



职业技能鉴定培训教程

化学检验工系列

稀土分析

乔子荣 方俊天 邬亚琼 等编

● 依据国家职业标准

● 紧密结合生产实际

● 面向国家职业资格培训



化学工业出版社

职业技能鉴定培训教程
化学检验工系列

稀土分析

乔子荣 方俊天 邬亚琼 等编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《职业技能鉴定培训教程(化学检验工系列)》中的一本,详细介绍了稀土成品、原辅材料、中间控制分析检验的实际操作,对每个分析项目具体介绍了分析对象、分析方法、试剂与仪器、注意事项等。内容包括稀土分析概述,稀土精矿分析(初级、中级、高级),稀土冶金中控分析,稀土金属及其化合物分析(初级、中级、高级),稀土冶金所用原辅材料的分析(初级、中级),常用标准溶液的配制及标定,稀土金属中气体元素分析。

本书内容全面、具体,部分实验后附有思考题以加深理解。本书可供稀土生产和应用企业质量检验人员岗位培训及日常工作参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土分析/乔子荣,方俊天,邬亚琼等编. —北京:化学工业出版社,2008.6

(职业技能鉴定培训教程 化学检验工系列)

ISBN 978-7-122-02930-0

I. 稀… II. ①乔…②方…③邬… III. 稀土金属-金属分析-职业技能鉴定-教材 IV. TF845.01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 073652 号

责任编辑:李玉晖

文字编辑:谢蓉蓉

责任校对:吴静

装帧设计:于兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张9¼ 字数174千字 2008年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

《职业技能鉴定培训教程 (化学检验工系列)》

编委会

主 副 委	主 任 员	张永清	黄一石	袁 骥						
		(按拼音排序)	宏愿	陈方	仪天	取天	崔玉	祥颖	敬彩	敏英
		曹承宇	陈方	陈方	俊宝	天城	冯淑	李荣	冯彩	英秋
		范东升	黄一	李宝	宝城	城兰	李楼	巍少	李亚	秋荣
		何晓敏	刘东	刘迺	迺兰	兰萍	楼少	鹏飞	乔子	荣萍
		刘 刚	孙西	王 平	锦平	萍平	王杨	波清	王秀	萍芳
		孙叔宝	徐袁	闫少	少军	军虎	杨 永	清	杨艳	芳慈
		徐 瑾	周学	张左	银虎		张 永		赵慰	慈
		应 英								
		周国庆								

组织编写 参编单位

化学工业职业技能鉴定指导中心
 上海化工研究院
 北京市化工学校
 常州工程职业技术学院
 内蒙古化工职业技术学院
 中国农药工业协会
 中国石油吉化集团公司
 中国石化燕山石化公司
 福建化工学校
 北京市炼焦化学厂
 上海焦化有限公司
 上海市涂料研究所
 北京市化工产品质量监督检验站
 国家农药质量监督检验中心
 河北省农药产品质量监督检验站
 浙江省化工产品质量监督检验站
 山西省化肥农药质量监督检验站

前言

分析工是化工行业技术工人的主要工种之一。分析工工作技术含量高,岗位责任重。分析检验结果的准确性和可靠性,直接影响到企业正常运行、产品质量、生产效益和环境安全。为推行国家职业资格证书制度,促进高技能人才快速成长,劳动和社会保障部颁布了《国家职业标准·化学检验工》。按照《中华人民共和国职业分类大典》对化学检验工的定义,分析工等15个工种归入化学检验工。

根据国家职业标准的要求,结合行业技术工人培训和技能鉴定的实际情况,化学工业职业技能鉴定指导中心组织编写了《职业技能鉴定培训教程(化学检验工系列)》。本套教程经劳动和社会保障部职业培训教材工作委员会备案,被劳动保障部培训就业司推荐为行业职业教育培训规划教材。教程与化学工业职业技能鉴定指导中心开发的技能鉴定试题库配套,可以满足石油化工、化肥、农药、医药、涂料、焦化、高分子等行业化学检验工学习、培训、考核的需求,促进相关工种职业技能鉴定工作的规范化开展。试题库包括理论知识试题库和技能操作试题库,已进入试运行阶段。

根据行业特点及基础知识的相关性,配合试题库的设计,本套培训教材分为基础知识和专业技能两大部分。

基础知识部分以分析方法为主线进行编写,基本知识、原理结合分析方法组织内容,包括《化学检验工 初级》《化学检验工 中级》《化学检验工 高级》《化学检验工 技师》和《化学检验工 高级技师》。各分册内容与化学检验工(分析工)理论知识鉴定题库的内容,为便于读者备考,这五个分册中收录了化学检验工职业技能鉴定题库鉴定细目表的部分内容,可供读者参考。

专业技能部分以化工行业的各专业和主要分析项目为主线,按照模块方式分等级编写,包括《无机化工分析》《有机化工分析》《石油化工分析》《溶剂试剂分析》《水质分析》《化肥分析》《农药分析》《催化剂分子筛分析》《药品分析》《农药分析》《焦化分析》《生化分析》《金属材料分析》《塑料分析与测试》等14个分册。这些分册依据《国家职业标准·化学检验工》对各等级操作技能水平的要求,对职业标准中未能涉及的专业按照行业的实际情况进行了扩展。教材中的每个项目内容包括:项目名称、分析对象;采用的方法和参照的标准;药品、仪器;操作步骤;注意事项及技巧;数据处理和允差;适用范围等。对部分分析项目给出了评分标准,既可以用于技能鉴定实际操作考试,也可以在日常工作中参考。

本书为《稀土分析》。我国是稀土资源大国，随着科学技术的快速发展，稀土应用领域越来越广泛，对稀土产品质量的要求越来越高。为了控制与提高稀土的质量，在稀土生产和使用过程中，需要运用各种有效的方法和越来越先进的仪器设备进行分析检验。本书主要讲述了整个稀土冶炼过程中涉及到的分析方法及产品检验方法，结合工艺特点，运用简洁、通俗的语言进行叙述，重点突出实用性和可操作性。

全书共三个部分，初级部分包括概述、稀土精矿分析、稀土冶金中控分析、稀土金属及其化合物分析、稀土冶金原辅材料分析、常用标准溶液的配制及标定。中级部分包括稀土精矿分析、稀土金属及其化合物分析、稀土冶金所用原辅材料分析。高级部分包括稀土精矿分析、稀土金属及其化合物分析、稀土金属中气体元素分析。

本书适用于各种稀土生产企业和应用企业质量检验人员的岗位培训与自学，也可以作为相关职业学院的教学参考用书。

本书由乔子荣、方俊天、邬亚琼、刘杰等合作完成，初级部分由乔子荣执笔，中级部分由方俊天执笔，高级部分由邬亚琼执笔，其中 9.4 由张立坤编写，10 稀土精矿分析（高级）由刘杰编写。全书由邬亚琼统稿。

由于作者水平有限，书中若有疏忽和不妥之处，恳请广大读者不吝赐教，给予指正。

编 者

2008 年 5 月

目录

第一部分 初 级

1 概述	1
1.1 化学分析	1
1.2 原子吸收光谱分析	1
1.3 等离子体发射光谱分析及气体元素的仪器分析	5
2 稀土精矿分析(初级)	7
2.1 稀土总量的测定——硫酸亚铁铵容量法	7
2.2 稀土精矿中全铁的测定——磷酸溶样、重铬酸钾容量法	9
2.3 稀土精矿中吸附水的测定——重量法	11
3 稀土冶金中控分析	12
3.1 焙烧矿的检验	12
3.2 混合碳酸稀土的检验	14
3.3 氯化稀土溶液、水浸液、上清液中稀土总量的测定——EDTA 容量法	16
3.4 有机相中稀土总量的测定——EDTA 容量法	18
3.5 氯化稀土溶液中 CeO_2/TREO 的测定——EDTA、硫酸亚铁铵 容量法	19
3.6 氯化钹溶液中镨含量的测定——目视比色法	21
3.7 盐酸浓度的测定——酸碱滴定法	22
3.8 氨水浓度的测定——酸碱滴定法	23
4 稀土金属及其化合物的分析(初级)	25
4.1 稀土总量的测定——EDTA 容量法	25
4.2 水不溶物的测定——重量法	26
4.3 酸不溶物的测定——重量法	27
4.4 水分的测定——重量法	28
4.5 灼减量的测定——重量法	29
4.6 氯根的测定——硫氰酸汞光度法	31
4.7 硫酸根的测定——硫酸钡比浊法	32
4.8 铁的测定——1,10-二氮杂菲比色法	34

5 稀土冶金所用原辅材料的分析 (初级)	37
5.1 硫酸浓度的测定——酸碱滴定法	37
5.2 盐酸浓度的测定——酸碱滴定法	38
5.3 草酸纯度的测定——酸碱滴定法	39
5.4 碳酸氢铵中氮含量的测定——酸碱滴定法	40
5.5 铁粉中铁含量的测定——重铬酸钾容量法	41
6 常用标准溶液的配制及标定	43
6.1 氢氧化钠标准溶液的配制及标定	43
6.2 盐酸标准溶液的配制及标定	44
6.3 EDTA 标准溶液的配制及标定	45
6.4 硫酸亚铁铵标准溶液的配制及标定	46
6.5 重铬酸钾标准溶液的配制及标定	47

第二部分 中 级

7 稀土精矿分析 (中级)	49
7.1 稀土精矿中磷的测定——硫酸肼还原、钼蓝光度法	49
7.2 稀土精矿中钾、钠的测定——原子吸收分光光度法	51
7.3 稀土精矿中钙、镁的测定——原子吸收分光光度法	53
7.4 稀土精矿中钡、锶的测定——原子吸收分光光度法	55
8 稀土金属及其化合物的分析 (中级)	58
8.1 氯化铵量的测定——蒸馏酸碱滴定法	58
8.2 硝酸根的测定——麝香草酚比色法	59
8.3 二氧化硅的测定——钼蓝光度法	61
8.4 磷的测定——钼蓝光度法	63
8.5 钍的测定——偶氮胂Ⅲ分光光度法	65
8.6 氯化稀土、碳酸稀土中氧化钙的测定——原子吸收分光光度法	68
8.7 氯化稀土、碳酸稀土中氧化铁的测定——原子吸收分光光度法	70
8.8 氯化稀土中氧化钡的测定——原子吸收分光光度法	71
8.9 氯化稀土、碳酸稀土中氧化镍的测定——原子吸收分光光度法	73
8.10 氯化稀土、碳酸稀土中氧化镁、氧化钠的测定——原子吸收分光光度法	74

8.11	氯化稀土、碳酸稀土中氧化锰、氧化锌的测定——原子吸收分光光度法	76
8.12	稀土金属及其氧化物中钠的测定——原子吸收分光光度法	78
8.13	稀土金属及其氧化物中铁、钙、镁的测定——原子吸收分光光度法	79
8.14	高纯稀土氧化物中钙的测定——原子吸收分光光度法	82
8.15	稀土金属及其氧化物中铅的测定——原子吸收分光光度法	83
8.16	稀土金属及其氧化物中铜、镍、锰、锌、铬的测定——原子吸收分光光度法	85
8.17	铜铈镨钕液中钐的测定——等离子体发射光谱法	87
8.18	钐钕钆液中钐的测定——等离子体发射光谱法	89
8.19	铜铈液中镨、钐的测定——等离子体发射光谱法	92
9	稀土冶金所用原辅材料的分析 (中级)	95
9.1	有机皂化当量的测定——酸碱滴定法	95
9.2	氯化钡纯度的测定——硫酸钡重量法	96
9.3	氧化镁纯度的测定——EDTA 容量法	97
9.4	P ₅₀₇ 的测定	99

第三部分 高 级

10	稀土精矿分析 (高级)	103
10.1	稀土精矿总量的测定——草酸盐重量法	103
10.2	稀土精矿配分的测定——等离子体发射光谱法	106
11	稀土金属及其化合物的分析 (高级)	111
11.1	金属镧及其化合物中氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铈的测定——等离子体发射光谱法	111
11.2	金属铈及其化合物中氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铈的测定——等离子体发射光谱法	114
11.3	金属镨及其化合物中氧化镧、氧化铈、氧化钕、氧化钐、氧化铈的测定——等离子体发射光谱法	117
11.4	金属钕及其化合物中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化铈的测定——等离子体发射光谱法	120

11.5	少钨金属及其化合物配分的测定——等离子体发射光谱法·····	123
11.6	少钨金属及其化合物配分的测定——等离子体发射光谱法·····	126
11.7	钨钨金属及其化合物配分的测定——等离子体发射光谱法·····	128
11.8	钨钨钨氧化物配分的测定——等离子体发射光谱法·····	131
11.9	钨钨金属及其化合物配分的测定——等离子体发射光谱法·····	134
11.10	富钨金属及其化合物配分的测定——等离子体发射光谱法·····	136
11.11	稀土金属及其化合物总量的测定——草酸盐重量法·····	139
12	稀土金属中气体元素的分析·····	141
12.1	高频——红外吸收法测定碳、硫量·····	141
12.2	脉冲——红外吸收法、脉冲热导法测定氧、氮量·····	143
参考文献·····		146

第一部分 初级

1 概 述

1.1 化学分析

化学分析包括重量法、容量法和分光光度法。化学分析在生产过程及产品检验中得到广泛的应用。

1.1.1 重量法

草酸盐重量法作为一个经典方法，长期用于常量稀土总量的测定。该法分离干扰元素干净，准确度高，作为精确分析及标准分析方法被推荐。另外，稀土的常量水分和灼减量的测定也采用重量法。

1.1.2 容量分析法

容量分析用于测定常量稀土总量、铈量以及冶炼过程中所用原材料（盐酸、硫酸等）的分析。包括络合滴定法（EDTA 滴定稀土总量）、氧化还原滴定法（硫酸亚铁铵法测铈量）、酸碱滴定法（盐酸、硫酸等浓度的分析）。

1.1.3 分光光度法

分光光度法用于稀土中微量杂质的测定，如硅、磷、氯根、硫酸根等这些非金属元素。

1.2 原子吸收光谱分析

在稀土冶金分析中，常采用空气-乙炔、氧化亚氮-乙炔火焰测定非稀土杂

质,在组成适当火焰中,由于大多数元素都是定量被解离为原子蒸气,所以采用原子吸收法可进行定量测定。

原子吸收光谱法是 20 世纪 50 年代中期间世的一种新型仪器分析方法,灵敏度高、检出限低、选择性好、准确度高、操作简便。

原子吸收分析是基于从光源发射出的待测元素的特征谱线,通过试样蒸气时,被蒸气中待测元素的基态原子所吸收,由特征谱线被减弱的程度,来测定试样中待测元素含量的方法。

原子吸收光谱法分为火焰原子吸收法和无火焰原子吸收法。在稀土分析中应用较多的是火焰原子吸收法。在空气-乙炔火焰中,由于它的火焰温度较低(2300°C),除铈和铽外,大多数稀土元素形成稳定的双原子稀土一氧化物(REO),所以在火焰中原子浓度极低,不适用于大多数稀土元素的测定。广泛用于稀土元素分析的是高温氧化亚氮-乙炔火焰(3000°C),在富燃火焰中,除了产生半分解物 C^+ 、 CO^+ 、 CH^+ 外,还有强还原性的成分 CN^+ 和 NH^+ ,这些成分能有效地夺取 REO 中的氧,有利于稀土在火焰中以原子状态存在,提高了原子化效率。但因灵敏度不高,共存稀土元素之间尚需校正,应用受到限制。

稀土元素在高温下易与碳作用生成难挥发、难解离的碳化物。所以在无火焰法中用普通石墨管测定稀土元素存在着灵敏度低、记忆效应严重、原子化温度高和石墨管使用寿命短等严重缺点。近来人们集中改进了原子化器,如热解涂层石墨管、难熔碳化涂层石墨管、衬钽石墨管、钨钽热解石墨管等,这些为各种物料中痕量稀土的测定开辟了新的途径。

原子吸收分析相对化学分析及发射光谱分析来说,是一种干扰较少的检测技术。原子吸收检测中的干扰可分为 4 种类型:物理干扰、化学干扰、电离干扰和光谱干扰。明确了干扰的性质,便可以采取适当的措施,消除和校正所存在的干扰。

(1) 物理干扰 物理干扰是由于试样和参比物不同的物理性质,如黏度、表面张力、密度等,以及试样在转移、蒸发和原子化过程中的物理性质的变化而引起的原子吸收强度变化的效应。它是非选择性干扰。消除物理干扰的主要方法是配制与被测试样相似组成的标准样品。在不知道试样组成和无法匹配试样时,可以采用标准加入法或稀释法来减小和消除物理干扰。

(2) 化学干扰 原子吸收中最普遍的干扰是化学干扰。化学干扰是一种选择性干扰,它是由于液相或气相中被测元素的原子与干扰物质组分之间形成热力学更稳定的化合物,从而影响被测元素化合物的解离及其原子化。例如在盐酸介质中测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时,若存在 PO_4^{3-} ,在较高温度时形成磷酸盐或焦磷酸盐,它们之间的键很强,具有高熔点、难挥发、难解离等特点。即使能够分解,还会

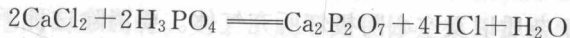
形成 CaO 、 MgO 等。这些化合物的解离要比氯化物困难得多，致使测定结果偏低。

通常可以采用几种方法来克服或抑制化学干扰，如采用化学分离，使高温火焰，在试液（及标液）中添加一种释放剂，加入保护剂，使用基体改进剂等。在以上这些方法中，有时可以单独使用一种方法，有时需要几种方法联用。

化学分离干扰物质，可以使用离子交换、沉淀分离的方法以及萃取分离法。前两种方法实验过程中过于复杂、冗长，抵消了原子吸收分析简便快速的特点，在实际使用中并不多见。萃取分离干扰物质的方法是原子吸收分析中经常使用的。

高温火焰具有更高的能量，会使在较低温度火焰中稳定的化合物解离。例如在乙炔-空气火焰中测定 Ca^{2+} 时，存在 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 会有显著的干扰，但是如果改用了乙炔-氧化亚氮高温火焰，这种干扰就被消除了。

当一些元素生成热稳定或难解离的化合物时，可以加入一种试剂，它优先与干扰组分反应，把待测元素释放出来，使之有利于原子化，从而消除干扰。例如，磷酸根的存在对钙的测定有严重干扰，当加入 LaCl_3 后干扰就被消除。这是因为：



但是当加入过多的释放剂时，由于释放剂形成某种难熔的化合物，起到包裹作用，会使吸收信号下降。所以在选择释放剂时，既要考虑置换反应中热化学的有利条件，又要考虑质量作用定律，还要避免包裹作用的发生。

加入保护剂也是一种消除干扰的有效方法。保护剂共有 3 种类型。

1) 保护剂可以与被测元素形成稳定的配合物，特别是形成多环螯合物。它把被测元素保护起来，防止干扰物质与它作用。例如当在磷酸根体系中测定 Ca^{2+} 时，会发生严重干扰，如果加入保护剂 EDTA 则可以消除干扰。这是因为 Ca^{2+} 与 EDTA 可以在碱性、中性或不太强的酸性溶液中形成一个很稳定的配合物。而且它是一个配阴离子，由于静电互斥作用，使得 PO_4^{3-} 不能与 Ca^{2+} 接近，于是可以防止 PO_4^{3-} 的干扰。

2) 保护剂可以与干扰元素生成稳定的配合物，把被测元素孤立起来，于是避免了干扰。例如 8-羟基喹啉可以抑制铝对镁的干扰，因为 8-羟基喹啉与铝形成了螯合物 $\text{Al}[(\text{C}_9\text{H}_6)\text{N}]_3$ ，把干扰物控制起来，减少了铝的干扰作用。

3) 当在被测溶液中加入保护剂后，它既与被测元素，又与干扰成分形成稳定的配合物，把它们二者都控制起来，于是消除了干扰。例如 Al^{3+} 对 Mg^{2+} 的干扰也可以通过加入 EDTA 进行消除，因为 EDTA 对 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 都起螯合作

用,于是避免了干扰。

在石墨炉原子吸收法中,加入基体改进剂可以提高被测物质的灰化温度或降低其原子化温度以消除干扰。

(3) 电离干扰 当火焰温度较高,能提供足够的能量使原子电离而形成离子时,就会发生电离干扰。电离干扰主要发生在电离势较低的元素上,如碱金属和部分碱土金属。因为这些元素被离解成基态原子之后,在火焰中还可以继续电离为正离子和自由电子。这样就会使基态原子数减少,降低吸光度,导致灵敏度降低。通常可以采用加入更低电离电位的碱金属盐抑制此种干扰。例如在测定钡时,适量加入钾盐可以消除钡的电离干扰。

(4) 光谱干扰 光谱干扰是由于分析元素吸收线与其他吸收线或辐射不能完全分离所引起的干扰,包括在光谱通带内多于一条吸收线、谱线重叠、光谱通带内存在非吸收线、分子吸收、光散射等。其中分子吸收和光散射是形成光谱背景的主要因素。

1) 光谱通带内多于一条吸收线 对于理想的原子吸收分析,在光谱通带内光源只产生一条可供吸收的发射线,但是许多光源在光谱通带内产生多重发射,而且每一条发射谱线的强度不一样。这种情况可能来自空心阴极灯被测元素本身,也可能来自于杂质以及空心阴极灯所充气体。要消除这种干扰可以通过提高光源发射强度,减小狭缝宽度来实现。

2) 谱线重叠 许多元素的吸收线有相互重叠或十分接近的情况。这时,当测定样品中含有两种谱线重叠的元素时,无论是测定哪一种元素,另外一种元素都产生干扰。当两元素的吸收线波长相差 0.3Å ($1\text{Å}=0.1\text{nm}$),则认为重叠干扰十分严重。当干扰元素的重叠吸收线是非灵敏线,则认为干扰并不明显,可以忽略。当干扰元素的重叠吸收线是灵敏线时,可以选用被测元素的其他无干扰的分析线进行测定或预先分离干扰元素。

3) 光谱通带内存在非吸收线 在光谱通带内,存在非吸收谱线,非吸收线亦被检测,产生一个背景信号。消除这种干扰的方法是减小狭缝,使光谱通带小到可以分开这种干扰。

4) 分子吸收 分子吸收是指在原子化过程中生成的气体分子、氧化物以及盐类分子对辐射的吸收。分子光谱分为连续光谱,若在火焰(石墨炉)原子化时,产生的背景使分子吸收测定结果偏高。

5) 光散射 光散射是指在原子化过程中产生的固体微粒对光产生散射,使被散射的光偏离光路而不为检测器所检测,导致吸光度值偏高。消除光散射的主要方法是进行背景校正。背景校正的方法有:用邻近非共振线校正法、连续光源校正法、塞曼效应校正法、自吸收效应校正法。消除背景吸收最简单的方法是配

制一个组成与试样溶液完全相同、只是不含待测元素的空白溶液,以此溶液调零即可消除背景吸收。近年来许多仪器都是带有氘灯自动扣除背景的校正装置,能自动扣除背景,比较方便可靠。

1.3 等离子体发射光谱分析及气体元素的仪器分析

1.3.1 等离子体发射光谱分析

稀土元素成分分析在稀土冶金过程控制及产品纯度鉴定方面具有重要意义。由于稀土元素的外层电子结构大致相同,它们的物理化学性质相似,很难用一般的化学分析方法进行单一稀土元素的测定。大多采用物理的分析方法或化学与物理相结合的方法。其中最常用的是等离子体发射光谱法。

电感耦合高频等离子体原子发射光谱分析(ICP-AES)是一种以ICP作为原子化器和激发光源的一种原子发射分析。它能同时测定多种元素,检出限低,操作简便,自动化程度高,分析速度快,分析成本低,分析灵敏度和准确度高,干扰少。所以等离子体发射光谱法是稀土元素分析的一种重要手段。

ICP是气体电离而形成的。为了形成等离子体必须具备高频电磁场、工作气体(通常用纯氩气)及等离子体炬管。当氩气流经等离子体炬管时,高频电源感应产生的电磁场使氩气电离,形成有电子、离子和原子组成的导电气体。气体的涡流区温度高达10000K左右,成为试样原子化和激发发光的热源。ICP形成后的外观类似燃烧的火焰,故称ICP焰炬。由高频电磁场感应产生的环形涡流区是能源输入的地区,强度最高,温度可以达到10000K以上,发出耀眼的白光。中心通道是试样气溶胶流过和发射光谱的区域,它具有原子化和激发所需的适宜温度,通常约为4000~6000K。尾焰是等离子体上部温度较低的区域。作为发射光谱光源的等离子体,通常分成3个区域:预热区(PHZ)、初始辐射区(IRZ)及标准分析区(NAZ)。预热区在ICP炬焰的最下端、试样气溶胶的入口处,该区只有几毫米高。试样气溶胶与高温等离子体在该区相遇,除去溶剂,接着固体熔融蒸发,然后蒸气进一步转变为原子。初始辐射区延伸到高频负载线圈以上6~12mm,这取决于等离子体运行参数,该区比PHZ区温度高,有足够能量将PHZ中形成的原子激发到较高能级,得到较强的原子发射线。标准分析区从IRZ区的顶部延伸到负载线圈上约20mm,其高度仍取决于等离子体操作参数。

ICP作为发射光谱分析的激发光源以来,被人们广泛应用。它的特点如下。

① 试样在等离子体通道内受热温度高,原子化较完全,试样得到有效激发,灵敏度高,检测限低。

② 稳定性好,光电法净谱线信号相对偏差可达1%,实践表明3%~5%是容易达到的。

③ 基体影响小,化学干扰和电容干扰均较低,在许多场合可用纯水配制标准溶液或几种基体不同的试样用同一套标准溶液作分析。

④ 线性动态范围宽,工作曲线直线范围可达5~6个数量级。

⑤ 可同时测定试样的主量、少量和微量成分。

⑥ 不存在电极沾污问题,不用有毒或可燃气体。

1.3.2 高频-红外吸收法、脉冲-红外吸收法及热导法

稀土元素是典型的金属元素,其活泼性仅次于碱金属与碱土金属。稀土金属及其合金具有吸收大量气体的能力,与氧、氮、硫等有很强的亲和力。通常用高频-红外法测定金属及其合金中的碳硫,用脉冲-红外法及热导法进行氧氮联合测定。

2 稀土精矿分析(初级)

2.1 稀土总量的测定——硫酸亚铁铵容量法

2.1.1 适用范围

本法适用于稀土原矿、精矿、浸渣中 0.5%~40% 的二氧化铈的测定。根据所测精矿的配分,用二氧化铈的百分含量来反算稀土总量。

2.1.2 方法提要

试样以磷酸溶解,高氯酸将铈氧化成四价,在 5% 硫酸酸度下,以苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵滴定。锰的干扰可在滴定前加亚砷酸钠-亚硝酸钠消除,尿素用来消除过量的还原剂。

2.1.3 试剂

- ① 磷酸 相对密度 1.69。
- ② 高氯酸 相对密度 1.67。
- ③ 硫酸 5%。
- ④ 苯代邻氨基苯甲酸 0.2%;称取 0.2g 苯代邻氨基苯甲酸,溶于 100mL 0.2% 的碳酸钠溶液中。
- ⑤ 亚砷酸钠-亚硝酸钠溶液 称取 2g 亚砷酸钠用水溶解,加入 1g 亚硝酸钠,溶解后过滤于 1000mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。
- ⑥ 硫酸亚铁铵标准溶液 0.02mol/L。
- ⑦ 尿素 20% 水溶液,用时配制。

2.1.4 操作步骤

准确称取 0.2g 经 105℃ 烘干 2h 的试样于 250mL 锥形瓶中,加 10mL 磷酸、2mL 高氯酸,放于电炉上加热,经常摇动,使试样全溶,并至高氯酸烟冒尽,液面趋于平静,且有少许磷酸烟冒出,取下,稍冷,加 80mL 5% 硫酸,流水冷却至室温,加尿素 2~4mL,滴加亚砷酸钠-亚硝酸钠溶液至红色的三价锰颜色消