

现代有色金属分析丛书

现代难熔金属和稀散金属分析

裘立奋 主编



化学工业出版社

TG146.2

672

12

现代有色金属分析丛书

现代难熔金属和稀散金属分析

裘立奋 主编



化学工业出版社

本书是《现代有色金属分析丛书》的一个分册。全书共 12 章, 主要介绍了近 20 年难熔金属和稀散金属分析技术的发展概况、具体的分析方法和操作步骤, 对难熔金属和稀散金属的物理、化学性质及分析化学特点进行了描述; 并简要地介绍了难熔金属及稀散金属的矿物原料、化合物与金属以及合金的分析测试方法。

本书可供从事有色金属分析测试的工作者使用, 也可供相关专业院校师生和科研工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代难熔金属和稀散金属分析/裘立奋主编. —北京:
化学工业出版社, 2006. 8

(现代有色金属分析丛书)

ISBN 978-7-5025-9245-5

I. 现… II. 裘… III. ①难熔金属-金属分析②稀散
金属-金属分析 IV. TG146. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 104137 号

现代有色金属分析丛书

现代难熔金属和稀散金属分析

裘立奋 主编

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 李姿妍

责任校对: 吴 静

封面设计: 九九设计工作室

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 493 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9245-5

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《现代有色金属分析丛书》编委会

主 任 符 斌

委 员 (以姓氏笔画为序)

刘文华 李华昌 张树朝 符 斌 董守安

裘立奋

《现代难熔金属和稀散金属分析》编写人员

主 编 裘立奋

副 主 编 (以姓氏笔画为序)

田孔泉 李 波 郭 鹏 唐维学

编写人员 (以姓氏笔画为序)

田孔泉 庄艾春 孙宝莲 李 波 肖红新

何宗蒲 张卫杰 陈 述 易建波 孟小卫

高红波 郭 鹏 唐维学 禄 妮 裘立奋

赖 心 熊晓燕

《现代有色金属分析丛书》前言

我国是有色金属大国，进入 21 世纪，我国的有色金属工业取得了突飞猛进的发展，2002 年，我国的有色金属产量跃居世界第一位，此后一直保持不变。现代科学技术的进步，国民经济的增长，有色金属产业的发展，各方面对有色金属分析都提出了更高的要求。为了适应这一要求以及广大从业人员的需要，我们受化学工业出版社委托编写了这套《现代有色金属分析丛书》。本丛书的编写以先进性与实用性相结合为指导思想，力求反映我国有色金属领域分析测试技术的特色与技术水平，以及这方面的重大变革。本丛书按分析对象设定为 5 个分册：

- 1 《现代重金属冶金分析》
- 2 《现代轻金属冶金分析》
- 3 《现代贵金属分析》
- 4 《现代难熔金属和稀散金属分析》
- 5 《现代稀土金属工业分析》

丛书中每个分册都各具特色，内容丰富，既有简明的理论阐述，又有实用方法介绍；既有现代仪器分析方法，又有经典化学分析方法。各分册内容以有色金属行业通用的、目前在工业过程中普遍采用的、技术成熟的分析方法为主，同时注意体现新颖性，对于国内外具有推广价值和发展前景的先进技术力求给予充分反映。所介绍的技术、方法不仅结合国家、行业的有关最新标准、规范，而且突出新技术、新方法、新仪器。我们希望，该套丛书的出版能对我国有色金属分析事业的进步与发展有所贡献。

这套丛书内容全面、新颖、实用性强，是分析测试人员实用的技术用书，可供冶金、地质、环保部门和有关科研单位的分析测试工作者使用，也可供有关院校师生参考。

本丛书在编写过程中，得到了北京矿冶研究总院、郑州轻金属研究院、昆明贵金属研究所、株洲硬质合金集团公司、北京有色金属研究总院等单位的领导和分析工作者的积极支持，在此谨致谢忱！

《现代有色金属分析丛书》编委会
2006 年 8 月

前 言

难熔金属和稀散金属在整个有色金属行业中虽然所占份额不大,但近年来的发展却特别引人注目。我国是难熔金属钨、钼的资源大国和生产消费大国,钨、钼制品及其加工产品的进出口贸易十分兴旺,促进了钨、钼分析测试技术的不断改进和提高。钽、铌的加工产品近年发展也比较迅猛,其分析测试技术的发展同样十分快速,许多先进的仪器设备,如 ICP-AES、ICP-MS 等,已作为高纯产品的常规分析手段得到应用。钛、锆、铪的生产和研究同样发展很快。钛合金的应用领域不断扩展,加快了钛分析测试技术水平的不断提高。稀散金属作为一种宝贵的资源,其回收、开发应用技术日臻成熟。稀散金属的分析测试水平与它们的研究开发和应用同步发展。整个难熔金属和稀散金属的总体分析测试水平达到了一个新的高度。

难熔金属和稀散金属的分析测试方法和技术有许多独到之处,它们既涵盖了分析化学中常见的化学分析方法与仪器分析方法,又有一些针对性很强的实用分析方法和技术。因而难熔金属和稀散金属的分析测试方法和技术具有专业性强、难度较大的特点。为了总结现代难熔金属和稀散金属分析测试技术的成果,我们结合多年的工作经验,查阅了近年来的不少国内外文献资料,编写了此书。

本书共 12 章,第 1 章为概论,其余各章则按元素分别编写。难熔金属分概述、矿物原料分析、化合物与金属分析、合金分析、气体元素分析(本书提到的气体元素除氧、氢、氮外还包括碳、硫)五个部分编写;稀散金属则按概述、矿物原料分析、化合物与金属分析、合金及其他金属中该稀散金属元素的分析四个部分编写。每个章节的内容与重点稍有不同,但自成体系。书中提到的分析方法和技术实用、新颖、可操作性强,可供从事难熔金属和稀散金属分析的同行们借鉴和参考。

本书编写人员的具体分工为:裘立奋编写第 1 章;李波、孙宝莲、高红波、禄妮编写第 2、3 章;田孔泉、张卫杰编写第 4 章;易建波、孟小卫、郭鹏编写第 5 章;熊晓燕、肖红新、赖心、庄艾春、唐维学编写第 6 章至第 12 章。全书由裘立奋统一定稿。

本书在编写过程中得到了株洲硬质合金集团公司、西北有色金属研究院、西北稀有金属材料研究院、广州有色金属研究院、株洲冶炼集团公司、长沙矿冶研究院领导和同行的支持,在此深表谢意!

由于编者学识和水平有限,文中不当之处在所难免,恳请读者予以指正,不胜感谢!

编 者

2006 年 11 月

目 录

第 1 章 难熔金属和稀有金属概论	1
1.1 难熔金属	1
1.1.1 难熔金属分析研究的对象和要求	1
1.1.2 难熔金属的金属间化合物和金属间隙化合物	2
1.1.3 难熔金属分析在材料研究中的地位与作用	3
1.2 稀有金属	4
1.2.1 稀有金属分析研究的对象和要求	4
1.2.2 稀有金属资源的综合分析利用	5
1.2.3 稀有金属分析与相关产业发展的关系	5
参考文献	6
第 2 章 钛	8
2.1 概述	8
2.1.1 钛的物理、化学性质	8
2.1.2 钛及其化合物的分析化学特点	9
2.2 矿物原料分析	9
2.2.1 引言	9
2.2.2 钛的分离与测定	10
2.2.3 其他元素的测定	13
2.3 化合物与金属分析	16
2.3.1 引言	16
2.3.2 分光光度法测定钛酸钡烧结物中的游离氧化钡	17
2.3.3 分光光度法测定碳化钛中的微量硅	18
2.3.4 萃取分离富集-原子吸收光谱法测定钛氧化物中的微量铜	18
2.3.5 ICP-AES 法测定掺铌 (Nb:SrTiO ₃) 晶体及功能陶瓷材料中的铌含量	19
2.3.6 悬浮液进样/雾化电热蒸发 (ETV)/ICP-AES 直接测定二氧化钛粉末中的 痕量钇	19
2.3.7 ICP-AES 测定 TiSi ₂ 中的钙、锶、钨、钼等 11 种杂质元素	19
2.3.8 ICP-MS 法测定钛氧化物 (钛白粉) 中的砷、铌、锑、铅	20
2.3.9 离子选择电极法测定钛粉中的微量氯	20
2.3.10 原子吸收光谱法测定钛粉中的微量钙	21
2.3.11 ICP-AES 法测定高纯钛中的锰、镍、铋	21
2.4 合金分析	21
2.4.1 引言	21
2.4.2 5-Br-PADAP 分光光度法测定钛合金中的铌	22
2.4.3 DBS-偶氮胂分光光度法测定钛合金中的微量钼	23
2.4.4 铈试剂分光光度法测定钛铝合金中的微量铋	23

2.4.5	交流示波极谱法测定钛锰合金中的钛、锰	23
2.4.6	原子吸收光谱法测定钛合金中的硅	24
2.4.7	原子吸收光谱法连续测定 7715D 高温钛合金中的铌、钼	24
2.4.8	X 射线荧光光谱法测定钛合金中的铝、钼、铌、锆、钨、钒、镍、钼、锰	24
2.4.9	ICP-AES 法测定钛基复合材料中的铝、钼、硼	25
2.4.10	ICP-AES 法测定钛合金中的铝、钼、铁、铬、钒、锡、硅、锆	26
2.4.11	ICP-AES 法测定钛基复合材料中的主成分元素锡、锆、铌、钼、钽、铁	26
2.4.12	ICP-AES 法测定钛合金中的微量钇	26
2.4.13	ICP-AES 法直接测定 70 钛铁中的钒、锡	27
2.4.14	电感耦合高频等离子体光谱法测定钛铝合金中的杂质元素	27
2.5	气体元素分析	28
2.5.1	氢的测定	28
2.5.2	氧、氮的测定	29
2.5.3	碳、硫的测定	31
	参考文献	32
第 3 章	锆和铅	38
3.1	概述	38
3.1.1	锆和铅的物理、化学性质	38
3.1.2	锆、铅及其化合物的分析化学特点	39
3.2	矿物原料分析	41
3.2.1	矿物原料的分解和锆（铅）分离	41
3.2.2	锆、铅的测定	43
3.2.3	其他元素的测定	50
3.3	化合物与金属分析	57
3.3.1	引言	57
3.3.2	锆、铅及其化合物样品的分解	59
3.3.3	锆、铅及其化合物分析	59
3.4	合金分析	73
3.4.1	合金分类	73
3.4.2	合金试样的分解	73
3.4.3	锆、铅合金分析	73
3.5	气体元素分析	80
3.5.1	惰性气氛加热热导法测定氢	81
3.5.2	脉冲红外吸收法测定氧	81
3.5.3	氮的测定	82
3.5.4	燃烧-红外吸收法（积分法）测定碳	83
	参考文献	83
第 4 章	铌和钽	88
4.1	概述	88
4.1.1	铌和钽的物理、化学性质	88
4.1.2	铌、钽及其化合物的分析化学特点	89

4.1.3	铌、钽分析研究的对象和要求	91
4.1.4	试样的分解方法	91
4.2	矿物原料分析	92
4.2.1	引言	92
4.2.2	5-Br-PADAP 分光光度法测定原矿中的微量钽和铌	92
4.2.3	选矿过程中间物料中钽、铌的分析	93
4.2.4	钽铌矿物中钽、铌分量的测定	94
4.2.5	硫氰酸盐分光光度法测定矿物中的钨	94
4.2.6	钽铌矿物中磷的测定	95
4.2.7	ICP-AES 法测定钽铌矿物中的钽、铌及某些杂质元素	95
4.2.8	流动注射-氢化物发生原子吸收光谱法测定钽铌矿石中的砷、锑	96
4.2.9	X 射线荧光光谱法测定钽铌矿物中的铌、钽、钛、锆、钨、钼	97
4.2.10	X 射线荧光光谱法分析钽铌精矿中的杂质元素	97
4.2.11	矿石中钽、铌、锆、钨等元素的 ICP-MS 测定	98
4.2.12	钽铌湿法冶炼过程的样品分析	99
4.3	化合物与金属分析	101
4.3.1	引言	101
4.3.2	铌中钽的测定	105
4.3.3	钽中铌的测定	107
4.3.4	分光光度法测定铌、钽中的铁量	109
4.3.5	萃取分离硅钼蓝分光光度法测定铌中的硅	109
4.3.6	离子交换分离硅钼蓝分光光度法测定钽中的硅	110
4.3.7	分光光度法测定钽、铌中的钨和钼	111
4.3.8	金属钽中微量磷的测定	112
4.3.9	铌中磷的测定	113
4.3.10	萃取光度法测定铌中的微量钛	113
4.3.11	阳离子交换分离-原子吸收光谱法测定钽、铌中的钾和钠	114
4.3.12	萃取分离-原子吸收光谱法测定钽中的钾、钠	114
4.3.13	阴离子交换分离-原子吸收光谱法测定钽中的铁、镍、铬、铜和锰量	115
4.3.14	分离基体 ICP-AES 测定高纯钽及其氧化物中的杂质元素	116
4.3.15	ICP-AES 测定高纯氧化钽中的 13 种杂质元素	116
4.3.16	离子交换分离 ICP-AES 测定钽中的银、铋、镉、镓和铟	116
4.3.17	高分辨率 ICP-AES 测定铌中的杂质元素	117
4.3.18	阴离子交换 ICP-AES 测定钽中的铝、钙、铬、铜、铁、镁、锰、钼、铌、 镍、钛、钨	118
4.3.19	ICP-AES 法测定高纯氧化铌中的杂质元素	119
4.3.20	吸附分离 ICP-AES 测定钽铌及其化合物中的痕量元素	119
4.3.21	直流电弧载体分馏光谱法测定铌中的杂质元素	121
4.3.22	光电直读光谱法分析高纯钽及氧化钽中的杂质元素	121
4.3.23	离子交换分离 ICP-AES 测定高纯氧化铌中的杂质元素	122
4.3.24	ICP-AES 测定 LiNbO_3 晶体中的杂质元素	123

4.3.25	ICP-AES 测定 LiTaO_3 晶体中的杂质元素	124
4.3.26	ICP-MS 测定高纯钽铌及其化合物中的痕量杂质元素	124
4.3.27	ICP-MS 测定铌酸锂中的微量杂质元素	125
4.3.28	在线阳离子交换 ICP-MS 测定高纯钽中的超微量元素	125
4.3.29	在线阴离子交换 ICP-MS 测定高纯钽中的超痕量杂质元素	127
4.3.30	氟钽酸钾的分析	128
4.4	合金分析	130
4.4.1	纸色谱分离重量法测定铌铁中的铌、钽量	130
4.4.2	硅钼蓝分光光度法测定铌铁中的硅	131
4.4.3	分光光度法测定铌钽钨 (NTW) 合金中的钛	131
4.4.4	微波消解 ICP-AES 法测定铌铁中的钽、钛、硅、铝和磷	132
4.4.5	X 射线荧光光谱法测定铌铜合金中的铌和铜 (二元比例外标法)	132
4.4.6	X 射线荧光光谱法测定铌钽钨合金中的钛、锆、钨和钽量	133
4.4.7	X 射线荧光光谱法测定铌钛合金中的铌和钛	134
4.4.8	X 射线荧光光谱分析铌钨合金中的钨、钽、钼、钛、锆	134
4.4.9	分离主体 ICP-AES 法测定锆铈铌合金中的杂质元素	135
4.4.10	ICP-AES 法测定铌钽钨合金中的锆	135
4.4.11	发射光谱法测定铌镍合金中的杂质元素	135
4.5	气体元素分析	136
4.5.1	脉冲加热熔融-红外法测量钽铌中的氧量	139
4.5.2	脉冲加热熔融-热导检测法测定钽铌中的氢量	140
4.5.3	脉冲加热熔融-热导检测法测定钽铌中的氮量	140
4.5.4	蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测定钽中的氮量	141
4.5.5	蒸馏分离-滴定法测定钽中的氮量	142
4.5.6	高频感应加热-红外线吸收法测定钽铌中的碳	142
4.5.7	高频感应加热-红外线吸收法测定碳化钽中的碳和硫	143
4.5.8	高频感应加热-红外线吸收法测定氟钽酸钾中的碳和硫	144
4.5.9	脉冲加热-气相色谱法测定氟钽酸钾中的氧	144
	参考文献	145
第 5 章	钼和钨	148
5.1	概述	148
5.1.1	钼和钨的物理、化学性质	148
5.1.2	钼、钨及其化合物的分析化学特点	149
5.2	矿物原料分析	151
5.2.1	钼矿石及原料分析	151
5.2.2	钨矿石及原料分析	159
5.3	化合物与金属分析	168
5.3.1	钼、钨及其化合物样品的分解	169
5.3.2	钼及其化合物分析	170
5.3.3	钨及其化合物分析	174
5.4	合金分析	180

5.4.1	合金试样的分解	180
5.4.2	钼合金分析	181
5.4.3	钨合金分析	185
5.5	气体元素分析	191
5.5.1	碳的分析	191
5.5.2	硫的分析	194
5.5.3	氧、氮、氢的分析	196
	参考文献	199
第6章	铈	204
6.1	概述	204
6.1.1	铈的物理、化学性质	204
6.1.2	铈及其化合物的物理、化学性质	205
6.1.3	铈及其化合物的分析化学特点	205
6.1.4	铈的分析对象及要求	206
6.2	矿物原料分析	207
6.2.1	铈的分离富集方法	207
6.2.2	含铈物料的分解方法	208
6.2.3	铈的测定方法	208
6.3	化合物与金属分析	211
6.3.1	ICP-AES法测定高纯铈酸铵中的钙、镉、锰、铁、镁、铝、铜、钴、钼、铅、 锡和镍	211
6.3.2	化学光谱法测定纯铈中的杂质元素	211
6.4	合金及其他金属中铈的分析	212
6.4.1	ICP-AES法对 DD2 单晶合金中铈、钆的测定	212
6.4.2	合金中铈的紫外光度法测定	213
6.4.3	钴、镍、铬、铁、钼、钨、铈特种轴尖合金中铈的测定	213
6.4.4	X 荧光比例法测定钨铈合金中的铈和钨	214
6.4.5	铂钨铈合金中铈的分析方法	214
6.4.6	钨铈-10 合金中铁、硅、镁、铝、铜杂质的 ICP-AES 测定	215
6.4.7	ICP-AES 测定三氧化钨中的硼、铈、钼	215
6.4.8	催化剂中铈的测定	215
6.4.9	Re-MDP(HEDP) 中铈的氧化态测定	216
	参考文献	216
第7章	镓	219
7.1	概述	219
7.1.1	镓的物理、化学性质	219
7.1.2	镓及其化合物的物理、化学性质	220
7.1.3	镓及其化合物的分析化学特点	220
7.2	矿物原料分析	221
7.2.1	镓矿石分解方法	221
7.2.2	镓的分离富集方法	221

7.2.3 镓的测定方法	222
7.3 化合物与金属分析	228
7.3.1 引言	228
7.3.2 ICP-AES法测定高纯镓中的痕量杂质	229
7.3.3 ICP-MS法测定高纯镓中的痕量元素	229
7.4 合金及其他金属中镓的测定	230
7.4.1 示波极谱法测定金属铝中的微量镓	230
7.4.2 ICP-AES法测定铝中的镓、铁等8种元素	230
7.4.3 ICP-AES法测定 Au-Ga 合金中的镓及杂质元素	231
参考文献	232
第8章 铟	235
8.1 概述	235
8.1.1 铟的物理、化学性质	235
8.1.2 铟及其化合物的物理、化学性质	235
8.1.3 铟及其化合物的分析化学特点	236
8.2 矿物原料分析	236
8.2.1 铟矿石分解方法	236
8.2.2 铟的分离富集方法	236
8.2.3 铟的测定方法	237
8.3 化合物与金属分析	242
8.3.1 引言	242
8.3.2 ICP-AES法测定三乙基铟中的杂质元素	243
8.3.3 铟基体分离及杂质元素的 ICP-MS 测定	243
8.3.4 发射光谱法测定精铟中的杂质元素	244
8.3.5 火焰原子吸收光谱法直接测定精铟中的铊	244
8.4 合金及其他金属中铟的分析	244
8.4.1 引言	244
8.4.2 核级银-铟-镉合金中银、铟、镉的连续滴定法	245
8.4.3 铟锡合金中铟的测定	245
8.4.4 3,4-二羟基偶氮苯-4'-磺酸钠 (DAS) 分光光度法测定铝粉中的微量铟	245
8.4.5 胡椒基荧光酮光度法测定锡箔中的微量铟	246
8.4.6 石墨炉原子吸收光谱法测定高温合金中的铟	246
参考文献	247
第9章 铊	250
9.1 概述	250
9.1.1 铊的物理、化学性质	250
9.1.2 铊及其化合物的物理、化学性质	251
9.1.3 铊及其化合物的分析化学特点	251
9.1.4 铊分析研究的对象及要求	252
9.2 矿物原料分析	254
9.2.1 铊的分离富集方法	254

9.2.2	含铈物料的分解方法	254
9.2.3	铈的测定方法	254
9.3	化合物与金属分析	257
9.3.1	原子发射光谱法测定金属铈中的银、铜、镉、铟、铝、铁和铅等杂质元素	257
9.3.2	EDTA 滴定法测定铈中的铈量	257
9.4	合金及其他金属中铈的分析	257
9.4.1	金属镉中微量铈和铈的连续测定	257
9.4.2	催化-XRFA 测定高纯碳酸铈中的痕量铈	258
9.4.3	阳极溶出伏安法测定高纯氧化铈中的痕量铈	258
9.4.4	释放螯合滴定法测定铈	259
9.4.5	示波极谱法测定高温合金中的铈	259
9.4.6	石墨炉原子吸收法测定高温合金中的超痕量元素铈	260
	参考文献	260
第 10 章	锆	265
10.1	概述	265
10.1.1	锆的物理、化学性质	265
10.1.2	锆及其化合物的物理、化学性质	266
10.1.3	锆及其化合物的分析化学特点	266
10.1.4	锆分析研究的对象及要求	267
10.2	矿物原料分析	268
10.2.1	锆的分离富集方法	268
10.2.2	含锆物料的分解方法	268
10.2.3	锆的测定方法	269
10.3	化合物与金属分析	272
10.3.1	辉光质谱法测定金属锆中的 23 种痕量杂质元素	272
10.3.2	化学光谱法测定高纯二氧化锆中的铁、镁、铅、镍、铝、钙、铜、铟和锌量	272
10.4	合金及其他金属中锆的分析	273
10.4.1	ICP-AES 法同时测定铝镁锆硅合金中的铝、镁、锆、硅	273
10.4.2	微波溶样 N_2O -AAS 法测定金锆和金锆铈合金中的锆	273
10.4.3	难熔金属镍基钎焊料中锆的测定	274
10.4.4	等离子体发射光谱法测定单晶硅中的微量锆	274
10.4.5	ICP-AES 法测定掺质钒酸钙晶体中的锆	275
	参考文献	275
第 11 章	硒	279
11.1	概述	279
11.1.1	硒及其化合物的物理、化学性质	279
11.1.2	硒及其化合物的分析化学特点	280
11.1.3	硒的测定方法	280
11.2	矿物原料分析	282
11.2.1	硒矿石及原料的分解方法	282
11.2.2	硒的分离富集方法	282

11.2.3 硒的测定方法	283
11.3 化合物、金属与合金分析	285
11.3.1 引言	285
11.3.2 粗硒、硒合金及二氧化硒中硒的测定	286
11.3.3 亚硒酸钠中硒的测定	286
11.3.4 原子吸收光谱法测定硒中的碲、铅、铋、铈、铜、铁、镍和镁	286
11.3.5 硒碲合金中碲的测定	286
11.3.6 粗硒、硒、硒合金及二氧化硒中氯的测定	286
11.3.7 浊度法测定二氧化硒中的硫	287
11.3.8 硒碲合金中碲的测定	287
11.4 其他金属中硒的分析	287
11.4.1 引言	287
11.4.2 邻苯二胺分光光度法直接测定电解金属锰中的微量硒	287
11.4.3 氢化物发生-原子吸收光谱法测定微量硒	288
11.4.4 平台石墨炉原子吸收光谱法测定微量硒	288
11.4.5 氢化物发生-原子荧光法 (HG-AFS)	288
11.4.6 极谱法测定硒	289
11.4.7 ICP-AES 法测定硒	289
11.4.8 氢化物发生电感耦合等离子体质谱法 (HG-ICP-MS 法) 测定纯镍中的硒	290
参考文献	290
第 12 章 碲	294
12.1 概述	294
12.1.1 碲的物理、化学性质	294
12.1.2 碲及其化合物的物理、化学性质	294
12.1.3 碲及其化合物的分析化学特点	295
12.2 矿物原料分析	296
12.2.1 含碲物料的分解方法	296
12.2.2 碲的分离富集方法	296
12.2.3 碲的测定方法	296
12.3 化合物与金属分析	301
12.3.1 引言	301
12.3.2 发射光谱法测定精碲中的杂质元素	302
12.3.3 ICP-AES 法测定碲锭中的 13 种杂质元素	302
12.3.4 示波极谱法测定工业碲中的微量铅	302
12.4 合金及其他金属中碲的分析	303
12.4.1 引言	303
12.4.2 5'-硝基水杨基荧光酮分光光度法测定硒粉中的微量碲	304
12.4.3 火焰原子吸收光谱法测定精碲中的碲	304
12.4.4 石墨炉原子吸收光谱法测定高温钴基合金中的硒、碲、铋	304
12.4.5 氢化物原子荧光光谱法测定高纯铅中的微量碲	305
12.4.6 示波极谱法测定高纯阴极铜中的痕量碲	306
参考文献	306

第 1 章

难熔金属和分散金属概论

1.1 难熔金属

1.1.1 难熔金属分析研究的对象和要求

难熔金属又称稀有高熔点金属、稀有难熔金属。它包括元素周期表中第Ⅳ副族的钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf)，第Ⅴ副族的钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)，第Ⅵ副族的钼 (Mo)、钨 (W) 和第Ⅶ副族的铼 (Re)。钛由于密度小，也有人将它划归为轻金属类。难熔金属的共同特点是熔点高、硬度高、耐腐蚀性强、原子的价态比较复杂。如金属钨的熔点高达 3400℃ 左右，是金属中熔点最高的。难熔金属的耐腐蚀性强，给分析工作带来的难题是如何消解各类难熔金属及其化合物的样品。它们的原子价态多，对难熔金属的分析与分离工作有利有弊，但给难熔金属的分析化学却增添了无穷的魅力。

难熔金属中的铪 (Hf)、钽 (Ta)、钨 (W) 等，在元素周期表第六周期中位于镧系以后，由于镧系收缩，致使它们的原子半径与第五周期相应的同族元素锆 (Zr)、铌 (Nb)、钼 (Mo) 非常接近：

Zr	Nb	Mo
145pm	134pm	129pm
Hf	Ta	W
144pm	134pm	130pm

因此，锆和铪、铌和钽、钼和钨的性质非常相似，在自然界共生在一起，并且难以分离，这给它们的冶金和分析带来了众多难题。

难熔金属的矿产资源大部分是复杂的氧化矿，矿床中经常伴生有一定数量的其他有色金属。如钨矿中伴生钽、铌、钼；钼矿中伴生铼；钽、铌矿中伴生锂、铷、铯、铍和稀土元素等。而在一些有色金属矿和铁矿中，又常常含有难熔金属。如有的锡矿和锑矿伴生钽和铌；有些铁矿含钒、钛或铌，它们也是提取难熔金属的重要来源。因此对难熔金属的矿产资源分析需要特别仔细、认真。

高纯难熔金属分析与现代材料研究的关系十分密切。因为只有对金属进行深度净化提纯才能进一步揭示其原有的本性特征，从而发现其新的功能和开拓新的应用。随着高纯难熔金属应用领域的不断扩展，对难熔金属的纯度要求也越来越高。为满足微电子技术的要求，难熔金属的纯度必须达到 5~6N[●] 的水平。对个别杂质元素的含量，如 K、Na 等碱金属和 U、Th 等放射性元素的含量必须达到纳克级 (10⁻⁹) 水平。这无疑对难熔金属的分析研究提出了更严格的要求。许多现代分析测试技术和分析仪器在高纯难熔金属的分析检测中，发挥了

● N 是英文 nine 的缩写，在冶金分析中常用，如“5N”表示 99.999%， “6N”表示 99.9999%。后同。

相当大的作用,但至今仍然有许多难点,需要分析测试工作者去攻克。诸如难熔金属基体对微量杂质元素测定的干扰及消除方法;难熔金属高纯标准(样品)的制取等。对于纯度达到6N的高纯难熔金属来说,其中痕量杂质元素的分析水平要求达到 10^{-9} 即ng/g级,虽然中子活化法(NAA)、二次离子质谱法(SIMS)、辉光放电质谱法(GDMS)和同位素稀释质谱法(IDMS)都能达到这种分析水平,但也不是所有的分析问题都能一次解决。如有的方法分析误差较大,对分析测试的条件要求比较苛刻,分析测试周期太长等。加上这些分析仪器的价格比较昂贵,普通实验室要装备在资金上有困难。因此高纯难熔金属的分析还有许多工作要深入研究。国外对高纯难熔金属分析采用较多的是ICP-MS和GDMS。

难熔金属都是些重要的合金元素,它们的合金也具有高熔点、耐腐蚀性好的特点,故难熔金属合金是难熔金属应用领域的的一个重要宝库。难熔金属合金按形成的物相可分为金属固溶体、金属间化合物和金属间隙化合物。金属固溶体是金属组分溶于另一金属组分的点阵结构中形成的合金;金属间化合物是由两种或两种以上金属元素按照一定的原子比(化学计量)组成的化合物;金属间隙化合物则是金属与硼、碳、氮、氢等非金属形成的具有金属特性的化合物。对难熔金属合金的成分分析以及化学物相分析也是摆在分析工作者面前的一大课题。

难熔金属分析研究的对象和要求在不断变化,分析工作者要勇于探索,不断创新,采用传统和现代的分析测试方法,对各类难熔金属的样品进行分析,满足不同对象的不同要求。

1.1.2 难熔金属的金属间化合物和金属间隙化合物

难熔金属的金属间化合物和金属间隙化合物是难熔金属合金的重要组成部分。难熔金属的金属间化合物是指某难熔金属与其本身以外的任一种或几种金属所形成的二元或多元金属间化合物。最典型的有:钨金属间化合物,如 WRe_3 、 W_2Re_3 等;钼金属间化合物,如 $MoBe_{12}$ 、 $MoNi_4$ 、 $MoNi_3$ 、 $MoNi_2$ 等;钽金属间化合物,如 $TaAl_3$ 、 $TaBe_{12}$ 、 $TaCr_2$ 、 $TaIr_3$ 、 $TaNi_3$ 、 Ta_9Ru_{11} 等;铌金属间化合物,如 $NbAl_3$ 、 Nb_2Al 、 Nb_3Al 、 $NbBe_{12}$ 、 Nb_2Be_{17} 、 $NbCo_2$ 、 $NbCr_2$ 、 $NbIr_3$ 、 $NbNi_3$ 等;锆金属间化合物,如 $ZrAl_3$ 、 $ZrBe_{13}$ 、 $ZrIr_3$ 、 $ZrPd$ 等;铪铼金属间化合物,如 $HfCo$ 、 $HfCr_2$ 、 $HfIr_3$ 、 HfV_2 等;钛金属间化合物,如 $TiBe_{12}$ 、 $TiCo_3$ 、 $TiCo$ 、 $TiCr_2$ 、 Ti_5Ge_3 、 $TiIr_3$ 、 $Ti_{11}Ir_9$ 、 $TiNi_3$ 、 $TiNi$ 、 $TiRh_3$ 、 Ti_3Sn 等;还有多元难熔金属间化合物,如 $MoTi_2Al$ 、 $MoTaTi_2Al$ 、 $MoNb_5Ti_{10}Al_4$ 、 $MoNb_2Ti_2Al$ 、 $Ta_{45}Ru_{45}Fe_{10}$ 、 $TaFeAl$ 、 $TaNiAl$ 、 $NbNiAl$ 、 $NbTiAl_3$ 、 $TiAlNi_2$ 、 Ti_2NiIr 等。金属间化合物背离传统的化学键概念,按照金属键结合,并且有金属的特性,如金属的光泽、导电性及导热性等,它们形成有序的超点阵结构。

难熔金属的金属间隙化合物是指难熔金属元素与碳、氮、氢、硼等原子半径较小的元素形成的金属化合物。金属间隙化合物除金属键外还有离子键和共价键,具有与其组元完全不同的晶体结构,而且元素间的比例一般能满足简单的化学式,如 A_2B 、 AB 、 AB_2 等。这种化学式表示在间隙化合物的金属晶格中所有空隙都被非金属原子所填满时的比值。但在实际合金中,大多数间隙化合物的成分可变。金属间隙化合物具有明显的金属特性,它不但有金属光泽,而且其导电性、传热性良好,还有超导电性;对酸、碱的作用比较稳定;通常具有极高的硬度、熔点和弹性模量。难熔金属的金属间隙化合物是介于金属与陶瓷之间的一类新材料。最典型的难熔金属碳化物有 TiC 、 ZrC 、 HfC 、 VC 、 NbC 、 TaC 、 Mo_2C 和 WC 等,这些碳化物最明显的特点就是它们都具有极高的硬度、熔点和弹性模量。尤其是硬度,明显

高于构成碳化物金属的硬度，是制取超硬材料的优质原料。难熔金属的间隙相碳化物还可以相互作用，生成无限固溶体或有限固溶体，能进一步改善单一难熔金属碳化物的某些性能。如利用 TiC、WC、TaC、NbC 等采用粉末冶金方法制取的硬质合金，就是一种性能优异的现代工具材料、耐磨材料、耐高温和耐腐蚀材料，广泛应用于国民经济和国防工业的许多部门。

难熔金属的其他金属间隙化合物，如 TiN、TiB₂、ZrN、ZrB₂、NbB、NbB₂、TaN、TaB、TaB₂、MoB、MoB₂、WB、W₂B₅ 等，也都是性能良好的材料，可用于制造各类金属陶瓷合金、耐高温与耐腐蚀的工件和表面涂层材料。

1.1.3 难熔金属分析在材料研究中的地位与作用

难熔金属及其化合物与难熔金属合金作为新兴的现代材料，正在得到不断的开发与应用，其应用领域在不断扩展。目前难熔金属材料发展的特点如下：

(1) 作为功能材料，发展迅速

难熔金属作为功能材料的主要应用领域见表 1-1。

表 1-1 难熔金属作为功能材料的主要应用领域

元素	特种合金	形状记忆合金	储氢合金	电子光学材料	超导材料	原子能材料	精密陶瓷	催化材料
Ti	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Zr/Hf	✓				✓	✓	✓	
V	✓				✓			✓
Nb	✓				✓		✓	
Ta	✓						✓	
Mo	✓						✓	
W	✓			✓				✓

(2) 作为电子信息材料，得到不断开发与应用

难熔金属作为电子信息材料的应用，主要体现为它们在电真空材料、电阻材料、电容器材料、电光调制材料、光电子集成电路和集成光路材料中不可替代的作用。钨、钼、钽是良好的栅极、阳极材料；氮化钽膜和氮化钛膜制备的精密电阻器，具有小型化、高可靠性的特点；TiO₂ 和 BaTiO₃ 可制作陶瓷电容器；钽、铌、钽和钽-铌合金是制备电解电容器的优良材料；利用晶体在外电场作用下折射率的变化而对信息载体——光的振幅、频率、相位等进行调制（改变），实现信息传输的方法称为电光调制。LiNbO₃ 是最先获得工业应用、光学质量优异的电光调制器材料。LiNbO₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅ 等也是目前正处于研究发展阶段的光电子集成电路和集成光路材料。

(3) 作为能源材料，具有一定的发展潜力

难熔金属钽、钒、钼、钨、钽、铌和锆均可用作核反应堆的结构材料。钽系合金是研究得较多并有实用价值的储氢合金。

(4) 作为结构材料，应用领域在不断扩大

难熔金属在化学工业、冶金工业、造纸和纺织工业中的耐腐蚀应用十分普遍。钽是最重要的航空航天材料之一，它在飞机、火箭、导弹和宇宙飞行器上的应用是别的材料无法取代