

鉍矿中鉍的光譜定量分析

河北省地質局實驗室 編

地質出版社

鉍矿中鉍的光譜定量分析

編 者 河北省地質局實驗室

出版者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第050号

发 行 者 新 华 書 店 科 技 发 行 所

經 售 者 各 地 新 华 書 店

印 刷 者 地 質 出 版 社 印 刷 厂

北京安定門外六鋪炕40号

印数(京) 1—2000册 1959年9月北京第1版

开本787×1092 $1/32$ 1959年9月第1次印刷

字数12,000 印 张 5/8

定价(9) 0.09 元 統一書号: 15038·759

前 言

光譜法測定鉍的有关文獻很多，我們這次試驗就是依據這些文獻，並結合我室的具体情况，主要着眼於盡量使方法適於大量生產的要求，即多快好省的目的，因此我們給這次試驗提出了如下的重點：

一、為了適合測定鉍礦（綠柱石）中的鉍，應擴大測定範圍。若使礦樣不經任何處理直接進行分析，必須將測定範圍擴大到0.01—10%，最好能達到14%。

二、有关文獻所述均採用直流電源，我們認為交流電源是遠較直流電源容易獲得的電源，況且其再現性也較直流電流為高。

三、扣除背景是一項繁複的工作，消耗了許多時間並且在測定黑度及計算上也容易產生差錯，因此應設法避免扣除背景。

四、在測定高低不同含量的礦樣時，不用更換礦樣與緩沖劑比值的方法，盡量考慮用減光的方法，這樣野外送來之礦樣不論其含量高低，一次研磨樣品就可以解決問題，這樣不僅省去了遇到高含量時重研樣品，而且也省去了配兩套比例不同的標準樣品的麻煩。

五、盡量減少緩沖劑的用量。各文獻中取樣多為0.1克，礦樣緩沖劑分別為1:20，1:60，這樣每個樣品的重量少則2.1克，多則5.1克。礦樣越多所花研磨時間也越長，是不符合快的要求的，況且每個樣品需耗費1.4—4克的 CuO ，也是不符

合省的要求。因此应当考慮在不影響質量的情況下盡量減少取樣的數量。

根據以上重點進行了一系列的試驗，所要求重點大部得到滿足。我們採用小直徑電極，以市用220v交流電源，全揮發將礦樣與緩衝劑之比固定為1:30，稱取礦樣0.03克及緩衝劑0.9克，再現性較好，其均方偏差為3.9—4%，現將試驗情況寫在下面。

試 驗 部 分

一、標準樣品之配制

1. 基物之選擇

人工基物容易產生偏差，空礦不容易獲得，我們採用了與Be礦共生之花崗岩作為基物，經光譜定性分析並大致估計含量如表1。

表 1

元 素 名 稱	Si%	Fe%	Al%	Ca%	Mg%	Cu%	Be%
花 崗 岩	10%以上	3—5	5—10	0.05—0.10	0.1—0.20	0.001—0.005	0.000
綠 柱 石	"	1—2	5—10	0.1—0.30	1—0.20	0.001—0.005	13.28

花崗岩與綠柱石的主要成分近似，可以用來配制標準系列。

2. 標準系列

將化學分析含量為13.28的鉍礦樣品（綠柱石）依次以基物沖成如下系列：0.01%、0.017%、0.03%、0.055%、0.01%、0.17%、0.3%、0.55%、1%、1.7%、3%、5.5%、10%。

二、内标与缓冲剂之确定

我們仍然采用 CuO 、 Cu_2O 炭粉作缓冲剂，以 CuO 作内标。 CuO 、 Cu_2O 与 C 之比为 2:1，样品与缓冲剂之比为 1:30。根据蒸发曲线来看，Cu 与 Be 的挥发行为极近似（见图 1）。

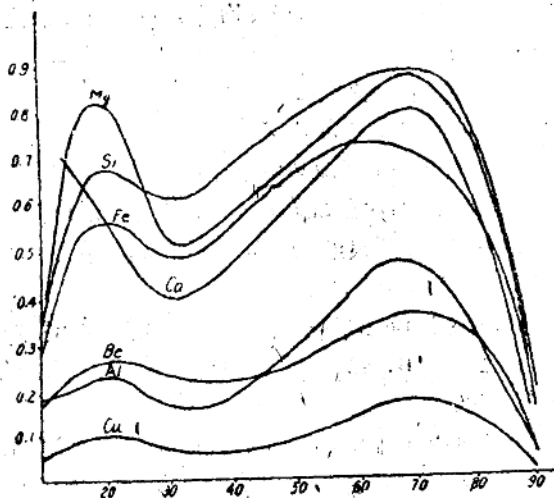


图 1

三、分析线对

铍的谱线极少，为了免扣除背景，我們只能用短波部分谱线，采用谱线如下：

Be 2348 用来分析 0.01—0.1%（该线是自吸线，但低含量仍可用，（见图 8））。

Be 2650 用来分析 0.1—13.28%、0.1—5.5%（不经减光）、5.5—13.28%（减光）。

分析綫选择的 可能性不大，肯定了分析綫后，在分析附近选择內标綫，然而一条理想的內标綫必須滿足下列条件：

1. 分析样品中內标元素的含量

經光谱定性分析只含微量的Cu(見表 1)，含量約在0.001—0.005%，而我們所用的內标綫均为极弱的綫，因此可以略而不計；

2. 內标綫与分析綫之距离

我們选定的綫对波长如下：

第一綫对 Ba 2348/Cu 2319 相差29 Å

第二綫对 Ba 2650/Cu 2630 相差20 Å

他們在干板上靠的很近，不会产生什么影响；

3. 激发电位的差異

第一綫对 Ba 2348—5.28 Cu—2319—6.8相差1.7

第二綫对 Ba 2650—7.40 Cu—2630—9.55相差2.15

4. 揮发行为

根据蒸发曲綫(見图 1)来看，Ba与Cu非常理想。

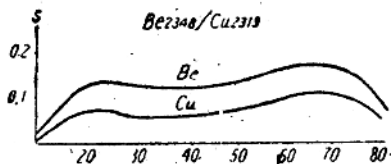


图 2

在选择內标綫时最大的問題是激发电位的差異。我們在选择与分析綫近似的激发电位的內标綫上也花了一些時間，但来得合适的綫，因此仍然采用以上两綫对。为了确定这两綫对是否可用，我們繼而作了綫对的揮发行为試驗。图2和图

3 是分別对兩綫对进行的試驗。

从图 2 和图 3 来看，該兩綫对的揮发行为是一致的，为了更进一步确切地了解該兩綫对的揮发情况，我們又作了补偿試驗。

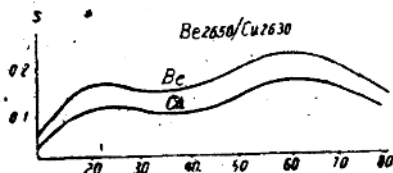


图 3

Be 2348/Cu2319 及 Be 2650/Cu2630 分別取一样品，重复20次摄譜，以观察其补偿情况（见图 4、5）。

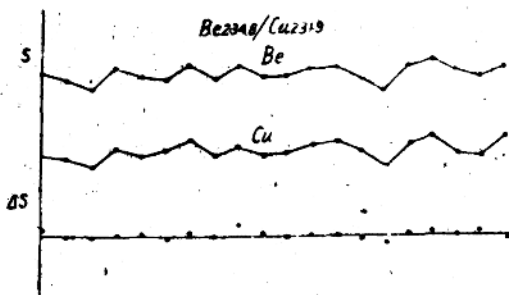


图 4

試驗表明，不仅兩綫对分析綫与內标綫的揮发行为一致，而且补偿情况也是令人滿意的，点子分布比較集中。尽管該兩綫对分析綫与內标綫之激发电位相差达 1.7—2.15，但所得結果还是良好的，这与爱伦斯所述“稳定的弧烧可以提供良好結果”的論述是相吻合的。电弧之所以稳定主要是

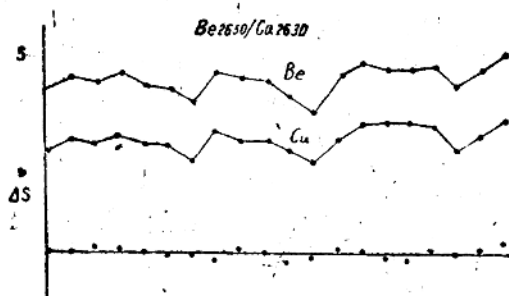


图 5

由于矿样被大量炭粉冲稀所致，从而也证明了用炭粉作缓冲剂是恰当的，通过以上各项试验证明，该二线对是完全可以用于分析的。

四、工作曲线

为了满足测定范围的要求（0.01—1%）不能用一条工作曲线，这里我们是用了三条工作曲线两个线对来测定的。

0.01—0.1%用 Be 2348/Cu 2319

0.1—5.5%用 Be 2650/Cu 2630

1—13.28%用 Be 2650/Cu 2630，用200目铜网或用 7.2×10 毫米遮光板。

在测定时0.1—5.5%只要将标准试样与预测矿样照在同一干板上即可直接得出结果。若矿样中未知量高出5.5%，须将遮光板转向 1.2×10 毫米处进行减光，摄谱可测定到14%。对工作曲线的可靠性我们作了以下几项试验。

关于矿样与缓冲的比例没作更多的试验，只是测定了一下0.01%及10%的黑度。

既能测0.01%，又能测10%的矿样与缓冲剂的混合比例为1:30。

1. 电极形状洞穴之深度：在这方面試驗的不多所作的均系单次振譜，且只有三点（见图 6）。

(1) 2.6×5 毫米狭縫 15 微米 8 A 遮光板 3.2×10 毫米

(2) 2×6 毫米 " " " " 5×10 毫米

(3) 2×5 毫米 " " " " " 毫米

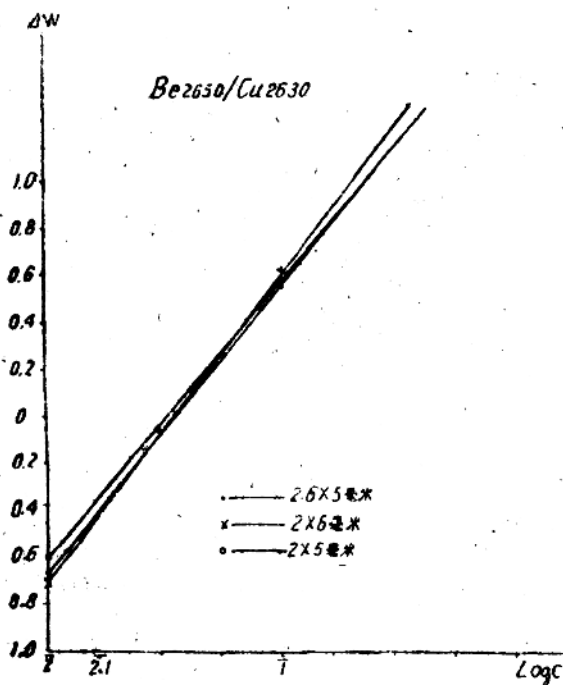


图 6

虽然电极的直径和深度有所改变，但从图 6 来看三点均成直线，仅斜率有所不同，以 2×6 毫米最高， 2.6×5 毫米次之， 2×5 毫米更次之，看来应该采取 2.6%，但 2×6 毫

米在10%时黑度太大，况且三种电极斜率所差无几，因此还是采用了 2×5 毫米。

2. 遮光板的試驗

(1) 为了进一步降低背景和便于高含量黑度測量，先以 3.2×10 毫米将标准試摄譜（见图 7），原为用 3.2×10 毫米 0.01% 黑度太小底部发生弯曲。

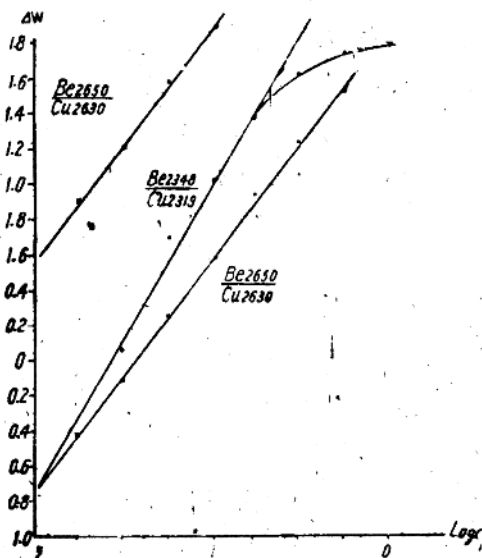


图 7

(2) 当把遮光板改为 5×10 毫米时，底部弯曲程度得到了改善（见图 8）。

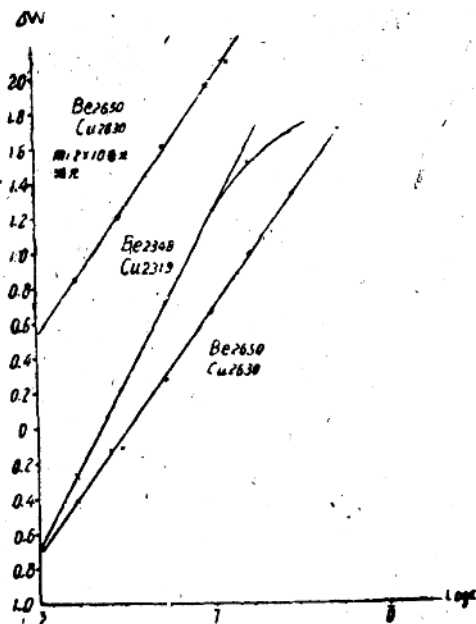


图 8

五、电流强度試驗

将标准样分別以8A、10A、12A同时摄在同一个干板上，以观察工作曲线的移动情况（见图9），每个标准样品摄譜两次。

虽然8—12A已相差4A，但工作曲线几乎未动，这说明该工作曲线在电流較多的情况下所受影响是不大的。在这三个电流强度中我們采用38A，因为：

1. 8 A 激发时间为80—90''

10 A " 70—80''

12A 激发时间 60—70"

考虑到 ^{234}Be 自吸较电流强度大，易产自吸挥发太快，也易产生自吸。

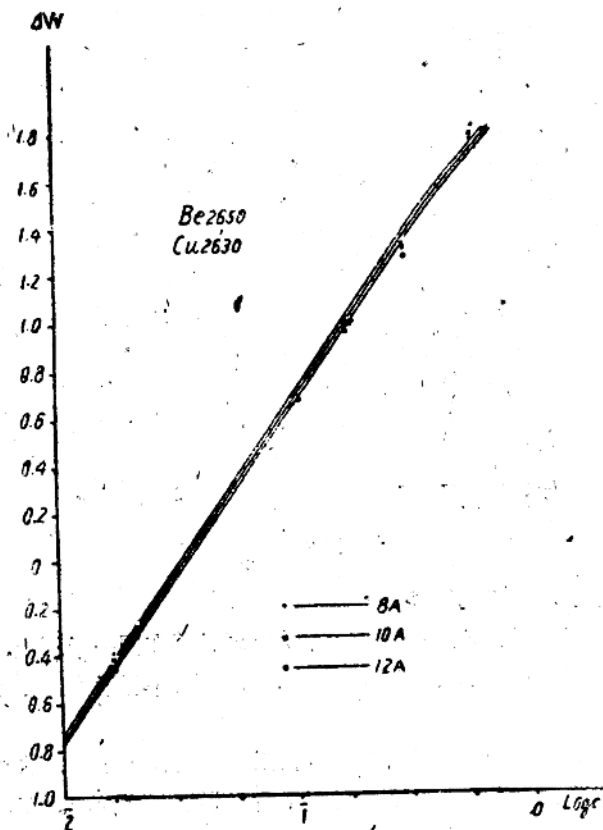


图9

2. 通过三次摄谱的数据和在摄谱时弧烧的情况来看并未见到由于电流小而引起再现性差和电弧不稳的现象。

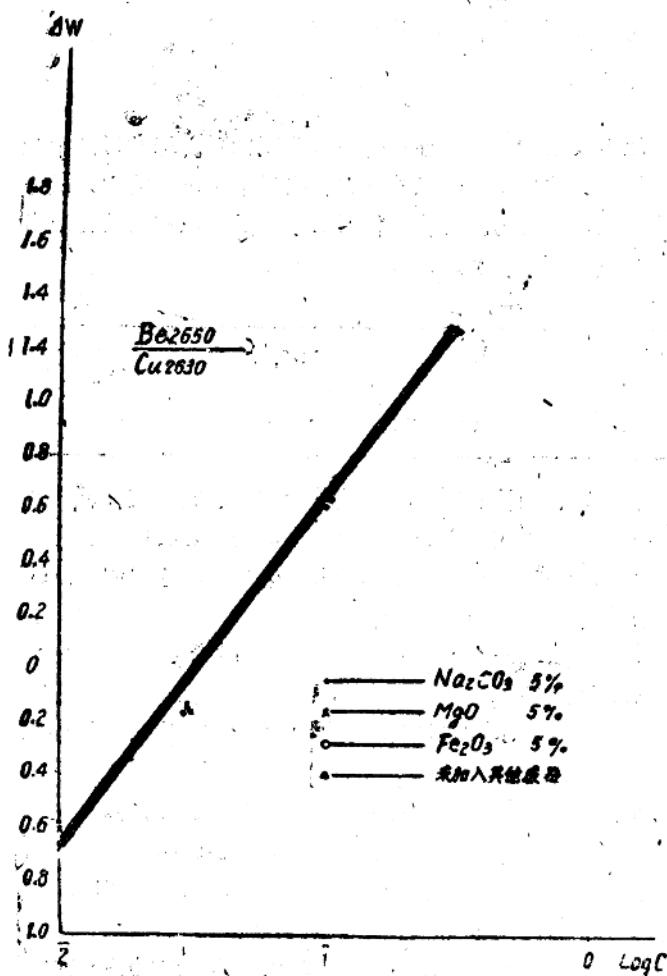


图10

六、成分改变对工作曲线的影响

分别将标准试样加入 $\text{Fe}_2\text{O}_3 5\%$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 5\%$

$\text{MgO} 5\%$

以观察工作曲线的移动情况（见图10）。标准样品中加入不同元素的量是根据绿柱石、花岗岩中可能含的主要成分最大变化量决定的。现将矿物岩石学中关于绿柱石及花岗岩的化学成分列于表2。

表 2

元 素 名 称	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Mg}\%$	Na_2O
花 岗 岩	70.77	2.57	17.42	3%	3.9

花岗岩、绿柱石等这一类硅酸盐矿物，其主成分量的变化不大。况且我们加入的量已超过了矿石及岩石中可能含的最大量。从图10来看工作曲线并未产生平移，这说明成分改变对工作曲线的影响是不大的。

曲线中0.03的点子较低可能是标准的问题。

七、再现性

再现性的表示方法很多，这里我们采用平均偏差及均方偏差两种表示方法。

平均偏差依公式1求得，均方偏差依公式2求得。

公式1 $P = \sum d/n$ 公式2 $S = \sqrt{\sum d^2/n-1}$

式中 P ——平均偏差， S ——均方偏差， d ——相对偏差， n ——次数。

本试验对 $\text{Be } 2348/\text{Cu } 2619$ 及 $\text{Be } 2650/\text{Cu } 2630$ 分别进行试验。

1. 綫对 Be 2348/Cu 2319, 取0.055%样品, 重复20单次
 摄譜, 得平均偏差为2.6%, 均方偏差3.9% (見表3)

表3

次 数	BeO%	相对偏差 %	(相对偏差 %) ²	次 数	BeO%	相对偏差 %	(相对偏差 %) ²
1	0.058	+5.4	29.16	16	0.055	0	0
2	0.055	0	0	17	0.056	+1.8	3.24
3	0.055	0	0	18	0.055	0	0
4	0.056	+1.8	3.24	19	0.056	+1.8	3.24
5	0.056	+1.8	3.24	20	0.052	-5.4	29.16
6	0.052	-5.4	29.16				
7	0.056	+1.8	3.24				
8	0.055	0	0				
9	0.060	+9	81				
10	0.056	+1.8	3.24				
11	0.055	0	0				
12	0.055	0	0				
13	0.055	0	0	平均含量	0.055		
14	0.052	-5.4	29.16	平均偏差	2.6		
15	0.050	-9	81	均方偏差	3.9		

2. 綫对 Be 2650/Cu 2630, 取0.55%样品, 重复40次单
 次摄譜, 所得平均偏差3%, 均方偏差4% (見表4)

八、准确度試驗

由于我室沒有Be矿中定Be的大量生产任务, 因此化学分
 析数据非常缺乏。在这种情况下我們采取了如下的方法作准
 确度試驗, 只有8个矿样获得了化学分析結果, 含量均在10%

表 4

次 数	BeO%	相对偏差 %	(相对偏 差%) ²	次 数	BeO%	相对偏差 %	(相对偏 差%) ²
1	0.55	0	0	24	0.52	-5.4	29.16
2	0.55	0	0	25	0.54	-1.8	3.24
3	0.56	+1.8	3.24	26	0.55	0	0
4	0.56	+1.8	3.24	27	0.56	+1.8	3.24
5	0.55	0	0	28	0.52	-5.4	29.16
6	0.54	-1.8	3.24	29	0.51	-7	49
7	0.54	-1.8	3.24	30	0.51	-7	49
8	0.53	-3.6	12.96	31	0.55	0	0
9	0.56	+1.8	3.24	32	0.51	-7	49
10	0.55	0	0	33	0.54	-1.8	3.24
11	0.51	-7	49	34	0.52	-5.4	29.16
12	0.53	-3.6	12.96	35	0.55	0	0
13	0.56	+1.8	3.24	36	0.51	-7	49
14	0.56	+1.8	3.24	37	0.54	-1.8	3.24
15	0.53	-3.6	12.96	38	0.50	-9	81
16	0.52	-5.4	29.16	39	0.52	-5.4	29.16
17	0.56	+1.8	3.24	40	0.54	-1.8	3.24
18	0.55	0	0				
19	0.56	+1.8	3.24				
20	0.50	-7	49				
21	0.52	-5.4	29.16	平均含量	0.54		
22	0.55	0	0	平均偏差	3		
23	0.55	0	0	均方偏差	4		

以上。

1. 将 8 个已有化学分析数据的矿样进行分析并与光谱分析结果对照 (该 8 个矿样均系绿柱石, 含量在 10% 以上, 用 1.2×10 毫米蓝光板碱光直接分析矿样号 01—08 号。

2. 将经化学分析后的高含量样品与基物作不同比例混合, 配成如下的新矿号:

新 号	矿样与基物比	比 值	混合后之含量%
09	01:基物	2:1	8.88
10	04: "	1:1	7.06
11	05: "	1:1	6.33
12	03: "	1:1	5.10
13	01: "	1:2	4.44
14	03: "	1:2	3.40
15	06: "	1:4	2.01

3. 将高含量样品冲稀 10 倍配成如下新矿号

新 号	冲 稀 倍 数	原 号	冲稀后之含量%
16	10	01	1.33
17	"	02	1.12
18	"	03	1.02
19	"	04	1.41
20	"	05	1.27
21	"	09	0.88
22	"	10	0.71
23	"	11	0.63
24	"	12	0.51
25	"	13	0.44
26	"	21	0.088
27	"	25	0.044