 10 ⁻⁸	9.3 × 10 ⁻⁸	1.9 × 10 ⁻⁷	2.3 × 10 ⁻²	0.17	10	1.3 × 10 ⁸
K _{PMBP} /K _{TTA}		2100	760	1100	780	480	620	780	410	680	61	220	1.7 × 10 ⁶	—

* TTA 为25℃时萃取数据。 ** 在10℃萃取。

二、PMBP 在分析中的某些应用

PMBP作为一个新的螯合萃取剂,已引起国内外的广泛注意。在国内,复旦大学、北京大学等单位进行了不少研究工作,很多科研和生产单位,广泛地联系生产实际中的问题,也进行了大量的试验工作,不少方法已列入操作规程。目前,PMBP已成为实验室的常用萃取剂之一。在国外,1965年以来,仅在苏联杂志上发表的专题研究的文章就有30篇之多,尤其是68年以后,文章逐年增加,涉及近40种金属元素。这里,仅就1964年以来,作者将PMBP应用于化学分析方面的研究试验工作简要介绍如下,这些方法在有关厂矿实验室已经流传使用。

1. 痕量稀土的分离和测定^[10]: 在pH~5.5时,以铜试剂-氯仿萃取分离重金属元素(在此条件下近30种金属离子均可萃取分离),继以0.01M PMBP-苯萃取稀土使其与碱金属、碱土金属、铬(III)、铝等元素分离,再以偶氮胂Ⅲ反萃取(pH~2.5)后分光光度法测定痕量稀土元素总量。有下列元素存在:1000毫克Li和Mg,50毫克Cr(III),30毫克Al(加0.5克磺基水杨酸隐蔽),20毫克Mn,10毫克Ca和

Mo, 1毫克Ni和Zn, 0.5毫克Fe(II), 0.1毫克Zr, 26微克Ti, 2微克Th和10毫克PO₄³⁻,经PMBP萃取分离后,对1微克稀土的影响小于±5%。本方法曾用于铀、钍、铯、钷、镱中痕量稀土的测定。

2. 铀中痕量稀土元素的分离和测定^[11]: 取2克铀的样品,在9N盐酸中,以50%TBP-CCl₄萃取分离铀,然后按资料^[10]测定稀土总量。在9N盐酸中,铀的一次萃取率为98.6%。5克铀经三次萃取后,萃余水相残留铀19微克,2克铀经三次萃取后,水相中残留铀2.6微克。此时,检查Ce¹⁴⁴、Y⁹¹和Tu¹⁷⁰的回收率分别为98.6%、98.6%和97.0%。本方法的测定下限为5 × 10⁻⁶% (就取样品2克而言)、下限附近的相对标准偏差为±15%,加入1 × 10⁻⁵%稀土,回收率为90—105%。本方法较为简便快速,结果准确可靠。4小时内可完成四个平行试验。或者以稀酸反萃取稀土,发射光谱法测定Sm、Eu、Gd和Dy,灵敏度达1 × 10⁻⁶%。

3. 钍中微量稀土元素总量的测定^[12]: 取0.2克ThO₂,以硝酸(加2毫克F⁻)溶解后,在0.1N硝酸中,以0.2M PMBP-氯仿萃取钍,萃取二次。然后按资料^[10]测定稀土总量。方法测定下限为1

$\times 10^{-4}\%$, 相对标准偏差为 $\pm 10\%$, 稀土的回收率 $> 90\%$ 。

4. 钢铁及有色金属合金中微量稀土元素总量的分离和测定^[13]: 在资料^[10]的基础上, 增加铜试剂用量, 萃取分离 Fe、Ni、Cu 等基体元素, 用铜试剂萃取分离钍。本方法适应性较广, 使用同一操作, 同一工作曲线, 可以测定镍基高温合金、高合金钢、球墨铸铁、铜合金、铝合金中微量稀土元素总量。测定下限为 $1 \times 10^{-3}\%$, 相对标准偏差在 $\pm 10\%$ 以内。还可用于中型摄谱仪、化学光谱法测定钢铁合金中 La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Y 的化学富集^[14,15]。

5. 稀土氧化物中痕量钍的测定^[16]: 取 1 克稀土氧化物以盐酸或硝酸溶解后, 在 pH ~ 1 的溶液中, 以 0.01M PMBP-苯萃取钍而与稀土分离, 有机相用 0.1N 盐酸洗涤三次, 继以 4N 盐酸反萃取钍, 偶氮胂 III 分光光度法测定。测定下限为 $1 \times 10^{-5}\%$ 。测定 $4 \times 10^{-5}\%$ 钍, 其平均值的相对标准偏差为 $\pm 5\%$, 钍的回收率为 94—95%。两份平行试验在 1 小时内完成。

6. 金属锂中钍和稀土的连续测定^[16]: 取 0.36 克金属锂, 以稀盐酸溶解后, 在 pH ~ 1 的溶液中, 先以 0.01M PMBP-苯萃取钍 (反萃取后比色测定), 再向萃余水相中加入醋酸钠缓冲溶液, 控制在 pH ~ 5.5 左右, 以下按资料^[10]测定稀土总量。钍 $< 1 \times 10^{-5}\%$, 回收率为 97%, 稀土为 $7 \times 10^{-5}\%$, 相对标准偏差 $\pm 12\%$ 。稀土的回收率为 94%。此法亦曾用于卤碱中钍和稀土的测定。

7. 硅中钙的比色测定^[17]: 取 1 克硅样以硝酸和氟氢酸溶解, 挥散硅, 用硫酸赶氟氢酸后, 在 pH ~ 7 的含 2% 水杨酸 (络合铝) 溶液中, 先以 10 毫升 0.3%

PMBP-氯份 (相比为 1:1) 萃取微量 Fe、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、Cd 等杂质元素, 水相 (溶液的 pH 值不变) 继以 0.3% PMBP-异戊醇-苯 (1:1) 萃取钙, 再以 pH ~ 4.2 的偶氮胂溶液反萃取后分光光度测定。测定 $1.3 \times 10^{-4}\%$ 钙, 相对标准偏差为 $\pm 5\%$, 加入 $1 \times 10^{-4}\%$ 钙, 回收率为 95%。

8. PMBP 萃取稀土与共存元素的分离^[18]: 最近作者试验了从 15% 硫氰酸铵和 6% 磺基水杨酸介质中, 在溶液 pH 为 5—5.7, 以 0.5% PMBP-苯萃取稀土 (与大量 Ni、Co、Mn、Cu、Zn、Cr、Al、Ti、Mo、P、Si 等分离), 继以 10% 硫氰酸铵和 1% 磺基水杨酸的萃洗液洗涤 1—2 次, 然后用 0.01N 盐酸反萃取稀土 (与 Fe、V、Zr、Th、Nb、W 等分离), 偶氮胂 III 比色测定稀土总量。在萃取过程中, 100000 倍 Ni, 20000 倍 Mn、Zn、Cr, 10000 倍 Co、Al、Mo, 4000 倍 Ti、Cu, 2000 倍 PO_4^{3-} , 1000 倍 Fe、Si, 600 倍 Nb, 400 倍 Th、Zr、V, 200 倍 W, 2 倍 U(VI) 可以得到满意的分离, 最大误差为 $\pm 4\%$ 。铅虽然难以分离, 但比色测定时可以允许 5 微克铅。若以 1.5% PMBP-苯萃取稀土, 则可以分离 20 毫克 Fe (相当于 4000 倍的稀土)。此法应用于镍基高温合金、铁镍基合金、高合金钢、铝合金、硝酸钍及磷块岩中微量稀土的测定, 均获得良好的效果。对镍基高温合金, 测定 $1 \times 10^{-3}\%$ 稀土, 最大相对标准偏差为 $\pm 6.4\%$, 稀土的回收率为 92—106%。对铝合金, 测定 $8.1 \times 10^{-5}\%$ 稀土, 最大相对标准偏差为 $\pm 4.6\%$ 。稀土的回收率为 93—107%。对磷块岩, 测定 0.046% 稀土, 其相对标准偏差为 $\pm 2.7\%$, 稀土的回收率为 93—107%。详情将另文介绍。

1966 年, 作者对 PMBP 的合成作了

某些改进,以价格较贱的无水乙醇代替二氧六环作溶剂^[13],仅此一项就使药品的成本下降近一倍。若以纯化过的煤油代替石油醚作重结晶,又可使成本进一步下降 $1/4$ 至 $1/3$ 。这为PMBP的推广使用创造了极为有利的条件。PMBP的合成简便,每人每日(8小时)可合成200克以上。

从作者的实践也证明,PMBP的萃取效率较高,平衡速度较快,合成简便,价格低廉,是比TTA更为优越的萃取剂。

在钽和稀土的分析中,应用PMBP萃取,在很多方面有可能取代氨水-草酸盐沉淀或氟化物沉淀的繁琐操作,从而简化了分析步骤,缩短了分析周期。对于痕量元素的分析,应用PMBP萃取,不仅增进了分离效果,而且提高了分析的准确度。

虽然,PMBP在钽、稀土、钙、镁的分析中已为很多单位所采用,但对其基本性质的研究还很不够,研究应用的面还比较窄,同时,对其同系物的研究也还需要在今后予以注意。

参 考 文 献

[1] B. S. Jansen: *Acta Chem. Scand.*, 13, 1668; 1890 (1959).

- [2] 顾冀东、宋沅、酆珏能,复旦大学学报, 9, 375 (1964).
- [3] 毛家骏、钱尧欣,科技, 6, 744 (1964).
- [4] 毕木天、陈学源、王斌勤,科技, 9, 817 (1965).
- [5] 孙亦梁、周维山、魏金山、韩静芳,科技, 9, 811 (1965).
- [6] Э. К. Каралова и З. И. Пыжова: *Ж А Х*, 23, 1564 (1968).
- [7] Н. Т. Сизоненко и Ю. А. Золотов: *Ж А Х*, 24, 1341 (1969).
- [8] A. M. Poskanzer and B. M. Fareman: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 323 (1961).
- [9] 彭春霖、刘明生、陈琪,长春化学学院1963年度刘明生毕业论文.
- [10] 彭春霖、吕毓恒、陈琪等,应化所内部资料:“超纯物质分析测试基地第三次年会”资料(1965年).
- [11] 彭春霖、吕毓恒、孙亚茹、杨运发、陈琪,应化所内部资料(1964年).
- [12] 彭春霖、季桂仙、刘彦国,应化所内部资料(1965年).
- [13] 应化所稀土元素分析工作组,应化所内部资料(1966年);参见“稀土总量快速分析汇篇”,机械科学院编,22—29页,1966年7月版.
- [14] 应化所稀土元素分析工作组:本刊,1,29(1973).
- [15] 应化所稀土元素分析工作组,上海造纸机械厂、上海材料所,上海重机厂、上海汽轮机厂、上海铸造工艺所、上海有色金属公司试验室,“利用中型摄谱仪、化学元谱法测定钢铁合金中La、Ce、Pr、Nd、Sm和Y(Ⅰ).电弧法”(1967年).
- [16] 彭春霖、姚淑珍、陈琪,长春化学学院1964年度毕业论文.
- [17] 彭春霖,未发表结果(1969年).
- [18] 彭春霖,应化所内部资料,(1972年).

(收稿日期:1973年4月10日)