

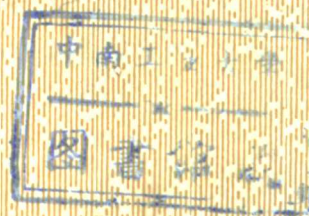
589553

精

高等学校试用教材

铀钍矿石的化学分析

孙嘉彦 殷有林 编
杨振周 审



16

原子能出版社

高等学校试用教材

铀 钍 矿 石 的 化 学 分 析

孙嘉彦 殷有林 编

· 杨振周 审

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本书共分四篇。书中对本书重点即铀和钍的化学分离、分析方法作了比较系统的阐述；对造岩元素和造矿元素的化学分离、分析方法作了比较广泛的叙述；结合铀、钍矿石的化学分析实际，对矿样的制备与分解和分析误差与数据处理进行介绍。

本书可作为高等院校放射性岩矿分析专业的试用教材，也可供其他有关专业师生和从事岩矿分析工作的科技人员参考。

高等学校试用教材
铀钍矿石的化学分析
孙嘉彦 殷有林 编
杨振周 审

原子能出版社出版
(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16·印张18.25·字数436千字
1986年4月北京第一版·1986年4月北京第一次印刷
印数 1—1300·统一书号：15175·622
定价：3.05元

前 言

本书根据一九七八年青岛会议制定的高等院校原子能类教材出版规划，为放射性岩矿分析专业而编写的试用教材。

全书共分四篇：矿石分析试样的制备与分解、铀和钍的分析、造岩元素和造矿元素的分析、分析误差与数据处理。书中对铀、钍的分析作了重点论述，对其他常见元素的分析也作了叙述并收入了一些经典方法，内容以实用为主，其目的是让学生将来尽快地适应实际工作的需要。为了便于理论联系实际，更好地掌握和发展这些方法，本书对分离原理、分析方法原理以及矿样的加工与分解等，也作了概括的介绍。书中打上*号的部分，作为课外阅读材料。

本书第一、二、四篇由孙嘉彦编写，第三篇由殷有林编写。

吴铁民同志对本书全部书稿作了修改并补充了一些较新的资料，为书稿质量提高和满足教学要求做了大量工作。杨振周同志认真审校了本书全部书稿。在初稿编写过程中，毛家骏、周祖铭同志对第二篇，邓勃同志对第四篇提出了宝贵的修改意见。在此我们一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中肯定会有不妥之处，敬希广大读者提出宝贵意见。

编 者

1984年2月

目 录

第一篇 矿样的制备与分解	1
第一章 矿样的制备	2
第一节 矿样制备的目的	2
第二节 矿样制备的主要设备与程序	2
一、矿样制备的主要设备	2
(一) 碎样设备	2
(二) 筛分设备	2
(三) 混样设备	3
(四) 缩分设备	3
二、矿样制备的程序	3
(一) 准备工作	3
(二) 矿样制备的程序	3
第三节 防止矿样污染与组分损失	6
一、矿样污染的主要原因与防止	6
二、组分损失的主要原因与防止	6
第二章 矿样的分解	7
第一节 分解矿样的容器及其性质	7
一、非金属容器及其性质	7
(一) 玻璃烧杯与锥形瓶	7
(二) 石英烧杯与坩埚	7
(三) 瓷坩埚	7
(四) 高铝或刚玉坩埚	8
(五) 聚四氟乙烯烧杯和坩埚	8
(六) 聚碳酸酯或聚砜矿样分解器	8
(七) 聚乙烯杯	8
(八) 热解石墨坩埚	8
二、金属容器及其性质	8
(一) 铂坩埚	8
(二) 金坩埚	9
(三) 银坩埚	9
(四) 镍坩埚	9
(五) 铁坩埚	9
第二节 酸性溶(熔)剂分解法	9

一、酸溶分解法	9
(一) 各种酸的一般性质和分解矿样时的共同效能	10
(二) 酸溶分解法	11
二、酸性熔剂熔融分解法	13
(一) 常用的酸性熔剂及其分解矿样时的共同效能	13
(二) 酸性熔剂熔融分解法	13
三、增压分解法	14
第三节 碱性熔剂分解法	15
一、苛性碱熔融分解法	15
二、过氧化钠熔融或烧结分解法	16
三、碱性盐熔融或烧结分解法	16
(一) 钠、钾碳酸盐熔融分解	16
(二) 锂硼酸盐熔融分解	17
(三) 碳酸钠烧结分解	17
* 第四节 其它分解法	17
第二篇 铀和钍的分析	19
第一章 铀的分析	20
第一节 铀在自然界的存在	20
第二节 铀的主要化合物及其化学性质	21
一、铀的价态及氧化-还原电位	21
二、铀的氧化物和氢氧化物	22
(一) 铀的氧化物	22
(二) 铀的氢氧化物	23
三、铀(IV)盐、铀酰盐和铀酸盐	24
(一) 铀(IV)盐	24
(二) 铀酰盐	24
(三) 铀酸盐	25
四、铀的络合物和螯合物	25
(一) 无机络合物	25
(二) 有机络合物和螯合物	25
第三节 铀的分离方法	27
一、沉淀分离	27
(一) 用无机沉淀剂分离	27
(二) 用有机沉淀剂分离	28
二、溶剂萃取分离	29
(一) 中性络合萃取	29
(二) 螯合萃取和阳离子交换萃取	34

(三) 离子缔合萃取和阴离子交换萃取	36
(四) 协同萃取	38
三、离子交换分离	39
(一) 阳离子交换分离和螯合交换分离	39
(二) 阴离子交换分离	41
四、柱萃取层析分离	44
* 五、纸上层析分离	45
* 六、吸附分离	45
第四节 铀的分析方法	46
* 一、重量分析	46
(一) 重铀酸铵沉淀法	47
(二) 铀(VI)-8-羟基喹啉沉淀法	47
二、滴定分析	48
(一) 钒酸铵滴定法	48
* (二) 重铬酸钾滴定法	52
三、分光光度分析	53
(一) 铀-变色酸双偶氮试剂显色体系	53
(二) 铀-杂环偶氮试剂显色体系	64
* (三) 铀-三苯基甲烷类染料-第二配位体显色体系	72
四、荧光分析	76
(一) 珠球荧光法	77
(二) 液体激光荧光法	78
五、电化学分析	79
(一) 用钒酸铵或重铬酸钾的电位滴定法	79
(二) 恒电流库仑滴定法	79
(三) 用噻吩甲酰三氟丙酮或铜铁试剂的催化极谱法	80
第二章 钍的分析	83
第一节 钍在自然界的存在	83
第二节 钍的主要化合物及其化学性质	84
一、钍的氧化物和氢氧化物	84
(一) 二氧化钍	84
(二) 过氧化钍	84
(三) 氢氧化钍	85
二、钍盐	85
(一) 卤化钍	85
(二) 含氧酸盐	86
(三) 有机酸盐	86
三、钍的络合物和螯合物	87

IV

(一) 无机络合物	87
(二) 有机络合物和螯合物	87
第三节 钼的分离方法	88
一、沉淀分离	88
(一) 用无机沉淀剂分离	88
(二) 用有机沉淀剂分离	89
二、溶剂萃取分离	90
(一) 中性络合萃取	90
(二) 螯合萃取和阳离子交换萃取	92
(三) 离子缔合萃取和阴离子交换萃取	95
(四) 协同萃取	97
三、离子交换分离	97
(一) 阳离子交换分离	97
(二) 阴离子交换分离	98
四、萃取层析分离	99
(一) N_{203} - DA_{201} 萃取层析分离	99
(二) 萃淋树脂CL-TBP萃取层析分离	99
* 五、纸上层析分离	100
第四节 钼的分析方法	101
* 一、重量分析	101
(一) 草酸-有机酸沉淀法	101
(二) 氢氟酸-有机碱沉淀法	102
* 二、滴定分析	102
(一) 碘酸盐沉淀-硫代硫酸钠滴定法	102
(二) 用氨基多羧酸的螯合滴定法	103
三、分光光度分析	104
(一) 钼-变色酸双偶氮试剂显色体系	104
* (二) 钼-三苯基甲烷类染料显色体系	108
四、电化学分析	110
(一) 安培滴定法	110
(二) 用铜铁试剂的催化极谱法	111

第三篇 造岩元素和造矿元素的分析 113

第一章 造岩元素分析 114

第一节 全分析和系统分析 114

一、岩石中的主量组分 114

二、经典分析系统 114

三、快速分析系统 115

(一) 碱熔快速分析系统	116
(二) 酸溶快速分析系统	116
(三) 含锂硼酸盐熔融的快速分析系统	116
第二节 硅	116
一、硅在自然界的存在	116
二、硅的主要化合物及其化学性质	117
三、硅的分析	118
(一) 重量分析	118
(二) 滴定分析	120
(三) 光度分析	122
* (四) 原子吸收光谱分析	123
第三节 铁	123
一、铁在自然界的存在	123
二、铁的主要化合物及其化学性质	124
三、铁的分析	125
(一) 全铁(三氧化二铁)的测定	125
(二) 氧化亚铁的测定	128
* (三) 硫化铁矿物中铁的测定	129
第四节 铝	130
一、铝在自然界的存在	130
二、铝的主要化合物及其化学性质	130
三、铝的分析	131
(一) 滴定分析	131
(二) 光度分析	133
* (三) 原子吸收光谱分析	134
第五节 钛	134
一、钛在自然界的存在	134
二、钛的主要化合物及其化学性质	135
三、钛的分析	135
第六节 锰	138
一、锰在自然界的存在	138
二、锰的主要化合物及其化学性质	138
三、锰的分析	139
第七节 钙	140
一、钙在自然界的存在	140
二、钙的主要化合物及其化学性质	141
三、钙的分析	141
第八节 镁	144

一、镁在自然界的存在	144
二、镁的主要化合物及其化学性质	145
三、镁的分析	145
第九节 钾和钠	148
一、钾和钠在自然界的存在	148
二、钾和钠的主要化合物及其化学性质	148
三、钾和钠的分析	149
第十节 磷	151
一、磷在自然界的存在	151
二、磷的主要化合物及其化学性质	152
三、磷的分析	153
第十一节 碳、灼烧减量和水分	155
一、碳在自然界的存在	155
二、碳及其氧化物的主要化学性质	155
三、二氧化碳和有机碳的分析	156
(一) 燃烧-重量法测定总碳量	156
(二) 酸分解-非水滴定法连续测定二氧化碳和有机碳	157
四、灼烧减量的分析	159
五、吸附水和化合水的分析	159
(一) 吸附水的分析	159
(二) 化合水的分析	160
第十二节 硫	162
一、硫在自然界的存在	162
二、硫的主要化合物及其化学性质	162
三、硫的分析	163
* 第十三节 氟和氯	166
一、氟和氯在自然界的存在	166
二、氟和氯的主要化合物及其化学性质	166
三、氟和氯的分析	168
(一) 氟的分析	168
(二) 氯的分析	171
* 第十四节 钡和锶	173
一、钡和锶在自然界的存在	173
二、钡和锶的主要化合物及其化学性质	173
三、钡和锶的分析	174
第二章 有色金属元素分析	176
第一节 铜	176

一、铜在自然界的存在	176
二、铜的主要化合物及其化学性质	176
三、铜的分析	178
第二节 锌	180
一、锌在自然界的存在	180
二、锌的主要化合物及其化学性质	180
三、锌的分析	181
第三节 镉	183
一、镉在自然界的存在	183
二、镉的主要化合物及其化学性质	183
三、镉的分析	185
第四节 锡	187
一、锡在自然界的存在	187
二、锡的主要化合物及其化学性质	187
三、锡的分析	188
第五节 铅	191
一、铅在自然界的存在	191
二、铅的主要化合物及其化学性质	191
三、铅的分析	193
* 第六节 砷	195
一、砷在自然界的存在	195
二、砷的主要化合物及其化学性质	195
三、砷的分析	196
第七节 钒	197
一、钒在自然界的存在	197
二、钒的主要化合物及其化学性质	198
三、钒的分析	199
第八节 钼	202
一、钼在自然界的存在	202
二、钼的主要化合物及其化学性质	202
三、钼的分析	203
* 第九节 钨	205
一、钨在自然界的存在	205
二、钨的主要化合物及其化学性质	205
三、钨的分析	206
第十节 钴	208
一、钴在自然界的存在	208
二、钴的主要化合物及其化学性质	209

三、钴的分析	210
第十一节 镍	213
一、镍在自然界的存在	213
二、镍的主要化合物及其化学性质	213
三、镍的分析	214
第三章 稀有金属元素分析	218
* 第一节 铍	218
一、铍在自然界的存在	218
二、铍的主要化合物及其化学性质	218
三、铍的分析	219
* 第二节 镓	221
一、镓在自然界的存在	221
二、镓的主要化合物及其化学性质	221
三、镓的分析	222
第三节 稀土元素	225
一、稀土元素的定义与分组	225
二、稀土元素在自然界的存在	225
三、稀土元素及其主要化合物的化学性质	226
(一) 稀土元素的一般性质	226
(二) 稀土元素的无机盐	228
(三) 稀土元素的络合物与螯合物	228
四、稀土元素的分离	229
(一) 稀土元素与其它元素的分离	229
(二) 稀土元素的分组分离和稀土元素间的相互分离	233
(三) 钪与镧系、钇等元素的分离	235
五、稀土元素的分析	235
(一) 稀土总量的分析	236
(二) 轻、重稀土分量的分析	238
(三) 铈的分析	240
(四) 钪的分析	240
* 第四节 锆	242
一、锆在自然界的存在	242
二、锆的主要化合物及其化学性质	242
三、锆的分析	242
第五节 锆和铪	244
一、锆和铪在自然界的存在	244
二、锆和铪的主要化合物及其化学性质	244

三、锆和铪的分离	245
(一) 锆、铪与其它元素的分离	245
(二) 锆与铪的分离	247
四、锆和铪的分析	248
(一) 锆-铪含量的分析	248
(二) 锆和铪的分别分析	250
第六节 铌和钽	251
一、铌和钽在自然界的存在	251
二、铌和钽的主要化合物及其化学性质	251
三、铌和钽的分析	252
(一) 铌、钽含量的分析	252
(二) 铌的分析	253
(三) 钽的分析	256
第四篇 分析误差与数据处理	258
第一章 误差、准确度和精密度	259
第一节 误差	259
一、误差的定义	259
二、误差的分类	259
(一) 系统误差	259
(二) 过失误差	259
(三) 偶然误差	259
第二节 准确度和精密度	260
一、准确度	260
(一) 定义	260
(二) 绝对误差和相对误差	260
二、精密度	261
(一) 定义	261
(二) 精密度的表示方法	261
第二章 误差的分布规律与数据的统计处理	263
第一节 误差的正态分布	263
第二节 偏差的 t 分布与数据的置信范围	264
一、偏差的 t 分布	264
二、数据的置信范围和置信度	265
第三节 平均值的比较	266

一、方差	266
二、 t 检验法	267
(一) 平均值与标准值的比较	267
(二) 两组平均值之间的比较	267
三、 F 检验法	268
第四节 可疑值的取舍	269
一、三倍标准偏差法	270
二、 Q 测验法	270
三、肖文特取舍法	270
四、格拉布斯取舍法	271
(一) 格拉布斯单值取舍法	271
(二) 格拉布斯双值取舍法	272
第三章 分析质量控制与质量检查	274
第一节 分析质量控制	274
一、空白值校正	274
二、结果的补正	274
三、非对应效应的校正	275
四、仪器校正	275
五、用标准样品监测	275
六、改进或建立分析方法	275
第二节 分析质量检查	275
一、分析结果的质量检查	275
(一) 允许误差范围	275
(二) 检查方式之一——内部检查	276
(三) 检查方式之二——外部检查	276
(四) 偏差的计算	276
二、分析方法的质量检查	277

第 一 篇

矿样的制备与分解

第一章 矿样的制备

本章讨论矿样（矿石分析试样，下同）制备的目的、设备与程序以及防止矿样污染与组分损失的问题。

第一节 矿样制备的目的

在地质普查、勘探和研究中，地质工作者根据取样规范采集各种样品，如刻槽样、岩芯样、化探样、拣块样等送检。这些样品均为块状或粗粒状的岩石和矿石，它们是不同的矿物的集合体，即使肉眼观察为均一的样品也是多相聚集态。在分析测试过程中，除火试金法称样量以公斤计， β 、 γ 法测定铀的称样量为数十克外，在大多数项目的分析中，称样量均以克乃至毫克计。矿样制备的目的是使所称取样品中的各组分能代表原地段、原点所存在的岩石、矿石所含的组分。这除了要求采集的样品有代表性和不受污染外，还必须在室内对所采集的样品（即原样）进行一系列的加工，直至最后制得既可代表原样，重量又比原样小得多的、符合有关分析技术要求的矿样。

矿样应有的粒度和重量，因分析项目、分析方法不同而异。通常， β 、 γ 法测定铀的矿样，为 80—100 目（关于目的概念下节叙述）正、副样品各 500 克；一般化学分析的矿样（不包括测定金和铂族元素所需的矿样），为 160 目正、副样品各 20—50 克（取决于分析项目的多少）；对于难溶（熔）矿样，粒度须小至 200 目；对于原样量甚少的样品，如单矿物样品，则最终矿样重量不能苛求达到一定的重量。

第二节 矿样制备的主要设备与程序

一、矿样制备的主要设备

（一）碎样设备

颚式破碎机，用于粗碎矿样至颗粒直径 $d < 5$ 毫米。对辊机，用于中碎矿样至 $d < 1$ 毫米。圆盘粉碎机，用于细碎矿样至 $d < 0.18$ 毫米。棒磨机、球磨机或密封式化验碎样机，用于粉碎矿样至 d 为 0.066—0.088 毫米。玛瑙研钵，用于研碎量小至不能机械加工或要求避免铁金属等污染的矿样。

（二）筛分设备

套筛是成套的孔径不同的金属网筛。我国采用十级套筛，目级为 20—200 目。目，是筛

子孔径大小的量度。目数是指每吋（2.54厘米）长度内金属网线的数目。由于各国所用的金属网线的截面积不尽一致，故不同标准的套筛，在同一目值时，筛孔孔径大小有所不同。表1·1列出了我国沈阳套筛与泰勒标准套筛的目与孔径的关系。

表1·1 沈阳套筛与泰勒标准套筛目-孔径对照

沈 阳 套 筛		泰 勒 标 准 筛		沈 阳 套 筛		泰 勒 标 准 筛	
目	筛孔大小 (毫米)	目	筛孔大小 (毫米)	目	筛孔大小 (毫米)	目	筛孔大小 (毫米)
20	0.920	20	0.833	100	0.152	100	0.147
		35	0.417	120	0.121	115	0.124
40	0.442	42	0.351	140	0.101	150	0.104
		48	0.295	160	0.088	170	0.088
60	0.272	60	0.246	180	0.080	200	0.074
		65	0.208	200	0.066	250	0.061
80	0.196	80	0.175			270	0.053

筛子。除手动筛子外，还有电动振筛机。我国生产有XSB-70等型号的振筛机。

（三）混 样 设 备

有机械混样设备。分析试样大多用手工混匀。

（四）缩 分 设 备

除手工缩分外，还用格槽分样器分样。矿样通过奇、偶数格槽向相反方向溜下，达到缩分1/2的目的。

二、矿样制备的程序

（一）准 备 工 作

原样验收时，核对样品号、岩性描述和重量，然后编写制样（或称碎样、“加工”）统一序号，登记入册和在最终样品袋上打印相应编号。最后对样品进行分类，视样品湿度和破碎过程的要求，酌情将样品晾晒或于70—80℃烘箱中烘干。

（二）矿样制备的程序

原样颗粒直径如大于50毫米，则预先锤击至直径小于50毫米后，按“四段碎样”和“四步加