

冶金工业部科技情报产品标准研究所编

铌和钽的 冶金分析

冶金工业出版社

铌和钽的冶金分析

冶金工业部科技情报产品标准研究所編

冶金工业出版社

本书是《铌和钽的冶金分析》的修订版。叙述了金属铌、金属钽、铌和钽的氧化物、铌、钽矿物和某些中间产品的分析方法。对金属铌、钽及它们的氧化物，除介绍化学分析法外，还介绍了光谱分析法和极谱分析法。

本书可供从事铌、钽分析工作人员以及大专院校分析化学教学参考之用。

铌 和 钽 的 冶 金 分 析

冶金工业部科技情报研究所編
产品标准

輕工业出版社 行

(根据原中国工业出版社纸型重印)

*

冶 金 工 业 出 版 社 出 版

新 华 书 店 发 行

北 京 印 刷 七 厂 印 刷

*

开本大 32 印张 5 $\frac{1}{4}$ 字数 130 千字

1972 年 10 月新一版 1972 年 10 月第一次印刷

印数 00,001~5,650 册

统一书号: 15062·3029 定价(科三) 0.55 元

修 订 版 前 言

在伟大领袖毛主席“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的光辉指示照耀下，我国现代科学技术正在迅速地发展。随着现代科学技术的发展，对稀有金属及半导体材料的分析工作提出了更高的要求。

为适应稀有金属及半导体材料工业发展的需要，于1966年我们编写并由科学出版社出版了《铌和钽的冶金分析》、《锂和铍的冶金分析》、《钛的冶金分析》、《锆和铪的冶金分析》、《稀有金属合金和有色金属合金的分析》和《半导体材料的分析》六种书。自这套书出版以来，稀有金属工业战线上广大革命工人和革命技术人员提出了许多宝贵意见，并要求重印其中已售缺的书。为了满足冶金工业战线广大冶金分析工作者的要求，我们遵照毛主席关于“要认真总结经验”的伟大教导，对这套书进行了修订。在修订过程中，对叛徒、内奸、工贼刘少奇及其冶金工业系统的代理人竭力鼓吹的“洋奴哲学”、“爬行主义”等修正主义黑货进行了彻底批判，删去了书中受刘贼推行的反革命修正主义科技路线流毒影响的部分内容，补充了稀有金属工业战线上广大革命工人在毛主席“独立自主、自力更生”伟大方针指引下，在稀有金属及半导体材料分析方面积累的丰富经验。修订后仍分六册出版。其中《锂和铍的冶金分析》、《稀有金属合金和有色金属合金的分析》、《半导体材料和高纯金属的分析》（原版名为《半导体材料的分析》）增补了三分之一的内容。其他三本的某些章、节也进行了修改和补充。书中所介绍的分析方法，使用的试剂、仪器和材料，都是从立足国内出发的。

由于我们认真读马列的书、读毛主席著作不够，水平有限，书中会存在不少缺点错误，希望同志们提出批评指正。

编 者 1970年11月

目 录

第一章 铌、钽矿石的分析..... 1

§ 1—1 铌、钽的测定..... 1	§ 1—6 钙的测定.....18
I. 纸上色层法测定铌、 钽含量..... 1	§ 1—7 镁的测定.....20
II. 纸上色层法测定铌、 钽分量..... 3	§ 1—8 钼的测定.....21
III. 钽的比色测定 6	§ 1—9 钨的测定.....23
IV. 铌的比色测定 7	§ 1—10 铝的测定.....24
V. 丹宁水解法测定铌、 钽含量..... 8	§ 1—11 铬的测定.....25
§ 1—2 硅的测定.....10	§ 1—12 磷的测定.....26
§ 1—3 铁的测定.....11	§ 1—13 锡的测定.....28
§ 1—4 锰的测定.....14	§ 1—14 铀的测定.....29
I. 容量法.....14	I. 比色法.....29
II. 比色法.....15	II. 容量法.....32
§ 1—5 钛的测定.....16	§ 1—15 稀土与钍的测定...34
	I. 容量法.....34
	II. 比色法.....38
	III. 重量法.....41

第二章 氟铌酸钾及氟钽酸钾的分析.....44

§ 2—1 硅的测定.....44	§ 2—7 氟铌酸钾中铌的 测定或氟钽酸钾 中钽的测定.....52
§ 2—2 铁的测定.....45	
§ 2—3 镍的测定.....47	§ 2—8 氟铌酸钾及其母 液中氟的测定.....53
§ 2—4 铜的测定.....48	
§ 2—5 钼的测定.....49	
§ 2—6 钨的测定.....51	

第三章 鈮鉬金属及其氧化物的化学分析.....55

§ 3—1 鈮中鉬的測定.....55

I. 焦性沒食子酸比色法.....55

II. 丁基罗丹明 B 比色法.....56

§ 3—2 鉬中鈮的測定.....58

I. 硫氰酸盐直接比色法.....58

II. 萃取—硫氰酸盐比色法.....60

§ 3—3 硅的測定.....61

§ 3—4 铁的測定.....63

I. 邻菲绕啉比色法.....63

II. 硫氰酸盐比色法.....65

§ 3—5 镍的測定.....66

I. 萃取—丁二酮肟比色法.....66

II. 丁二酮肟直接比色法.....68

§ 3—6 铜的測定.....70

§ 3—7 钛的測定.....72

§ 3—8 锰的測定.....73

I. 酸溶—高锰酸根比色法.....73

II. 熔融—高锰酸根比色法.....75

§ 3—9 钼的測定.....76

I. 硫氰酸盐比色法.....76

II. 二硫酚比色法.....78

§ 3—10 钨的測定.....80

I. 硫氰酸盐比色法.....80

II. 二硫酚比色法.....81

§ 3—11 铬的測定.....83

§ 3—12 铝的測定.....84

§ 3—13 钾和钠的測定.....85

§ 3—14 铅的測定.....86

§ 3—15 铜、铅、镉、镍和锌的极谱測定.....88

§ 3—16 磷的測定.....90

I. 碱熔—钼蓝比色法.....90

II. 酸溶—钼蓝比色法.....91

§ 3—17 砷的測定.....93

§ 3—18 氟的測定.....97

§ 3—19 氯的測定.....98

§ 3—20 硫的測定.....100

I. 燃烧比色法.....100

II. 燃烧容量法.....103

§ 3—21 氢和氧的測定 (真空熔化微压法).....105

§ 3—22 氧的測定 (直流碳电弧气相色谱法).....108

§ 3—23 氮的測定.....111

§ 3—24 碳的測定.....115

I. 气体容量法.....115

II. 氢氧化钡容量法.....118

第四章 金属及氧化物的光谱分析121

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| § 4—1 五氧化二钽中杂质的光谱测定121 | § 4—5 五氧化二铌中钼、铋、锡、铅、铈和砷的光谱测定128 |
| § 4—2 五氧化二钽中钼、锡、铅、铈和钼的光谱测定123 | § 4—6 五氧化二铌中铈的光谱测定130 |
| § 4—3 高纯钽中易挥发元素的蒸发法光谱测定125 | § 4—7 五氧化二铌中钽和钍的光谱测定131 |
| § 4—4 五氧化二铌中杂质的光谱测定126 | |

第五章 硫酸焙烧—草酸浸取流程中铌、钽及其杂质分析.....134

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| § 5—1 铌、钽的测定134 | II. 比色法146 |
| I. 纸上色层法测定铌、钽含量134 | § 5—8 硅的测定148 |
| II. 纸上色层法测定铌、钽分量136 | I. 酸溶比色法148 |
| § 5—2 铁的测定137 | II. 容量法149 |
| § 5—3 锰的测定139 | § 5—9 锆的测定151 |
| § 5—4 钛的测定140 | I. 容量法151 |
| § 5—5 磷的测定141 | II. 比色法152 |
| § 5—6 钨的测定143 | § 5—10 钙和镁的测定153 |
| § 5—7 铝的测定144 | § 5—11 草酸铌、钽溶液中硫酸酸度的测定155 |
| I. 容量法144 | |

附录 铌、钽的氢氟酸溶液及有机溶液中游离氢氟酸和游离硫酸的测定158

第一章 铌、钽矿石的分析

§ 1—1 铌、钽的测定

I. 纸上色层法测定铌、钽含量

方法要点

纸上色层分离,是根据铌、钽在色层纸上,以甲基异丁基酮—丁酮—氢氟酸—硝酸作展开剂,在这种条件下,铌、钽的 R_f 值大于杂质的 R_f 值,利用它们 R_f 值的不同,将铌、钽与杂质分离,裁下铌、钽色层带,灰化灼烧称重。

试剂与仪器

(1) 展开剂: 甲基异丁基酮: 丁酮: 氢氟酸: 硝酸 = 60 : 20 : 15 : 5 或 甲基异丁基酮: 丁酮: 氢氟酸 = 40 : 40 : 20。

(2) 氨水: 二级或三级。

(3) 丹宁: 二级, 2% 水溶液。

(4) 色层纸: 杭州新华造纸厂出品, 中速大张定性滤纸, 裁成长乘宽 = 8×12 吋。

(5) 色层箱: 塑料制成, 长方形或圆筒形, 色层箱要带有密闭的盖。

(6) 中和器: 大的玻璃干燥器, 将浓氨水放在干燥器下部, 上部充满氨气, 使用时将色层纸放在干燥器筛板上, 盖好盖即可。

(7) 喷雾器: 用塑料奶瓶制成, 从奶瓶盖上插入两根长短不同细嘴玻璃管, 其中之一为弯管, 两根玻璃管嘴相挨近, 瓶内盛丹宁液, 手挤奶瓶使丹宁液喷射成雾。

(8) 切纸刀：市场上用来切相片的刀。

(9) 坩埚：瓷坩埚；铂金坩埚。

(10) 塑料移液管：自制。用塑料管拉制成细颈细嘴的移液管，一端套上橡皮乳头，将石蜡板扣一凹处，以玻璃移液管取一定量的水放于石蜡板的光滑凹处，然后用塑料移液管吸上，在管颈上划上一刻度，以此进行校正，或用天平称水重校正移液管刻度。

分析步骤

称矿样 0.1 克放于铂金坩埚中，加 1 毫升氢氟酸和 1 毫升硝酸，摇匀，在砂浴上加热分解，蒸至近干取下，稍冷，再加 1 毫升氢氟酸和 1 毫升硝酸，这样重复进行三次，最后一次蒸至近干后，稍冷，加 1 毫升氢氟酸，微热取下后，用塑料管将分解好的试样涂在色层纸的一端，涂的宽度为 1~2 厘米，带长即为色层纸的宽，带的边沿距色层纸的下端 2~2.5 厘米，烤干后，将色层纸卷成圆筒状，上端用大头针别住后，放入盛有展开剂的色层箱内，盖紧箱盖，进行色层，约 70~90 分钟后，取出色层纸，烤干，放在盛有浓氨水的中和器内，中和纸上残存的酸，5~10 分钟后取出，待氨逸去后，打开纸筒，用喷雾器向色层纸上喷洒 2% 丹宁溶液，这时纸上呈现出一条桔黄色的铌钽色带，烤干后剪下色带放入瓷坩埚中进行灰化，在 900℃ 马弗炉中灼烧 15~20 分钟后，取出稍冷，放在干燥器中，冷至室温，称重。根据 $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ 的重量求出试样中铌、钽含量。计算：

$$(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5\% = \frac{A - B}{W} \times 100$$

式中 A ——铌钽氧化物的重量，克；

W ——称取试样的重量，克；

B ——空白值，克。

备注

- (1) 如遇到矿样不好分解时,就反复分解几次。
- (2) 展开剂液面与色层带的边沿应有一定的距离。
- (3) 涂试样时涂的越窄越好,涂的要均匀,否则色层时拖尾。
- (4) 最后测得的结果减去相同面积纸条的灰分。
- (5) 试样中铌、钽氧化物含量大于 1 % 克时可用此法。
- (6) 铌、钽含量少于 1 % 克时用比色法分别测定铌、钽。
- (7) 氢氟酸介质,草酸、硫酸、盐酸、过氯酸、铵盐等介质,可以直接取样涂在色层纸上,按上述方法测定铌、钽。如草酸、硫酸,……铵盐浓度大时需处理:用塑料移液管取样 1 毫升于铂金坩埚中,将坩埚放在砂浴上蒸干至冒烟,破坏有机物,然后稍冷,再加 1 毫升氢氟酸微热,将处理好的试样,涂在色层纸上,以下步骤按本方法测定。
- (8) 含铁量高的盐酸溶液,硝酸—盐酸溶液,则取 1 毫升试液涂在纸上,烤干后放入中和器中和 5~10 分钟,取出后,在涂样品处再涂上一层氢氟酸酸化,再烤干后,放入色层箱中色层,以下步骤按上述方法。
- (9) 高纯铌、钽氢氟酸介质,可取 1 毫升试液直接涂在色层纸上,烤干后,直接剪下,灼烧,冷却,称重,不需色层。

II. 紙上色层法测定铌、钽分量

方法要点

紙上色层分离铌、钽及其伴生元素,是根据铌、钽在适当的展开剂中,在涂有 2/3 硝酸铵的色层纸上的 R_f 值不同,钽的 R_f 值为 0.9,铌的 R_f 值为 0.6,而其它杂质的 R_f 值接近于零。当

展开剂载着钼、钽在纸上扩散时，钼扩散最快，钽在中间，其它杂质停在原处不动，或仅移动一小段距离，从而使钼、钽与其它杂质分离，然后将丹宁液喷洒在色层纸上，分别剪下钼、钽的色带，灰化，灼烧，称重，即得出钼、钽的分量。

试剂与仪器

(1) 展开剂：甲基异丁基酮：氢氟酸：硝酸=88:8:4 或 91:5:4或90:6:4。

(2) 氢氟酸；硝酸；氨水都是二级品或者三级品。

(3) 丹宁：2 %水溶液，二级品。

(4) 硝酸铵：二级品，5 %水溶液。

(5) 色层箱：用塑料板制成。

(6) 色层盘。

(7) 喷雾器。

(8) 中和器：大的干燥器，将浓氨水放在干燥器的下部，上部充满氨气，使用时将色层纸放在干燥器筛板上，盖好盖即可。

(9) 杭州新华造纸厂出品的中速大张定性滤纸，裁成长22厘米、宽20厘米，浸上5 %硝酸铵溶液。浸有硝酸铵的面积占整个色层纸的2/3，烘干后备用。

(10) 自制1毫升塑料移液管（校正过）。

(11) 切纸刀。

分析步骤

称取矿样0.1克放在铂金坩锅中，加1毫升氢氟酸和1毫升硝酸，摇匀，在砂浴上分解样品，蒸至近干，取下稍冷，再加1毫升氢氟酸和1毫升硝酸，摇匀，在砂浴上进行分解，这样反复进行三次即可，最后一次蒸至近干后，取下稍冷，加1毫升氢氟酸微热，取下，用塑料移液管将分解好的试样涂在色层纸的一端

沒有用硝酸铵浸过的部分，边涂样边烤干，最后用 1 毫升丁酮或 1 毫升蒸馏水洗坩埚，将洗液都涂在色层纸上烤干后，将色层纸卷成圆筒形，上端用大头针别住，然后垂直放入盛有展开剂的色层箱内，盖紧箱盖，色层约 70~90 分钟后，取出烤干，放入中和器中和多余的酸，中和 5~10 分钟后，打开色层纸，用喷雾器向色层纸上喷洒 2% 丹宁溶液，这时纸上呈现出二条桔黄色的钽、铌色带，烤干后，剪下色带，分别放入瓷坩埚中，进行灰化灼烧，冷却，称重。根据 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 的重量求出试样 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 的百分含量。

按下式计算：

$$Ta_2O_5\% = \frac{A-B}{W} \times 100$$

$$Nb_2O_5\% = \frac{A_1-B}{W} \times 100$$

式中 A——五氧化二钽的重量，克；

A_1 ——五氧化二铌的重量，克；

B——空白值，克；

W——称取试样的重量，克。

备注

(1) 参见钽、铌含量备注(1)；(3)；(4)；(5)；(6)。

(2) 涂样时一定要涂在沒有硝酸铵的色层纸上，要和硝酸铵相距 1 厘米。

(3) 展开剂放到色层箱的液层厚度约为 1 厘米。

(4) 展开剂根据地区温度不同所配的比例也不一样，例如华南某地用甲基异丁基酮：氢氟酸：硝酸 = 88:8:4，西北某地用 91:5:4，华北某地用 90:6:4 的比例。

Ⅲ. 鉬的比色測定

方法要点

在酸性草酸铵介质中，鉬与焦性没食子酸形成黄色络合物，可用于比色测定鉬，在此条件下鉬生成无色络合物，不影响鉬的测定，而钛、钨存在均有显著影响，故在比色前用纸上色层法预先分离。

試剂

(1) 焦硫酸钾：二级品。

(2) 草酸铵：二级品，4%水溶液。

(3) 磷酸：二级品，1:3。

(4) 焦性没食子酸：二级品，25%水溶液，新鲜配制。

(5) 鉬标准溶液：取0.1克金属鉬（纯度为99.9%）置于瓷坩埚中，在800℃灼烧成氧化物，加入4克焦硫酸钾，在喷灯上熔融至透明，冷却后以4%草酸铵溶液浸出，移入500毫升容量瓶中，用4%草酸铵溶液稀释至刻度，摇匀，此溶液1毫升相当于0.2毫克鉬。使用时配成1毫升相当于0.2毫克的五氧化二鉬。

分析步骤

将上述测定鉬、鉬含量或鉬、鉬分量得到的鉬、鉬氧化物（见§1—1，I，II）用2~3克焦硫酸钾熔融至透明，冷却用4%草酸铵溶液浸出，加热使熔块全部溶解，冷却后移入50毫升容量瓶中，以4%草酸铵溶液稀释至刻度，摇匀。吸取部分试液（取的量视鉬的含量而定），放入25毫升比色管中，加入2.5毫升（1:3）磷酸，再加入5毫升25%焦性没食子酸溶液，以4%草酸铵溶液稀释至刻度，摇匀，与标准色阶比较。

标准色阶的配制：取一系列25毫升比色管，分别加入含0.00，0.02，0.04，0.08，0.12，……0.4 毫克五氧化二钽的标准溶液，按上述步骤显色。

备注

(1) 用焦硫酸钾熔融时，要不断摇动，火焰温度要逐渐升高，避免飞溅。

(2) 焦性没食子酸需新配制，否则易氧化使颜色加深，影响比色测定。

IV. 钽的比色测定

方法要点

在碱性草酸铵介质中，钽与焦性没食子酸形成黄色络合物，可用比色测定钽，在此条件下，钽生成无色络合物，不影响钽的测定，钛钨对测定有影响，用纸色层法预先分离钛、钨等杂质。

试剂

(1) 焦硫酸钾：二级品。

(2) 草酸铵：二级品，4%水溶液。

(3) 无水亚硫酸钠—焦性没食子酸混合液：将10克无水亚硫酸钠及4克焦性没食子酸溶于100毫升水中。

(4) 钽标准溶液：称取0.1435克纯五氧化二钽置于瓷坩埚中，用5克焦硫酸钾熔融，将熔块用500毫升1.0M酒石酸溶液浸出，在不断搅拌下煮沸，熔块全部溶解后，移入1升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，每毫升相当于0.1毫克钽。使用时配成1毫升相当于0.2毫克五氧化二钽。

分析步骤

从上述比色测定钽时制备好的试样溶液中，吸取整分部分溶液（所取量视钽含量而定）置于25毫升比色管中，加入7.5毫升无水亚硫酸钠—焦性没食子酸混合液，用4%草酸铵溶液稀释至刻度，摇匀，与标准色阶比较。

标准色阶的配制：取一系列25毫升比色管，加入0.00，0.02，0.04，0.08，……0.3毫克五氧化二钽的标准溶液，按上述步骤显色。

V. 丹宁水解法测定钽、钼含量

方法要点

本方法系采用碱分解矿石以除去其中的钨、锡、锆、铝等大部分杂质，然后在一定酸度下，利用丹宁水解法使钽、钼沉淀而与钛、铁、锆、稀土元素分离，重复两次，可得到纯的钽钼氧化物。

试剂

- (1) 过氧化钠：二级品。
- (2) 饱和氯化钠溶液：30%溶液。
- (3) 氯化钠洗液：氢氧化钠碱化过的5%的氯化钠溶液。
- (4) 盐酸：二级品。
- (5) 丹宁：二级品。
- (6) 抗坏血酸：二级品。
- (7) 乙二胺四乙酸二钠：二级品。
- (8) 焦硫酸钾：二级品。
- (9) 硫酸：二级品。
- (10) 氢氟酸：二级品，40%溶液。

(11) 滤纸浆。

(12) 丹宁洗液：5%盐酸—0.5%丹宁。

分析步骤

称取矿样0.2克于30毫升的铁坩埚中，加入6克过氧化钠，用玻璃棒混匀，熔融后，浸出于预先准备好的100毫升半饱和氯化钠溶液中，洗净坩埚，加入少许固体过氧化钠，于电炉上加热煮沸，取下冷却，用中等密度滤纸过滤，用氯化钠洗液洗涤8~10次，把沉淀连同滤纸放入原烧杯中，加入盐酸使其全部溶解，再过量8毫升，在电炉上加热使烧杯底部铁屑全部溶解为止。取下，加0.2克抗坏血酸及1克乙二胺四乙酸二钠及水100毫升，煮沸，取下，加入丹宁1.5克，再煮沸，取下冷却2至4小时，过滤，用丹宁洗液洗涤8次以上，将沉淀连同滤纸放入铂金坩埚中，灰化至白，用10几滴水湿润沉淀，加硫酸8~10滴，加氢氟酸3~5毫升，在砂浴上加热至硫酸烟冒完。加4~6克焦硫酸钾熔融至红色透明为止，冷却，将熔块倒入烧杯中，洗净坩埚，于烧杯中加入8毫升盐酸，在电炉上加热煮沸，使熔块溶解，再加入90毫升水煮沸，取下，加入丹宁1.0~1.5克，煮沸，冷却一小时，过滤，用丹宁洗液洗涤10次以上，将沉淀连同滤纸放入已恒重的铂坩埚中灰化后，放入900℃马弗炉中灼烧30~40分钟，取出冷却15~20分钟，称重。

备注

(1) 在熔融矿样时要不断的摇动，熔至红色透明3~5分钟，使底部不再有颗粒为止。

(2) 碱熔块浸出后煮沸，因沉淀很多，极易跳动，须不断搅拌。

(3) 过滤时因碱性太强，须在滤纸下再添一层滤纸角。

(4) 灰化时因沉淀较多，不易灰化完全，注意不要损坏

坩埚。

(5) 在得到的铌钽氧化物中, 有时其中仍含有微量的钛, 故须用焦硫酸钾熔融以 4% 草酸铵浸出, 进行钛的比色, 然后从总量中减去。

(6) 灰化时须注意流通空气, 并灰化至白, 才能放入高温炉中。

(7) 钠盐和矿样一样处理。

(8) 用此方法所测得的值比纸色层法测得的结果偏低。

§ 1—2 硅 的 测 定

方法要点

本方法是用快速重量法测定铌、钽矿石中的硅。在酒石酸溶液中, 使硅成硅酸沉淀而与铌钽分离, 灼烧沉淀至恒重, 再以氢氟酸处理, 将硅以氟硅酸形式挥发除去, 继续灼烧至恒重, 从二次重量之差计算二氧化硅的含量。

试剂

(1) 焦硫酸钾: 二级品。

(2) 酒石酸溶液: 二级品, 20% 及 10% 溶液。

(3) 硫酸: 二级品, 1:1, 1:9 及 1:99 溶液。

(4) 氢氟酸: 二级品。

分析步骤

称取 0.5 克试样放在瓷坩埚中, 加入 5 克焦硫酸钾, 熔融至暗红色后, 再熔融 5 分钟。冷却, 以 20 毫升 20% 酒石酸溶液浸出, 置于 250 毫升烧杯中, 温热, 使熔块完全溶解后加 5 毫升硫酸 (1:9), 用水稀释至 50~80 毫升。加少许无灰滤纸浆, 搅拌, 加热, 保温 30 分钟, 用致密滤纸过滤, 以含有 1% 硫酸的 10% 酒石