

有色金属工人技术理论教材

稀土冶金分析

(试 用)

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

有色金属工人技术理论教材

稀土冶金分析

金贵铸 总编, 郑云万 副总编

陆世鑫 主编, 王振华 副主编

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年三月

前 言

为进一步贯彻落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，适应当前工人技术补课和开展中级技术理论教育的需要，我们组织编写了有色金属工业二十九个专业(工种)技术工人的技术理论教材，供有色金属工业企业职工培训试用，内部发行。

这套教材的内容是以一九八三年中国有色金属工业总公司组织编印的有关专业(工种)的工人初级、中级技术理论教学计划、教学大纲所规定的范围和深度为依据的。教材的主要读者是具有初中文化程度的青壮年工人。以这些教材为课本，通过有组织的讲授和自学，丰富他们的专业基础知识和技术理论，把已有的实践经验和基础技术理论结合起来，以提高操作水平，提高产品质量和劳动生产率。

各专业(工种)的初级工和中级工教材都分别合编为一本，深度以中级工大纲为准，但包括了初级工大纲所要求的内容。在讲授时，要根据不同对象，按初、中级工大纲的不同要求合理取舍；同时必须注意结合本单位的生产实际，在不降低培训要求的前提下，对教学内容和教学课时可做适当调整。培训所需的文化课和专业基础课教材，可借用有关技校或中专教材，适当增删，也可自编讲义。

编写这套教材，得到各地区公司、有关企业、学校、科研单位的领导、工程技术人员和教师的支持、指导和帮助，在此致以衷心感谢。

本书是根据《稀土冶炼工人初、中级技术理论教学计划 and 教学大纲》编写的内容着重介绍各类稀土产品的化学分析、物理分析和仪器分析的测试方法，主要包括重量分析，酸碱、络合、沉淀、氧化还原滴定法，电化学分析、发射光谱分析、原子吸收、X射线荧光分析、粒度测试、金相分析、磁性测试和放射性剂量测试以及化验室的一般安全知识等。是稀土冶金分析工人的技术理论培训教材，也可供从事稀土冶金分析和铀、钍核素测试的科研教学人员和有关厂矿的工程技术人员、管理人员的参考之用。

本书是上海跃龙化工厂负责主编的稀土冶炼专业工人技术理论教材之一，由上海跃龙化工厂、广州珠江冶炼厂、湖南稀土金属材料研究所、甘肃稀土公司、湖南桃江冶炼厂等单位共同编写，并经北京稀土研究所、江西九江有色金属冶炼厂、哈尔滨火石厂等单位两次审稿，最后由上海跃龙化工厂金贵铸高级工程师终审定稿。

本书总编金贵铸、副总编郑云万，主编 陆世鑫，王振华。主要编写人员：支有宝等(第一篇)，邱清显(第二篇)，相贞玺(第三篇)，陆世鑫(第四篇第一章，第五章第一节、第三节、第四节)，洪益鸣(第四篇第二章)，王振华(第四篇第三章，第五篇第二章)，邱立峰(第四篇第四章)，张申雄(第四篇第五章第二节)，陈曼莉(第五篇第一章)，丁宝珍(第五篇第三章)，张迅(第五篇第四章)，段惠民(第五篇第五章)。

本书在编写过程中，曾参考国内外有关书刊文献，对涉及到有关作者，深表感谢，由于编写时间仓促，调查研究不够，加之编写经验不足，书中错误缺点在所难免。我们恳切地希望各单位在试用过程中注意总结经验，提出意见，以便再版时修正。

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年三月

目 录

第一篇 一般知识与基本操作

第一章 概述	1
第一节 定性分析与定量分析.....	1
第二节 常量分析与微量分析和例行分析与仲裁分析.....	2
第三节 定量分析结果的表示方法.....	3
第四节 分析试样的保存与结果报告单.....	4
第二章 试样	4
第一节 采样和制样.....	4
第二节 试样的分解.....	6
第三章 重量分析基本操作	10
第一节 称量.....	10
第二节 溶解.....	11
第三节 沉淀.....	11
第四节 过滤.....	12
第五节 洗涤.....	14
第六节 沉淀的干燥和灼烧.....	15
第四章 容量分析基本操作	17
第一节 移液.....	17
第二节 滴定.....	18
第三节 容量瓶的正确使用.....	19
第五章 溶液配制	20
第一节 配制标准溶液常识.....	20
第二节 溶液浓度表示方法及换算.....	20
第三节 溶液浓度的计算.....	25
第四节 标准溶液的配制和标定.....	27
第六章 误差和数据处理	34
第一节 误差、偏差、标准偏差.....	34
第二节 系统误差、偶然误差.....	36
第三节 准确度、精密度.....	37
第四节 提高分析结果准确度的措施.....	38
第五节 有效数字与数据处理.....	40
第七章 化验室管理及安全防护	43
第一节 一般安全知识.....	43

第二节	常用化学毒物及急救预防	47
第三节	药品管理	49
第四节	设备管理	52

第二篇 稀土元素的化学性质及分离技术

第一章	稀土元素的电子层结构和价态	56
第一节	原子的组成	56
第二节	核外电子的分布	56
第三节	核外电子的运动状态	57
第四节	核外电子的排布规律	59
第五节	稀土元素的电子层结构和价态	61
第六节	镧系收缩和离子半径	63
第二章	稀土元素的化学性质	65
第一节	稀土金属的活泼性	65
第二节	稀土元素的氧化还原性质	67
第三节	稀土元素的酸碱性质	67
第四节	稀土元素重要化合物的性质	68
第三章	稀土离子及其氧化物的颜色	72
第一节	颜色的产生	72
第二节	稀土离子的颜色和离子的电子层结构间的关系	72
第三节	离子的极化和无机化合物的颜色关系	74
第四章	稀土离子水化物和盐类的水解反应	75
第一节	水化离子	75
第二节	盐类的水解反应	75
第三节	水解常数和水解度	77
第四节	稀土元素的水解常数	78
第五节	缓冲溶液	79
第五章	稀土元素络合物	81
第一节	稀土元素络合物的主要类型	81
第二节	稀土元素络合物的稳定性	83
第三节	无机配位体络合物	87
第四节	有机含氧配位体络合物	90
第五节	有机含氧及氮配位体络合物	101
第六节	稀土冠醚络合物	105
第六章	沉淀分离	108
第一节	概述	108
第二节	草酸盐沉淀分离法	110
第三节	氢氧化物沉淀分离法	115

第四节	氟化物沉淀分离法	118
第五节	微量稀土的共沉淀分离	119
第六节	单一稀土的沉淀分离和稀土分组沉淀分离	119
第七节	稀土中钍的沉淀分离	120
第七章	溶剂萃取分离	121
第一节	稀土元素的萃取化学	121
第二节	稀土元素与非稀土元素的萃取分离	126
第三节	稀土元素的分组萃取分离	128
第四节	铈的萃取分离	129
第八章	柱液相色谱分离	130
第一节	柱液相色谱的基本理论	130
第二节	离子交换色谱分离	132
第三节	萃取色谱分离	137
第四节	高速液相色谱分离简介	139
第九章	纸色谱分离	141
第一节	纸色谱的基本原理	141
第二节	纸色谱的操作技术	142
第三节	稀土元素的纸色谱分离	144

第三篇 化 学 分 析

第一章	重量分析	146
第一节	概述	146
第二节	重量分析对沉淀的要求	147
第三节	沉淀剂的选择和有机沉淀剂	147
第四节	沉淀的形成	151
第五节	沉淀的纯度	154
第六节	重量分析法应用实例	157
第二章	酸碱滴定法	159
第一节	概述	159
第二节	酸碱指示剂	160
第三节	酸碱滴定曲线和指示剂的选择	163
第四节	缓冲溶液	167
第五节	酸碱滴定应用实例	169
第三章	络合滴定法	174
第一节	氨羧络合剂	174
第二节	EDTA 的性质及其络合物	175
第三节	酸度对 EDTA 金属络合物稳定性的影响	178
第四节	络合滴定曲线	180

第五节	金属指示剂	183
第六节	提高络合滴定选择性的方法	186
第七节	络合滴定方式及其应用	190
第八节	络合滴定法应用实例	192
第四章	氧化还原滴定法	194
第一节	概述	194
第二节	氧化还原反应和电极电位	195
第三节	氧化还原反应的方向和反应完全的程度	199
第四节	氧化还原滴定曲线	201
第五节	氧化还原指示剂	202
第六节	几种常见的氧化还原滴定法	204
第七节	氧化还原滴定法应用实例	209
第五章	沉淀滴定法	213
第一节	概述	213
第二节	确定滴定终点的几种方法	213
第三节	沉淀滴定应用实例	218
第六章	吸光光度法	222
第一节	概述	222
第二节	光度分析的基本原理	222
第三节	比色分析和分光光度分析法及仪器	226
第四节	影响显色反应的因素	232
第五节	分光光度法应用实例	241

第四篇 仪器分析法

第一章	电化学分析法	245
第一节	电化学引论	245
第二节	电解分析法和库仑分析	252
第三节	电导分析法	257
第四节	PH 和离子选择电极	260
第五节	伏安法	265
第二章	发射光谱分析	271
第一节	概述	271
第二节	光谱仪器	273
第三节	原子光谱	278
第四节	光谱定量分析	285
第五节	稀土光谱分析方法	290
第三章	X 射线荧光光谱分析	298
第一节	概述	298

第二节	X 射线的基本知识	298
第三节	X 射线荧光光谱仪	306
第四节	定性和定量分析	312
第五节	样品制备	319
第六节	分析实例	322
第四章	原子吸收光谱分析法	327
第一节	概述	327
第二节	原子吸收分析法的基本原理	328
第三节	原子吸收仪器	330
第四节	分析方法	334
第五节	原子吸收分析中的干扰及干扰的抑制	336
第六节	工作条件的选择	340
第七节	石墨炉原子吸收简述	341
第八节	原子吸收分析法在稀土分析中的应用	342
第九节	试剂的要求和实验室安全常识	345
第五章	其他仪器分析法	346
第一节	发光光谱分析法	346
第二节	气体分析	350
第三节	质谱分析法	351
第四节	放射化学法	356

第五篇 物理分析和放射性测试

第一章	真比重和粒度测试	360
第一节	概述	360
第二节	粉末的真比重	361
第三节	颗粒与粒度	362
第四节	显微镜法	368
第五节	沉降法	369
第六节	其他方法	373
第七节	粒度测量方法的比较	377
第二章	稀土发光材料发光性能测试	378
第一节	概述	378
第二节	发光和辐射度学、光度学、色度学的一些基本概念	379
第三节	发光性能测试	386
第三章	稀土永磁材料磁特性的测量	398
第一节	磁测量基础知识	398
第二节	永磁材料的静态磁特性	403
第三节	稀土永磁直流磁特性的测量	407

第四节 其他磁性参数的测量.....	413
第四章 金相分析	415
第一节 光学金相分析方法.....	416
第二节 金属晶体结构.....	421
第三节 二元相图及合金组织.....	423
第五章 放射性的测量	427
第一节 放射性基础知识.....	427
第二节 辐射量和单位.....	429
第三节 射线探测器.....	430
第四节 外照射个人剂量的监测.....	432
第五节 α 、 β 表面污染的监测.....	433
第六节 γ 外照射的监测.....	434
第七节 放射性气溶胶的监测.....	435
第八节 空气中氡—氢浓度的监测.....	439
第九节 水中放射性的监测.....	442
第十节 固体样品中放射性的测量.....	445

第一篇 一般知识与基本操作

第一章 概 述

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

稀土元素简称稀土，常用 RE 表示。

稀土冶金分析是分析化学的一个部分，稀土分析在稀土元素的科学研究和工业生产及其应用中具有重要的意义。

稀土矿物的鉴定，稀土的分离与研究，稀土产品的出厂，稀土元素在各个领域中的应用等等，都要进行稀土及其杂质的分析。每个稀土厂矿，一年至少有数以万计的分析数据，用以指导科研、控制流程和产品的检验。没有及时而准确的分析数据，稀土的科研与生产活动就无法正常进行。随着稀土工业的发展，对稀土分析又不断提出了新的要求，每个稀土分析工作者必须学习掌握与不断提高分析水平，为我国稀土工业的发展作出贡献。

第一节 定性分析与定量分析

稀土元素的分析与其它分析一样可分为两大类：定性分析与定量分析。

定性分析的主要任务是确定某试样是由哪些元素或离子所组成。而定量分析的主要任务是测量出该试样物质中某元素或某化合物的具体含量。前者是解决“有无”问题，后者是解决“有多少”的问题。有了定性分析的结果，定量分析就有了目标，进而制定出相应的定量测定的方案。例如：我国江西省某稀土矿，经过定性分析。除了钪、钇外，是一种以镧、钕为主，其它稀土元素都有的稀土矿物。根据定性分析结果，建议采用 X—荧光光谱法是比较适合的定量分析方法，因为 X—荧光光谱法在含量为 0.1~95% 的范围内都能测定，而且在数分钟内就可以得到十五个稀土元素的全部分析结果。

化学定性分析是根据在处理过的试样溶液中，加入试剂，使试剂与某离子发生作用时产生直观的外部效果，如溶液颜色的改变，沉淀的生成或溶解，气体的产生等，借以判定某元素的存在与否。

对于稀土元素的定性分析，目前应用最多的是发射光谱分析法。因为光谱定性方法较之化学定性方法既简单又快速，而且它所需的样品很少。任何形式的样品一般都可以做光谱定性分析。如某个样品经过激发 摄谱，只要在光谱板上有某元素的特征光谱线出现，就能证明在该样品中含有这个元素。

但是，做光谱定性分析也不是件容易事。当样品中同时存在着许多元素(包括稀土元素和非稀土元素)时，各元素光谱线之间往往会产生互相干扰或重叠，难以辨认，不便确定。所以欲做一个稀土样品的光谱定性分析，要反复查线，再三比较，以得出可靠的结果。这就要

求操作人员熟练地掌握光谱定性技术，避免差错。

定量分析包括试样的取样、试样的分解和预处理、成份的测定和分析结果的计算等四个步骤。分析时取样要有代表性，试样分解要完全，处理过程中不得损失也不得被污染，测定要准确，要设法抑制或消除其它元素对被测元素的干扰和影响，计算关系式要列正确，运算要无误，分析结果在正式报出之前要经过查对和复核。

定量分析的手段主要有化学分析和仪器分析。

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法是分析化学的基础，设备简单，操作简便，成本比较低，应用颇为广泛。

化学分析法主要包括重量分析法和滴定分析法(容量分析法)。后者又分为酸碱中和法、络合滴定法、氧化还原法和沉淀滴定法。

仪器分析法是指需要通过一种特殊的仪器手段来测定物质含量的分析方法。实际上，它是以物质的物理性质和物理特征或物理化学性质为基础的物理或物理化学分析方法。

仪器分析法有光学分析法(例如发射光谱法、吸光光度法、X—荧光光谱法等)，电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。所有这些分析手段，目前都在稀土分析工作中得到了应用。

第二节 常量分析与微量分析和例行分析与仲裁分析

通常，根据被测组份的百分含量，可粗略地分为：含量 $>1\%$ 者称为常量分析， $0.01\sim 1\%$ 者称为微量分析， $<0.01\%$ 者称为痕量分析。

稀土矿物原料，稀土提取工艺过程中的料液和中间产品等，其中稀土总量的测定都属常量分析，一般用重量法、容量法来分析。稀土工艺中粗制单一稀土产品，如 95% 左右的氧化钪、氧化钆、氧化铈等中相邻稀土杂质的测定属于微量分析，一般可用发射光谱法或吸光光度法来完成。高纯单一稀土产品如荧光级氧化镨、氧化钇、氧化铽等中全部稀土杂质和非稀土杂质的测定，属于痕量分析，一般可用化学光谱法、原子吸收光谱法、火花源质谱法、中子活化法、发光光谱法来实现。

所谓例行分析是指一般分析室日常生产中的常规分析。常规分析通常都有比较成熟的分析方法。主要用于生产过程中的流程控制。如生产岗位上指定专人定时取样定时送分析室分析，用来指导生产。产品中每一包装桶(袋)、每一批次取一个试样，按一定产品标准要求进行的检验分析，均属于常规分析。炉前快速分析，要求在尽量短的时间内报出分析结果，也是例行分析的一种。

仲裁分析是指：当不同单位对同一分析对象(大样)的分析结果有争议时，由上级主管单位指定的、或各有关单位一致公认的权威分析单位用指定的分析方法进行准确的分析，以判断原分析结果的正确与否。当几个单位对同一试样的分析结果不一致时，当以仲裁分析单位的分析结果为准。仲裁分析单位所用的分析方法，在技术上应该是成熟的，可靠的。其操作人员的操作技术应该是熟练的。

现在，由于优质产品评定工作的开展，仲裁分析工作显得特别重要。为了提高产品质量，满足用户的需要，国家、各部委正努力制定和推行“部标”、“国标”、“国际标”的标准分析方法，以保证分析结果的准确可靠。

第三节 定量分析结果的表示方法

一、被测组份的化学表示式

在稀土矿物原料、稀土中间物料中各个稀土元素的含量和各种单一稀土产品中的稀土杂质，常以氧化物形式来表示，如 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Y_2O_3 等。其它成份，也以氧化物形式来表示，如 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 等。

在多数情况下，这种表示方法比较符合实际情况。因为许多矿物就是由这些氧化物共生而成的，稀土氧化物中的组成也是以氧化物形式存在的。在稀土中间物料中，虽然以氯化物、硝酸盐、硫酸盐形式存在(包括液体或固体)，但是在习惯上，包括国际习惯，也常以氧化物形式表示，例如氯化稀土中各个主要成份表示为： $\text{La}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 、 CeO_2/REO 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{REO}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 等。用氧化物形式表示含量还有一个好处是能够比较清楚地了解各种稀土元素的存在价态。

对金属材料，分析结果一般以元素形式来表示，如 Ce 、 La 、 Sm 、 Fe 、 Cu 、 Co 、 Ni 、 Cr 等。电解质溶液的分析结果常以存在离子的形式来表示，如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 Ln^{3+} (镧系元素)等。

二、被测组份含量的表示方法

1. 固体试样

固体试样中被测组份的含量通常以相对含量来表示。最常用的是百分含量($X\%$)，其计算式为：

$$X\% = \frac{\text{测得被测组份重(克, 毫克)}}{\text{试样重(克, 毫克)}} \times 100\%$$

在高纯稀土分析中，由于被测杂质含量非常低，常用“ppm”或“ppb”来表示。所谓“ppm”是百万分之一的英文缩写。1ppm 相当于在一百万份重的试样中含有一份重的被测成份。

$$X(\text{ppm}) = \frac{\text{测得被测组份重(克)}}{\text{试样重(克)}} \times 10^6 = \frac{\text{测得被测组份重(微克)}}{\text{试样重(克)}}$$

“ppb”的值比 ppm 小一千倍，常被用于超纯分析中。1ppb 相当于十亿分之一，亦即相当于十亿份重的试样中含有一份重的被测组份。

$$X(\text{ppb}) = \frac{\text{测得被测组份重(克)}}{\text{试样重(克)}} \times 10^9 = \frac{\text{测得被测组份重(纳克)}}{\text{试样重(克)}}$$

$$1 \text{ 克(g)} = 10^6 \text{ 微克(ug)} = 10^9 \text{ 纳克(ng)}$$

2. 液体试样：

在工厂中，溶液中稀土含量常以“克/升”(g/l)、毫克/升(mg/l)、毫克/毫升(mg/ml)和微克/毫升(ug/ml)来表示它的浓度。

毫克/升或微克/毫升与 ppm 有时是一致的。如某稀土溶液中含有 5 微克/毫升的 Er_2O_3 。对水讲亦即 Er_2O_3 的含量为 5ppm。(这是对水讲，实际上 ppm 是相对量，所以有基体时，情况就不同了)。

第四节 分析试样的保存与结果报告单

分析人员在做完测定工作后填写分析结果报告单时，必须符合下述要求：

- ① 写明送样单位，试样名称和试样编号；
 - ② 填写清楚分析结果的表示形式或表示单位；
 - ③ 写明送样日期与结果报出日期；
 - ④ 分析数据字迹要清晰、工整，小数点后取几位数要符合产品标准要求或分析方法要求，数据舍取要遵守数字修约规则(见第六章第五节)；
 - ⑤ 分析人员要签名，并经过组长和主管主任审签，以示对分析结果负有责任。
- 分析结果报告单一般一式四份，一份主报质量管理科或送样单位，一份主送生产技术科(或调度室)，本单位和本组各留一份。对于外委试样的分析结果一般还要打字，加盖公章，以示慎重。

分析结果报告单应按规定时间及时报出，不得延误，以免影响生产和产品入库。

关于分析试样的保管，属中控分析的，通常要保留 3~5 天；属专题试样的，最好是保存到该专题结束，一般需保留 3~5 个月；属出厂产品，要保留半年至一年，对于出口产品必须保存一年以上。具体保留时间应由分析室与有关送样单位协商确定。

一般情况下，固体试样应保存在干燥器中，以防吸潮变质。液体试样必须加盖密封，以免溶液蒸发。

思考题

1. 定性分析和定量分析的任务是什么？
2. 化学分析主要包括哪几种分析方法？仪器分析法有哪几种分析法？
3. 常量分析、微量分析、痕量分析、例行分析、仲裁分析是什么意思？
4. “ppm”和“ppb”是何意义？
5. 填写分析结果报告单时应符合哪些要求？
6. 应如何保管分析试样？

第二章 试 样

第一节 采 样

一、取样工作的重要性

在生产过程中试样的采取及制作是一项最基本的工作。进入企业的原料和生产出来的产品，其质量的检查以及工艺过程中的研究试验都必须进行这一工作。

在分析工作中，常须测定大量(数以吨计)的物料中的成份，在分析过程中称取试样时，一般只称取零点几克至几克，要求少量的试样中的成份，能代表全部物料的成份，因此对取样的方法、取样的数量及所取的部位都有严格的要求。取样的正确与否对指导生产、科研往

往起着决定性的作用，只有严格把好取样关才能把好质量关。

分析的物料有固体、液体和气体，固体物料可能是很大的块状，也可能是粉末状，液体试料中有溶液和憎溶液等等，所以在取样时要充分注意试样的代表性。

二、平均试样的采集方法

要采集有代表性的平均试样就要根据不同试样的不同情况，制定不同的取样规程，以矿为例作如下说明：

无论是那种物料，不均匀性愈大，则取样点应愈多，而且取样点必须适当选择。这样才能取得具有代表性的试样。对于矿石堆物料，应取的原始试样的最小重量，与物料的颗粒大小，均匀程度和破碎难易程度有关。至于取多少试样才能算具有代表性，人们在实践中总结了一个经验取样公式：

$$Q \geq Kd^2$$

式中：Q——应取的原始试样的最小重量(公斤)

K——经验常数(也称为缩分常数)

d——试样的最大颗粒的直径(毫米)

K值由各部门根据经验拟定。不同的矿石有不同的K值。通常在0.05~1之间。利用取样公式计算的一些结果列于表1—2—1。

表 1—2—1 物料颗粒大小与最小取样量的关系

筛 号 (网目)	筛孔直径 (毫米)	最 小 重 量 (公 斤)				
		K=0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
3	6.72	4.52	9.03	13.55	22.6	45.2
6	3.36	1.13	2.26	3.99	5.65	11.3
10	2.00	0.40	0.80	1.20	2.00	4.00
20	0.83	0.069	0.14	0.21	0.35	0.69
40	0.42	0.018	0.035	0.053	0.088	0.176
60	0.25	0.006	0.013	0.019	0.031	0.063
80	0.177	0.003	0.006	0.009	0.016	0.031
100	0.149					
120	0.125					
140	0.105					
200	0.074					

三、分析试样的准备

平均试样的量往往很大(数公斤至数十公斤)，要处理成100~300克左右的分析试样，需要经过多次破碎和缩分才能制成，其过程简述如下：

(1) 破碎

用机械或人工方法把样品逐步破碎，一般可分为粗碎、中碎、细碎等阶段。

粗碎：粗碎一般多采用颚式破碎机把大块样品压碎至可通过4~6网目筛。

中碎：一般多采用圆盘式破碎机或球磨机把粗碎后的试样磨碎至通过近20网目筛。

细碎：多采用圆盘或球磨机进一步破碎，必要时再用研钵研磨，直至通过所要求的筛网为止。

根据试样的分解难易，一般要求分析试样通过 100~200 目筛，这在生产单位均有具体规定。对用于稀土矿物的分析，通常要求研磨至—320 目。

在矿石中，难破碎的粗粒与易破碎的细粒的成份常常不同，在任何一次过筛时，应将未通过筛孔的粗粒进一步破碎，直至全部过筛为止，切不可将粗粒随便丢掉。

(2) 缩分

在试样每次破碎后，用机械(分样器)或人工取出一部分有代表性的试样，并继续加以破碎，使样品重量逐渐缩小，便于处理，这个过程称为缩分。

缩分的方法有机械缩分法(即用分样器)和人工缩分法。常用的手工缩分法为四分法。先将已破碎的试样充分混匀，堆成圆锥形，将它压成圆饼状，然后，通过中心按十字形切为四等份，弃去任意对角的两份。由于样品中不同粒度，不同比重的颗粒大体上分布均匀，留下样品的量是原样品的一半，仍能代表原样品的成份。

缩分的次数不是随意的，在每次缩分时，试样的粒度与保留的试样量之间都应符合取样公式，否则就应进一步破碎后才可缩分，应遵循 $Q \geq Kd^2$ 公式，计算出不同K值和不同粒度时所需试样的最小重量。

(3) 取样的注意事项

不同物料要用不同的取样工具。对取样工具所用的材料要求以硬度大，不易腐蚀的制品为佳。

粉末试样应用探料钻(俗称插针)取样，探料钻是个不锈钢管，中间有一长槽，一端是尖的，另一端上有手柄，当取样时把探料钻插入试样中，从上到下，然后将探料钻连同试样一起取出。在不同的部位，反复取样，并将取得的样混匀。

试样如为易吸潮物料时，必须立即包装、封口。如氯化稀土试料取样时，必须在试料为熔体状态时，分上、中、下不同部位取样，放入不锈钢盘内，迅速搅拌成粉末状，装入塑料袋(或玻璃瓶)内，即时封口。

对于液体或气体，取样时注意下列三点：

(1) 取样所用的容器应能密闭，它必须洁净，且不与试样起化学反应。

(2) 液体或气体如由管道流出，通常应该让它流出一些之后，才开始收集试样。

(3) 若各个部位的液体或气体其成份多少有些不同时，则应先将液体搅拌混匀或在各个部位分别进行取样，经混匀后，作为分析试样。

第二节 试样的分解

一、分解试样的一般要求

分解试样的方法很多，选择方法时应考虑测定的对象，测定方法和干扰元素等几个方面，分解试样时一般要求做到：

(1) 试样应分解完全，使被测组份全部转入溶液中，分解试样后，所得的溶液中不应有残留的原试样，或可能含有所测组份的不溶物。

(2) 在分解过程中，必须避免被测组份的损失。例如，在测定氯化稀土中的磷时，为使

稀土氯化物不至水解，必须使溶液保持一定酸度，通常可加入一定量的盐酸。这时就要避免磷生成挥发性的磷化氢而损失掉。所以在处理试样时，尽可能不加热或微温即可，切忌长时间煮沸。

(3) 在分解过程中，必须避免由外界引入被测组份或干扰性元素。例如进行微量钙的分析时，在处理试样过程中所用器皿、试剂及水等，都必须进行特殊处理，避免引入大量（与试样中的微量被测元素的含量相比）的钙。又如用草酸盐重量法测定稀土总量时，不能使用含有也能与草酸生成沉淀物的试剂，如含镁、钙等的试剂处理试样。如混入了这类元素，必须先分离，再进行稀土草酸盐沉淀，否则结果偏高。

二、分解试样

分解试样的方法大致可分为酸溶、碱溶和熔融及烧结等方法。下面介绍几种常用的试剂。

1. 酸溶及碱溶法

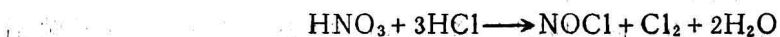
(1) 盐酸：一般稀土氧化物及绝大部分金属都能被盐酸溶解，因为大部份元素的氯化物（除银、铅等少数金属外）易溶于水。在金属的电位序中，氢以前的金属或它的合金都能溶于盐酸。碳酸盐及其氧化物矿石也能为盐酸分解。由于氯离子具有一定的还原作用和与某些金属离子的络合作用，所以盐酸是良好的溶剂。

(2) 硝酸和王水

很多金属试样和几乎所有的硫化物及其矿石都可溶于浓硝酸，而且几乎所有的硝酸盐都易溶于水。硝酸不仅是强酸，而且是一种强氧化剂，不溶于硝酸的金属包括下列三类：

- a. 铂、金等贵金属。
- b. 钨、锡、锑等金属与硝酸作用后生成相应的微溶性酸而沉淀出来。
- c. 铁、铝、铬等金属及其合金，它们与硝酸作用时，表面被硝酸氧化，生成一种致密的氧化膜，产生“钝化”，把金属与硝酸隔离开来，因而不能继续起反应。

一体积的浓硝酸和三体积的浓盐酸相混合而得到的混合酸称为“王水”。它的主要作用可用下式表示：



新生成的氯和 NOCl 都是强氧化剂，盐酸还可供给 Cl^- 与一些金属离子生成络合物，因此王水能溶解单独用硝酸或盐酸时不能溶解的某些试样。例如，铂、金等贵金属和硫化汞等难溶的硫化物，均可用王水溶解。

三体积的浓硝酸和一体积的浓盐酸混和得到的混合酸称为“逆王水”。“王水”和“逆王水”都是强氧化剂。因新生成的氯和 NOCl 都是不稳定的，所以应该在配制后立即使用。

用硝酸分解试样后，溶液中将含有亚硝酸和氮的其它低价氧化物，它们常能破坏有机显色剂和指示剂，故需煮沸溶液将它们除去。

在分析中，常用硝酸（或在硝酸中加入少量高氯酸）来破坏碳化物。

(3) 硫酸

除碱土金属和铅的硫酸盐不溶于水或微溶于水外，其它硫酸盐都可溶于水。但其溶解度都比相应的氯化物，硝酸盐小，同时用硫酸处理试样时，如果加热时间太久或蒸至近干，则所得的硫酸盐往往会变成焦硫酸盐，而难溶于水，会给分析工作带来一定的困难。尽管如此，硫酸仍是一种重要溶剂。在常用的无机酸中，硫酸的沸点最高。热的浓硫酸有强氧化

性，而稀硫酸没有氧化性。浓硫酸还具有强烈的脱水作用。可用硫酸分解独居石(Ce、La、Th)PO₄、萤石(CaF₂)和锑、铀、钽、铍等矿物。

当硝酸、盐酸、氢氟酸等低沸点酸的阴离子对测定有干扰时，常加入硫酸并蒸发至冒三氧化硫白烟，使低沸点酸挥发除去。

(4) 磷酸

磷酸是一种强酸，它具有良好的络合能力。钨(VI)、钼(VI)、铁(III)等在酸性溶液中，都能与磷酸形成无色络合物，因此在钢铁分析中，常用磷酸作某些合金钢的溶剂。

分析工作者对磷酸溶解试样进行了大量的研究，发现磷酸在适当的加热条件下，具有特别强的溶解能力。过去认为不溶于酸的矿石，(如铬铁矿、金红石、钛铁矿、铌铁矿等)，大都能被磷酸分解。目前，在稀土冶炼过程中的很多试样(如氟碳铈镧矿、抛光粉及各种冶炼渣)都可用磷酸来分解。这样就可取代熔融法分解试样。

用磷酸分解试样时，加热温度不宜太高，加热时间不宜太久。冒出白烟时就应该停止加热，否则将析出难溶的焦磷酸盐，而且还将严重地腐蚀容器。溶解后，如果需要加水稀释时，则应趁溶液还相当热的时候就要加水，否则会析出凝胶状磷酸盐。磷盐在高温时，不会对玻璃容器有些腐蚀作用，所以用磷酸在玻璃容器中溶样时，就不能作样品中硅的测定。

(4) 高氯酸

除钾、铷、铯和铍等少数离子外，一般金属离子与高氯酸根形成的高氯酸盐都易溶于水。热的浓高氯酸，具有强氧化性和脱水能力。用高氯酸分解试样时，能把三价铈氧化成四价铈；铬氧化为重铬酸，钒氧化为钒酸，硫氧化为硫酸，钨氧化为钨酸。

高氯酸的沸点为203℃，把高氯酸蒸发至冒烟时，也可除去其他低沸点酸。残渣加水后，很容易溶解，在冒烟时非常平稳，不易溅出。与硫酸相比，这是高氯酸除低沸点酸的两大优点。

高氯酸虽具有强酸，强氧化剂，脱水剂等作用，是一较好的溶剂，但它并非象盐酸和硝酸那样常用，因为高氯酸价格较贵，而且使用不小心时容易引起爆炸，起火等事故。为了避免发生事故，使用高氯酸时应该注意下列几点：

a. 切勿让热的高氯酸接触有机物(例如滤纸等)或其它可被还原的物质。因接触后往往发生剧烈反应而引起爆炸。如有这些物质存在，则应该先加浓硝酸把它氧化，然后才可以加入高氯酸。

b. 高氯酸不可与脱水剂(如浓硫酸、醋酸酐、冰醋酸等)混合，因高氯酸被脱水后就成为强烈的爆炸剂。

c. 不可将铍溶于高氯酸中，以免发生爆炸。

d. 不可直接与明火接触，以免引起燃烧。

蒸发高氯酸时逸出的浓烟容易在通风管道中凝聚，故经常使用高氯酸的通风橱和烟道，应定期用水冲洗，以免在热蒸汽通过时，凝聚的高氯酸与尘埃、有机物反应，引起燃烧或爆炸。

(5) 氢氟酸

氢氟酸的酸性不强，但其络合能力很强。矿石用氢氟酸分解后，铁(III)、铝(III)、钽(IV)、锆(IV)、钨(V)、铌(V)、钼(V)和铀(VI)等以稳定的氟络合物形式进入溶液，而稀土(III)、钙(II)、镁(II)、钍(IV)和铀(IV)等则成微溶性氟化物沉淀析出，可以起到分离的