

稀有和分散元素的光譜定量測定

A·K·魯薩諾夫

B·M·阿列克謝也娃 B·Γ·希特洛夫 著

袁玄暉等譯

中国工业出版社

56.852/777

56.852
777

稀有和分散元素的 光譜定量測定

A·K·魯薩諾夫

B·M·阿列克謝也娃 B·Γ·希特洛夫 著

袁玄暉等譯

3/1550/07

中國科學出版社

本书是作者根据苏联矿物原料分析方面多年积累的經驗写成的。全书大体上分为两部分：第一部分扼要地介绍光譜分析的基本原理、所用分析仪器及光源；第二部分論述稀有、分散元素的直接光譜分析法与化学-光譜分析法。

本书內容丰富，是从事矿物原料光譜分析工作者的有价值的参考书。

本书由袁玄暉、蔣鉄珊、馬光祖、李成名、吳景鉢、赵枏等同志譯出，全书經袁玄暉同志审校。

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

А.К.Русапов, В.М.Алексеева, В.Г.Хитров

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ
ГОСТЕОЛТЕХИЗДАТ МОСКВА 1960

* * *

稀有和分散元素的光譜定量測定

袁玄暉等譯

*

地質部地质书刊編輯部編輯（北京西四羊市大街地質部院內）

中国工业出版社出版（北京修羅園路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168 $\frac{1}{2}$ ·印張5 $\frac{15}{16}$ ·字数156,000

1963年5月北京第一版·1963年5月北京第一次印刷

印数0001—1,460·定价(10-6)0.95元

*

統一书号：15165·2118(地質-216)

原 序

光譜分析可被广泛用来研究矿石和矿物的成分。苏联地质勘探部門每年有数百万各种不同的矿物原料样品要作光譜分析，其中主要是利用快速的半定量分析方法。

把費时而且繁瑣的化学分析象通常那样代之以光譜定量分析在苏联地质保矿部系統各单位还没有获得适当的推广。其原因不仅是由于所要研究的矿石和矿物的成分特別复杂，而且还因为缺乏有关闡明光譜定量分析方法的书籍。

本书主要是将全苏矿物原料研究所所拟制的有关稀有分散元素光譜定量分析方法簡要地介紹給光譜分析工作者。

书中也敘述了地质保矿部中央地质勘探研究所、国家稀有金属研究所、伊尔庫茨克稀有金属研究所、乌克兰苏維埃社会主义共和国科学院普通化学和无机化学研究所所研究的个别方法。

大多数的方法都包括有直接測定矿石和矿物粉末中各元素的内容，其中某些方法还列有对預先經過简单的化学处理后而得到的粉末样品进行分析的内容。

本书沒有提到有关把矿石和矿物經化学处理轉变为溶液后，利用火焰光度計进行定量分析的方法，因为这些方法有專門的书籍敘述〔1, 7, 8, 16, 20, 21, 22〕。

現代光譜仪器和光譜激发源的詳細特点在苏联和外国文献中〔1~24〕都有許多記述，因此本书仅对苏联所制造的光譜仪器以及在研究矿石中稀有分散元素方面所利用的光譜激发源給以簡單的介紹。

本书适用于对光譜定量分析原理相当熟悉的工作人員〔1~4, 13~24, 6~10〕。所以有关这方面的材料只作了一些簡單的介紹。对于分析技术問題讲得比較詳細。

我們感謝 C. M. 拉依斯基对本书个别章节所提出的宝貴意見。

目 录

原 序

矿石光谱分析中所应用的仪器和光谱激发源	5
仪器	5
光谱激发源	12
矿石光谱分析中元素浓度的测定	23
工作曲线及工作曲线的绘制	23
试样组成对分析结果的影响	28
消除试样总成分对分析结果的影响的方法	33
标准样品	36
矿石中各元素的光谱定量测定方法	39
铍、锂和铯	39
锶	54
钽	63
钇	71
硼	77
铈、钆、镱和镱	88
钪	131
铈、钆、镱	144
铈	159
铈	163
文献	171
附录	176
门捷列夫元素周期表	176
元素的原子及其离子的电离电位	178
从发电弧阳极孔穴中蒸发试样时发电弧内元素谱线的 出现顺序	180
用撒样法将矿石送入电弧时元素进入弧焰的顺序	181
化学元素在岩石圈中的平均含量	182
化学元素在火成岩、沉积岩和土壤中的平均含量(按重量百分数)	183
矿石光谱分析方法的概述	186

矿石光谱分析中所应用的 仪器和光谱激发源

仪 器

苏联 ИСП-28 型(ИСП-22)水晶摄谱仪, 在稀有分散元素和其他元素的光谱定量分析实验中得到最广泛的应用, 它可以在 9×24 厘米大小的相板上摄取由 $2000 \text{ \AA} \sim 6600 \text{ \AA}$ 、长达 220 毫米的光谱范围。

ИСП-28 型摄谱仪的线色散率如表 1 所示。

由于可见光谱部分的色散率小, 因此这种仪器主要用于在 $2100 \text{ \AA}$ 到 $3800 \text{ \AA}$ 范围内工作。

摄谱仪 ИСП-28 的外形如图 1 所示, 其光程示意图列于图 2。

表 1

光 谱 光 区 ($\text{\AA}$)	色 散 率 ($\text{\AA}/\text{毫米}$)
6000	110
5000	58
4000	31.5
3500	22
3000	13.5
2500	7.8
2000	3.9

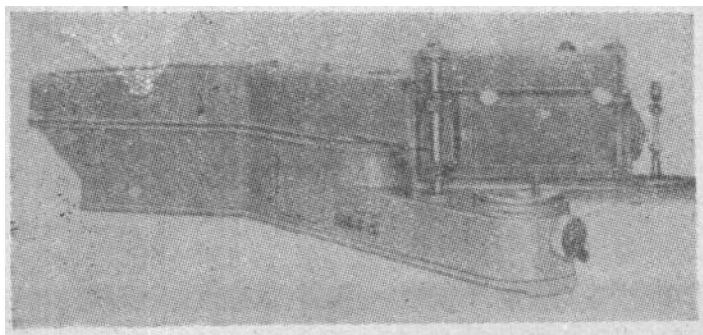


图 1 ИСП-28型水晶摄谱仪

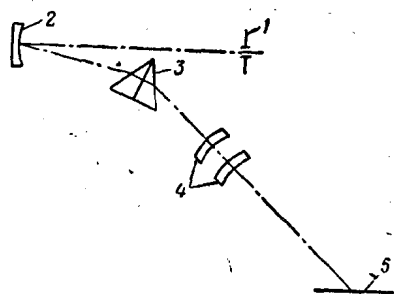


图2 ИСП-28型水晶摄谱仪的光程示意图

- 1—摄谱仪狭缝；2—准直反射物镜；
3—柯尔祖水晶棱镜；4—暗箱的两个水晶物镜；5—相板

光线经狭缝1借助于凹面反射镜2以平行光束射至水晶棱镜3上。暗箱物镜4将狭缝的象投射于相板焦平面5上。相板被固定在相盒中。相盒可用固定在摄谱仪侧壁上的调节装置来移动。无论是在仪器相盒的这一边，或是与相盒位置相反的另一边，均可借助特制的手轮移动ИСП-28型仪器的相盒。摄谱仪的狭缝宽度可由

旋转刻度值为0.001毫米的微米螺旋顶端来调节。

ИСП-28型摄谱仪具有足够的光强，在使用炭电弧时，曝光几十秒就可得到正常的光谱象。

在分析含稀有分散元素的矿石时，也广泛地应用带有水晶与玻璃两个可更换光学系统的КСА-1(КС-55)型自准式摄谱仪。

装有水晶光学系统的КСА-1型摄谱仪，其色散率如表2所示。

由表1和表2的数据可以看出，带有水晶光学系统的КСА-1型摄谱仪的色散率约相当于ИСП-28型摄谱仪的三倍。当用ИСП-28型摄谱仪进行工作而产生谱线干扰时，使用КСА-1型摄谱仪则可顺利地进行分析。

КСА-1型摄谱仪的外形如图3所示。其光程示意图列于图4。

通过狭缝1的光线借助于全反射稜镜转向90°，并通过透镜2以平行光线投射于色散稜镜3上。经稜镜后壁反射后，光线当由稜镜射出时再一次受到折射。透镜2将狭缝的象聚焦在相板4上。相板置于相盒中，为了使光谱的象沿其全部长度聚焦清楚，相盒必须稍加弯曲。

表 2

光 谱 光 区 ($\text{\AA}$)	色 散 率 ($\text{\AA}/\text{毫米}$)	
	水晶光学系统	玻璃光学系统
10000	—	85.0
9000	—	64.5
8000	—	46.5
7000	—	33.0
6000	34.0	21.5
5500	—	16.5
5000	21.0	12.0
4500	—	8.5
4000	11.0	5.9
3500	7.2	3.6
3000	4.6	—
2500	2.5	—
2000	1.2	—

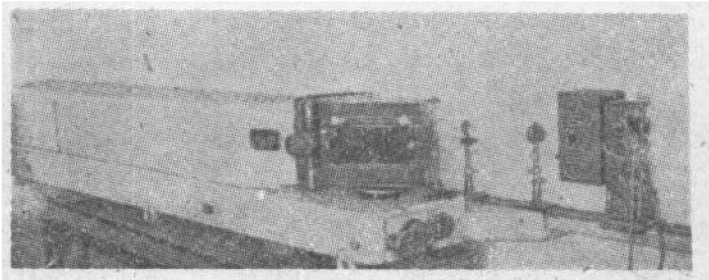


图 3 KCA-1型自准式摄谱仪

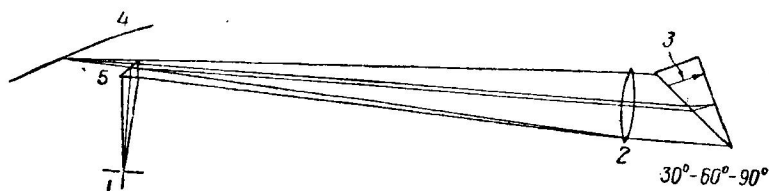


图 4 KCA-1型自准式摄谱仪的光程示意图

1—摄谱仪狭缝；2—水晶透镜；3—水晶棱镜；4—相板；5—转向棱镜

相盒用固定在摄譜仪側壁上的調节装置进行移动。摄譜仪狹縫的寬度由刻度值为 0.001 毫米的微米螺旋頂端来調节。

在 $2000 \text{ \AA} \sim 10000 \text{ \AA}$ 的光区内，光譜图总长达 70 厘米，故按其部位可在 9×24 厘米大小的相板上分三次摄譜。

要变动光譜波段，可旋轉固定在摄譜仪底座下部靠近相盒的鼓輪。鼓輪上刻有波段标尺，此标尺能指示在相板上可被摄取的光譜的波长范围。

关于光譜波段的移动，以及为了保証光譜象聚焦清楚而对相盒与光軸之間傾斜角度所作的变动，都可用旋轉鼓輪自动地加以調节。

装有玻璃光学系統的摄譜仪可摄照由 $3600 \text{ \AA} \sim 10000 \text{ \AA}$ 的可見光譜部分。以玻璃光学系統置換水晶光学系統，会大大增加仪器的色散率。其数值在 $4000 \text{ \AA}$ 处为 $5.9 \text{ \AA}/\text{毫米}$ ，在 $6000 \text{ \AA}$ 处为 $21.5 \text{ \AA}/\text{毫米}$ 。

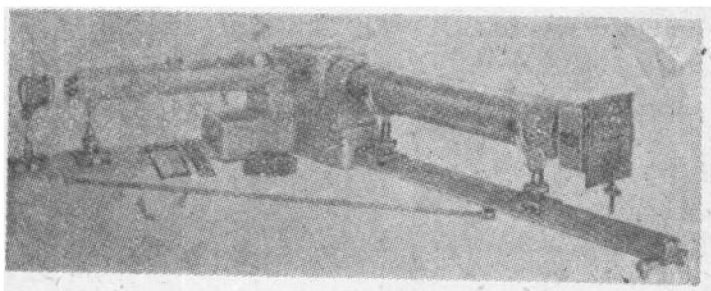


图5 带有能調換暗箱的三玻璃棱鏡ИСН-51型摄譜仪
($f=80$ 厘米)

装有玻璃光学系統的 KCA-1 型摄譜仪的綫色散率如表 2 所示。

就象用水晶光学系統摄取紫外区光譜那样，只需旋轉能在相板上将仪器光学系統自准地調至获得光譜象聚焦清楚的鼓輪位置，即可在相板上得到任何光譜波段。被摄取的光譜波段范围可由鼓輪上的波长标尺讀出。

在从事研究稀有分散元素矿石的光譜实驗室的工作中，同样

也使用三玻璃稜鏡光學系統的 ИСП-51 型攝譜儀，它備有可互相置換的平行光管和暗箱；暗箱焦距為 12, 27 和 80 厘米。

裝有暗箱 УФ-84 (暗箱焦距為 80 厘米) 的 ИСП-51 型攝譜儀的光程示意圖如圖 6 所示。

光線通過狹縫 1 後，由准直透鏡 2 以平行光投射於稜鏡組上。暗箱透鏡 4 將狹縫的象聚焦在完全平直的相板上。由上述暗箱組成的 ИСП-51 型攝譜儀的綫色散率如表 3 所示。

暗箱焦距為 80 厘米的 ИСП-51 型攝譜儀的色散率近似於 KCA-1 型攝譜

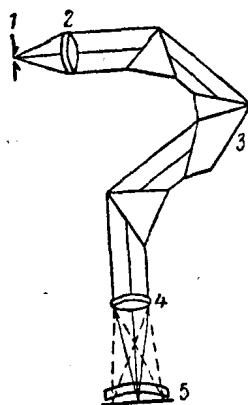


圖 6 ИСП-51 型攝譜儀的光程示意圖

1—狹縫；2—准直透鏡；3—稜鏡；4—暗箱透鏡；5—相板

表 3

光 譜 光 區 ($\text{\AA}$)	色 散 率 ($\text{\AA}/\text{毫米}$)			
	暗 箱 $f = 12\text{厘米}$	暗 箱 $f = 27\text{厘米}$	暗 箱 $f = 80\text{厘米}$	自動准直暗箱 УФ-85, $f = 130\text{厘米}$
10000	770	342	115	37
8000	441	196	66	21
7000	336	149	50	16
6000	196	87	29.4	9.3
5000	105	47	17.5	5
4000	42	19	6.3	2
3600	24.5	11.0	3.7	1

儀玻璃光學系統的色散率。

ИСП-51 型攝譜儀上微米狹縫的刻度每格為 0.001 毫米。在 9×12 厘米相板上攝譜時，可利用調節裝置均勻地移動相板。當使用 $f = 12$ 厘米的暗箱時，在 $3600 \sim 10000 \text{\AA}$ 光區的範圍內，光譜總長度約為 36 毫米；當使用 $f = 27$ 厘米或 $f = 80$ 厘米的暗箱

时，光谱总长度各为80毫米与300毫米。光谱可分段摄取。旋轉伸至相盒处的鼓輪手柄可使光谱沿相板移动。

当谱綫分布很近，以致使分析工作难于进行时，則可使用接裝于ИСП-51型摄譜仪上的УФ-85型自准暗箱。

帶有焦距为130厘米的УФ-85暗箱的ИСП-51型摄譜仪，其外形如图7所示。

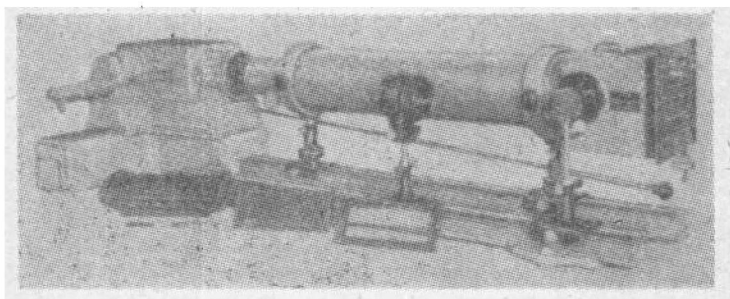


图7 帶有自准暗箱УФ-85的ИСП-51型摄譜仪

自准式暗箱УФ-85与ИСП-51型摄譜仪的其他暗箱不同，它附有弯曲度很大的暗盒，可在軟片上摄取光谱；也可以利用相板摄取部分光谱。

在 $3600 \sim 10000 \text{ \AA}$ 波长范围内光谱总长度为900毫米；可按不同光谱区段分别进行摄譜。

帶有自准暗箱УФ-85的ИСП-51型摄譜仪，其光强不大(1:20)，因此它只适用于相当强的光源(炭电弧及其他)。

水晶及玻璃摄譜仪通常都借用安放在摄譜仪軌道上的三透鏡系統，使激发光源的各个部分沿狭縫高度形成均匀照明。

三透鏡照明系統的光路示意图如图8所示。光谱激发源1的象由透鏡2投射在固定于透鏡4前帶有矩形小孔的中間光栏3上。透鏡4将透鏡2的象投射在摄譜仪狭縫上；固定在狭縫前面的消暈透鏡5将透鏡4的象投射在摄譜仪的准直透鏡6上。

当在摄譜仪狭縫前面装上阶梯减光板进行摄譜时，使用三透鏡照明系統特別重要；因为它可使阶梯减光板的整个高度都得到

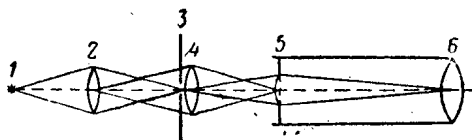


图 8 三透镜照明系统的光程示意图

1—光源；2、4—透镜；3—中间光栏；5—固定在摄谱仪前的消晕透镜；
6—摄谱仪准直透镜

均匀照明。阶梯减光板被应用于测光内插法的光谱定量分析方面。

ИС-18 型映谱仪被广泛地用于释谱工作。利用它可使光谱的象放大20倍后投影在白屏上。所得的光谱象与鲁萨诺夫和伊里雅索娃、加里宁等人的元素谱线表中的元素光谱图相符合，这就使得释谱工作易于进行〔10, 26~28, 31, 33, 34〕。

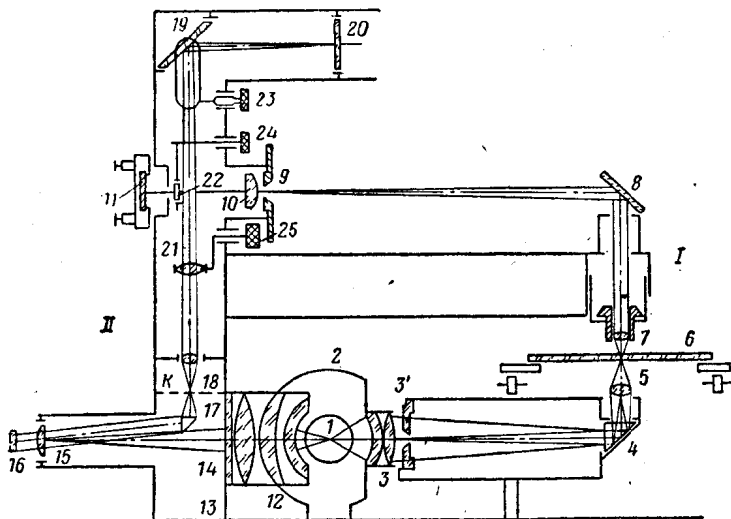


图 9 测微光度计MF-2的光路示意图

I—光电池照明线路图：1—小灯泡；2—灯泡外罩；3—聚光镜；3'—绿色滤光片；4—转向棱镜；5、7—物镜；6—相板台；8—反射镜；9—狭缝上的屏；10—透镜；11—光电池。II—读数部分线路图：12—聚光镜；13—标尺；14、15—物镜；16—检流计反射镜；17—转向棱镜；18—物镜；19—反射镜；20—屏；21—透镜；22—滤光片；23~25—手轮；K—与原物大小相等的标尺中间成象

在极个别的情况下，也使用测量显微镜 MIP-12 来研究光谱图。

光谱图上的谱线黑度可用测微光度计 MΦ-2 (见图 9) 测量。上述测微光度计的使用方法详见于各种参考书中[4, 9]。

光谱激发源

炭电弧和金属电弧 分析矿石、矿物和其他粉末状物质最通用的光谱激发源是形成于光谱纯石墨电极之间的电弧放电。这时被分析的矿石粉末通常是在起小电炉作用的电极孔穴中蒸发，或者利用空气流将样品直接引入放电区域[40, 41, 43]；在很多情况下，也可利用旋转的金属电极将粉末引入放电区域[45]。

炭电弧由通过发生器，再经稳流电阻，电压为120~220伏的交流或直流电供电，电流强度为5~25安培。

当使用交流电时，在大多数情况下，电弧都是由交流电弧发生器 ДГ-2 或 ИС-39 (电弧激活器) 供电，由此在电极上就附加有高频电流，它在交流电压的脉冲冲击下点燃电弧。激活交流电弧发生器线路图如图10所示。

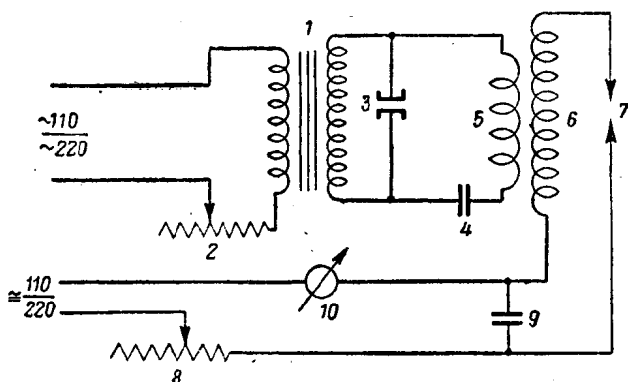


图 10 交流电弧发生器的供电线路

1—110, 220/3000 伏特变压器；2—稳流电阻；3—火花隙；4—电容；5, 6—感应耦合线圈；7—放电隙；8—电阻；9—0.5微法拉的隔路电容器；10—安培计

在分析矿石试样方面，有关发生器 ИС-39 的使用方法及改装情况，可见 M. M. 克列尔的文章[157]。

要在金属电极间燃起交流电弧，不使用激活电弧是不行的。使用直流电弧时，电弧发生器不需要连续工作，这时只是利用它来起弧，而且不必要将两电极端预先接触。

用炭电弧下电极孔穴蒸发物质的办法，被广泛应用在粉末状物质的光谱分析工作中。将 10~50 毫克的矿石粉末装入钻好的下电极孔穴内，样品在进入弧焰的同时即逐渐蒸发。

在使用直流电弧的工作过程中，一般把装样品的下电极作为阳极，和阴极相比较，阳极温度较高，这可以促使被分析的矿石加快蒸发。电极的形状在很大程度上决定着电极热度及电极上下的温度分布情况，因此，电极形状的选择与分析物质的成分以及元素化合物从电极孔穴中熔融物向外蒸发的能力有关。炭电极上下端最通用的形式如图 11 所示。

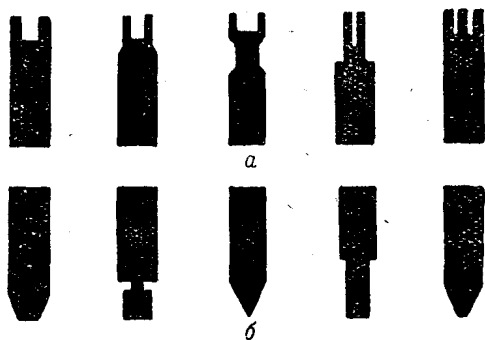


图 11 炭电极形状
a—下电极；б—上电极

利用特殊的铣刀进行旋磨炭电极，这种铣刀在钻好电极孔穴的同时，并将电极端旋成所需大小的直径^①。把电极顶端放入位于铣刀前的定向孔中，只经一道手续即可完成电极的旋磨。

① 旋磨电极用的小车床是由莫斯科“钻探技术”工厂制造。

在炭电极燃烧时，常常可以看到在上电极上有元素氧化物沉积。它会破坏元素进入弧焰的条件，并导致燃烧的不稳定，从而引起分析结果的再现性降低。因此除了采用直立电极外，还可利用水平方向放置的炭电极来蒸发矿石粉末[42]。

图12所示为水平电极位置，此时矿石蒸发的气态物质形成热气流不断离开放电区域而上升，不会沉积在电极上。

在两个装有被分析样品的电极间起燃炭电弧不需要使用高频激活电弧。

使用水平电弧时，要摄取弧焰圆圈部分所发射的光谱（参见图12）。

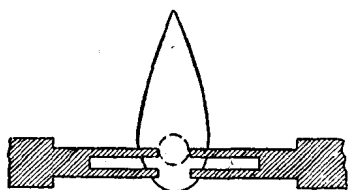


图12 水平电弧中电极的形状及其相互的位置

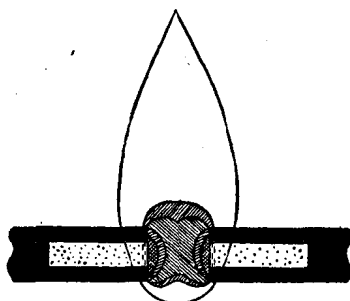


图13 水平炭电弧弧焰中谱线强度的分布情况

在水平的交流炭电弧弧焰中常常有元素谱线强度成均称分布的部位，这是由于在辐射光的气层中元素浓度和温度也成均称分布所致。

当矿石从电极间蒸发时，水平电弧云层中谱线强度的特有分布情况如图13所示。

利用水平炭电极或金属电极之间形成的交流电弧测定元素时，同样可应用撒样-气流法。这时被分析粉末由空气流直接带进弧焰[40, 41, 43, 87, 145]。

在空气流中燃烧炭电弧和金属电弧时，可应用电压为120~220伏特、频率50赫芝、电流调节范围为5~25安培的交流电供电。

图14表示用空气流将矿石粉末引入弧焰的情况。利用连接在

下面的抽风机使放电箱内的空气流动。

以速度约为 1.5~3 米/秒沿抽气管通过的空气流把弧焰吸向下方，弧焰对电极保持一定的位置。通过漏斗加入的粉末细粒受空气流控制，而被均匀地带入电弧间隙并直接在弧焰中蒸发。偶然落在被空气流所冷却的电极端上的粉末粒，其蒸发不会对元素进入电弧云层产生重大影响。

以适合于交流电路中电压脉动的高频(每秒 100 次)电流来点

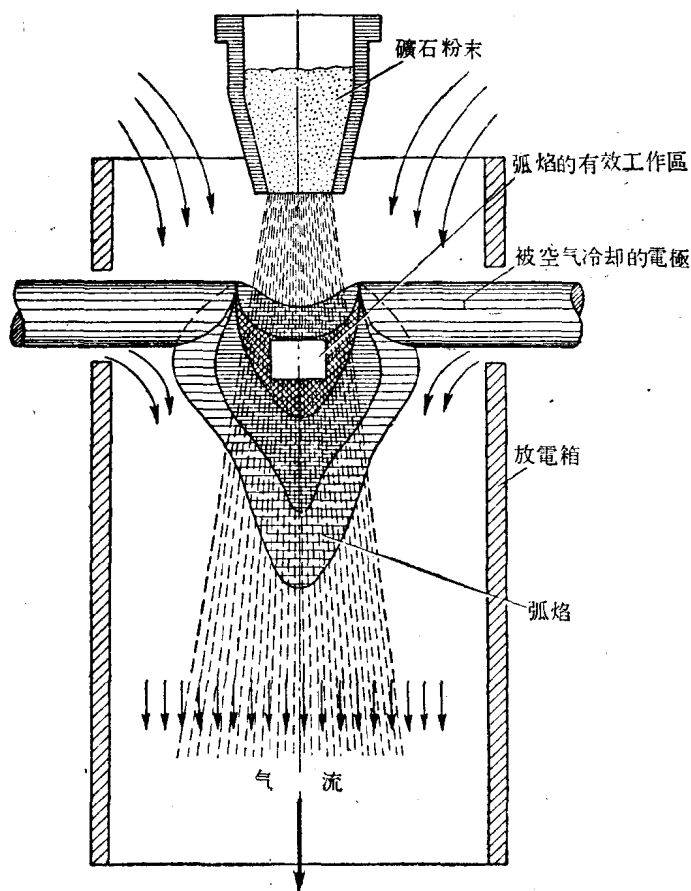


图 14 利用撒样法将矿石粉末引入弧焰的示意图

弧。电弧每一次閃光的持續時間与电弧发生器的参数及空气流动的速度有关，其变动范围为0.003~0.007秒。

能排除电弧閃光停息片刻間在放电区域所蒸发出的气态物质就可促使点弧条件不变和电弧在空气流中作高度稳定性的燃燒。

与由直立电极孔穴蒸发物质不同，当粉末均匀进入放电区域时，电弧云层中所得到的元素濃度不因時間而改变，同样，由被分析粉末的成分所决定的光譜激发温度条件也是不变的。因此，在撒样法中，譜綫强度在弧燒期間保持恒定不变。譜綫的相对强度很少与引入到放电区域中的粉末的均匀度和数量有关。以撒样法分析矿石、矿物的結果和由电极孔穴中蒸发矿石、矿物的分析結果相比較，前者具有較高的再現性。利用空气流将粉末吹入电弧放电区域的方法也可以提高位于弧焰中元素蒸发序列前面和中間各元素的測定灵敏度。

当分析含有大量能引起弧焰降低的其它元素的易揮发化合物和含有低电离电位元素的物质时，位于蒸发序列后部的元素(鋅、鉛、鈦、稀土等元素) 譜綫，特別是它們的游离原子輻射譜綫可能被减弱。

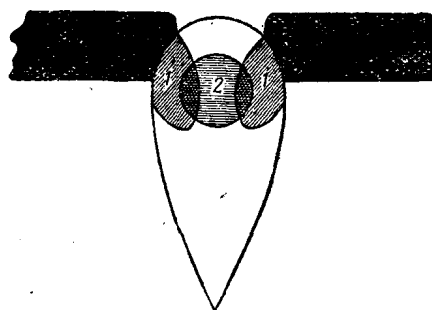


图 15 应用撒样法时譜綫强度在弧焰中的分布情况

1—电极譜綫强度的最大值；2—被撒入矿粉的光譜譜綫最大强度

和用自由燃燒于空气中的两个电极孔穴蒸发矿石不同，用撒样空气流方法工作时，譜綫强度的分布就会是另外一种情况。

被分析矿石的光譜最大强度常常是位于弧焰的中心部分，而电极的譜綫强度最大值則位于靠近电极的弧焰区域(图15)。

图16是用作在电弧中