

岩石矿物 分析导论

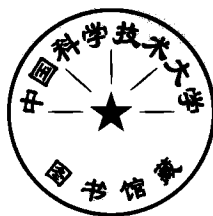
赵中一 何应律 编

中国地质大学出版社

P585
Z-997

岩石矿物分析导论

赵中一 何应律 编



中国地质大学出版社

796391

· (鄂) 新登字第 12 号 ·

内 容 提 要

本书简介了岩石矿物分析的类型、技术及要求；逐章介绍了岩石矿物分析过程中可能的污染与损失、试样的制备、试样的分解；并重点论述了分离与预富集方法；以硅酸盐岩石为实例，系统介绍了硅酸盐岩石的分析方法；本书还选择了一些具有典型性的实验，供实验技能训练中选用。

本书可作为工业分析专业学生的教科书，也可作为地质、冶金、选矿、化工、环境及材料等工作部门分析测试人员的参考书及技术培训教材。

© 岩石矿物分析导论

赵中一 何应律 编

出 版 中国地质大学出版社 (武汉市·喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 吴珺华 责任校对 熊华珍

印 刷 人民大垸印刷厂

发 行 湖北省新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 15.125 字数 390 千字

1993 年 8 月第 1 版 1993 年 8 月第 1 次印刷 印数 1—2000 册

ISBN 7-5625-0848-8/P·293 定价 7.05 元

前 言

岩石矿物分析是一门内容十分丰富、实践性很强的学科。在有限的篇幅中，如何精练内容又不失全面，是编者在本书编写中力求解决的问题。本书综合了现有岩石矿物分析书籍的特点，打破了以往按矿石种类分别介绍分析方法的格局，首先概要地介绍了岩石矿物分析的类型、现代岩石矿物分析方法及技术要求；分析了岩石矿物分析中可能的污染和损失；接着按分析过程的顺序逐章介绍试样的采集与制备、试样的分解、分离与预富集；论述了岩石矿物分析中所涉及的理论问题，增加了痕量组分分离与预富集的新内容。在此基础上，本书选择地壳中分布极广的硅酸盐岩石为典型实例，从分析方法原理、分析系统和分析方法的选择等方面进行了详细的讨论，力求使读者从硅酸盐岩石的分析中认识岩矿分析的特点及分析的全过程，并学会如何选择岩矿样品的分析方法，达到触类旁通之目的。

岩石矿物分析是一门实践性较强的学科，为了培养必要的实验技能，加强对理论知识的认识，书中专门设置了实验内容，选择了一些具有代表性的实验，供实验课或技术培训中选用。

为了避免与“分析化学”、“仪器分析”、“物相分析”等课程内容重复，关于各种分析方法的原理、定量分析的误差及物相分析的内容，本书不再重赘述。

本书初稿承蒙中国地质科学院岩矿测试所朱玉伦研究员审阅，并提出了许多宝贵意见。中国地质大学出版社的吴翔华编辑为本书付出了艰辛的劳动，在此谨向他们致以深深的谢忱。

本书引用了一些图表和数据，有的进行了个别文字上的修改，特此说明，并向有关作者表示感谢。本书插图由中国地质大学（武汉）绘图室王香莲绘制，一并致谢。

由于编者水平有限，错误与不足在所难免，恳请读者批评指正。

编 者
1993年8月

目 录

第一章 结论	1
§ 1-1 岩石矿物分析的分类	1
§ 1-2 岩石矿物分析的过程	2
§ 1-3 岩石矿物分析的技术要求	2
§ 1-4 岩石矿物分析的仪器分析技术	3
主要参考文献.....	4
第二章 岩石矿物分析中的污染与损失	5
§ 2-1 岩石矿物分析中的污染	5
§ 2-2 岩石矿物分析中的损失.....	18
主要参考文献	22
第三章 试样的采集及制备	23
§ 3-1 试样的采集	23
§ 3-2 试样的加工方法	27
§ 3-3 特殊样品的加工	34
§ 3-4 地质标准参考物质	37
主要参考文献	41
第四章 地质试样的分解	42
§ 4-1 概述.....	42
§ 4-2 溶解分解法——酸分解法.....	47
§ 4-3 溶解分解法的新技术	60
§ 4-4 熔融分解法	65
§ 4-5 烧结分解法	83
§ 4-6 其他分解法	87
主要参考文献	89
第五章 定量分离法	90
§ 5-1 概述.....	90
§ 5-2 沉淀与共沉淀分离法.....	91
§ 5-3 液-液萃取分离法	100
§ 5-4 离子交换分离法	118
§ 5-5 纸色谱和薄层色谱分离法	138
§ 5-6 萃取色谱法	143
§ 5-7 挥发分离法	150
§ 5-8 泡沫浮选分离法	152
§ 5-9 巯基棉纤维分离法及活性炭分离法	153
§ 5-10 掩蔽和解蔽.....	157

主要参考文献	162
第六章 硅酸盐岩石分析	163
§ 6-1 概述	163
§ 6-2 硅酸盐岩石试样的分解	164
§ 6-3 硅酸盐分析系统	166
§ 6-4 硅酸盐岩石主要项目的化学分析方法	168
§ 6-5 硅酸盐岩石次要项目的化学分析方法	194
§ 6-6 硅酸盐岩石全分析结果的表示方法和总量的计算	196
主要参考文献	198
第七章 实验	199
实验 1 铜试剂分光光度法测定矿石中的铜	199
实验 2 不同分解方法分解矿样-重铬酸钾滴定法测定铁矿石中的全铁	200
实验 3 四氯化碳萃取锆时酸度对萃取率的影响	201
实验 4 离子交换树脂交换容量的测定	202
实验 5 离子交换树脂柱始漏量和总交换量的测定	203
实验 6 离子交换色谱法分离铁、钴、镍	205
实验 7 液-液萃取分离-罗丹明 B 分光光度法测定镓	207
实验 8 纸色谱法分离铈和钽及其测定	208
实验 9 薄层色谱法分离钾、铷、铯	210
实验 10 偶氮胂 III 分光光度法测定稀土总量	211
实验 11 银-邻二氮菲-溴邻苯三酚红三元配合物分光光度法测定银	213
硅酸盐分析:	
实验 12 动物胶凝聚重量法测定二氧化硅	214
实验 13 聚环氧乙烷重量法测定二氧化硅	215
实验 14 氟化钾取代 EDTA 配位滴定法测定三氧化二铝	216
实验 15 二安替比林甲烷分光光度法测定二氧化钛	217
实验 16 磺基水杨酸分光光度法测定三氧化二铁	218
实验 17 邻二氮菲分光光度法测定三氧化二铁	219
实验 18 EDTA 配位滴定法测定氧化钙和氧化镁	220
实验 19 火焰原子吸收分光光度法测定氧化钙和氧化镁	221
实验 20 重铬酸钾滴定法测定氧化亚铁	222
实验 21 磷钒钼黄分光光度法测定五氧化二磷	223
实验 22 钼蓝分光光度法测定五氧化二磷	224
实验 23 高碘酸钾分光光度法测定氧化锰	225
实验 24 火焰光度法测定氧化钾和氧化钠	226
几点说明	227
主要参考文献	228
附录 1 阳离子的掩蔽剂	229
附录 2 阴离子和电中性分子的掩蔽剂	232
附录 3 常用解蔽剂	234

第一章 绪 论

岩石矿物分析是测定岩石、矿物的化学组成及有关组分在不同赋存状态下的含量的一门学科。

§ 1-1 岩石矿物分析的分类

由于地质工作对岩石矿物分析的目的与要求不同，岩石矿物分析一般分为简项分析、组合分析、全分析、单矿物分析、矿物物相分析及元素相态分析等。

一、简项分析

简项分析是了解矿石中一种或几种主要的有益、有害组分的含量，是圈定矿体、划分矿石类型和品级，进行储量计算的主要依据。例如，对于碳酸盐岩石，测定氧化钙、氧化镁和酸不溶物三种组分的含量；对于铁矿石，则通常要求测定铁、硫、磷、砷和二氧化硅等主要组分以及冶炼过程的有害组分和造渣组分。

二、组合分析

组合分析的目的是了解矿体内具有综合利用价值的有益组分，或影响矿产选冶性能的有害组分（包括选冶组分）的含量。组合分析结果可用于伴生有益组分的储量计算，也可使人们对矿体中有害组分的分布情况有全面的了解。分析项目一般根据光谱全分析的结果并结合地球化学元素共生组合规律确定。

三、全分析

全分析是指对岩石、矿物组分的全面分析。它的目的是全面了解岩石、矿物中各种组分的含量，通常在进行此项分析工作之前，先做光谱半定量分析。根据光谱分析结果，确定全分析的项目。

四、单矿物分析

岩矿分析工作中，有时需要把某一种矿物单独挑选出来进行分析，通常称为单矿物分析。它的目的是：研究矿物的组成；查明某些元素的赋存状态；确定矿物名称及其化学式等。因目的不同，对分析准确度的要求也不一致。如为了确定矿物的名称，只需测定其主要组分及含量就够了，如为了确定矿物的组成，则需对其化学成分作全面而准确的分析。

因为许多细小矿物很难挑选，所以，为单矿物分析提供试样的挑选工作量是很大的。因此，进行单矿物分析，应尽可能选用耗样量少的分析方法。

五、矿石物相分析

矿石物相分析是以镜下鉴定、X射线衍射分析、差热分析以及红外光谱等分析方法为手段，确定矿石中矿物组成、晶粒大小及结构特征；应用化学选择性溶解方法，确定各种矿物所占百分率。矿石物相分析结果是矿床质量评价、选矿试验以及最终确定冶炼方案的重要依据。

元素相态分析是矿石物相分析的延拓。它是测定试样中元素的赋存状态并确定某元素在各种化合物中所占比例的测试技术。对地球化学样品来说，它测定构成地球化学异常的元素赋存状态，其中包括元素的价态、元素化合物形式、元素与其他矿物的结合关系及分布形式等。

§ 1-2 岩石矿物分析的过程

岩石矿物分析的过程遵循定量分析的一般程序，即可分为样品制备、试样分解、测定和数据处理等步骤。对于某些固体进样的分析方法来说，可略去试样分解的步骤；对于某些组分复杂的岩矿试样，为消除共存组分的干扰，在测定前还需要增加分离和富集的步骤。岩矿分析流程如图 1-1 所示。

由于电子计算科学的发展，数学、物理等学科不断向分析化学渗透，当今的分析操作向自动化发展。如图 1-2 所示。

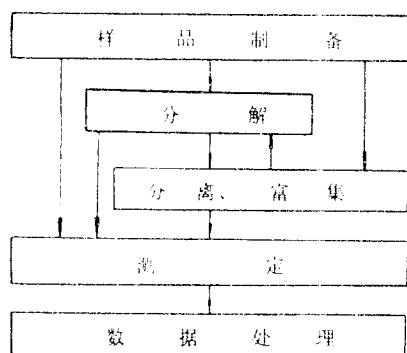


图 1-1 分析流程示意图

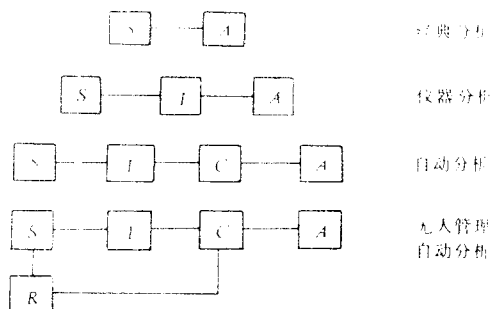


图 1-2 分析化学操作技术的发展

S—试样；A—分析工作者；C—计算机；R—无人管理系统；I—仪器

§ 1-3 岩石矿物分析的技术要求

一般例行的岩石矿物分析技术应能满足下列要求：

- (1) 能够测定较多元素，且具有较高灵敏度；
- (2) 有很高的精密度和准确度；

- (3) 测定的浓度范围宽；
- (4) 由于许多矿物难以分解，因此最好能够直接测试固体试样；
- (5) 能够消除基体效应与化学干扰；
- (6) 有可能进行自动或半自动操作；
- (7) 能进行批量测试，每个试样能够测定多种元素；
- (8) 成本低，方法安全，易于操作。

§ 1-4 岩石矿物分析的仪器分析技术

岩石矿物种类繁多，成分和结构复杂，含量高低不一，要求分析的项目多种多样，所以分析方法随分析化学的发展和试样的不同也在变化。据有关资料介绍，岩石矿物分析除了使用多种化学分析方法外，还越来越多地采用现代的仪器分析方法来获得结果。例如：

- (1) 光度法：分光光度法、动力分光光度法、荧光光度法、红外光谱法、化学发光法；
- (2) 电化学分析法：极谱分析法、示波极谱滴定法、溶出伏安法、离子选择电极法、电位滴定法、电流滴定法、库仑分析、其他电化学分析法；

表 1-1 我国八件水系沉积物元素定值使用的分析方法

方 法	元 素
原子吸收光谱法	<u>Ag</u> , <u>As</u> , <u>Ba</u> , (<u>Be</u>), <u>Bi</u> , <u>Ca</u> , <u>Cd</u> , <u>Co</u> , <u>Cr</u> , <u>Cs</u> , <u>Cu</u> , <u>Fe</u> , <u>Hg</u> , <u>K</u> , <u>Li</u> , <u>Mg</u> , <u>Mn</u> , <u>Na</u> , <u>Ni</u> , <u>Pb</u> , <u>Rb</u> , <u>Sb</u> , <u>Sr</u> , (<u>Y</u>), <u>Zn</u>
分光光度法 (或比色法)	(<u>Al</u>), <u>As</u> , <u>B</u> , <u>Be</u> , <u>Cd</u> , <u>Ce</u> , <u>Cr</u> , <u>Cu</u> , <u>F</u> , <u>Fe</u> , <u>Ga</u> , <u>Hg</u> , <u>La</u> , <u>Mn</u> , <u>Mo</u> , <u>Nb</u> , <u>Ni</u> , <u>P</u> , <u>Pb</u> , <u>Sb</u> , (<u>Si</u>), <u>Sn</u> , <u>Th</u> , <u>Ti</u> , <u>U</u> , <u>V</u> , <u>W</u> , <u>Zn</u> , <u>Zr</u>
发射光谱法	<u>Ag</u> , <u>As</u> , <u>B</u> , <u>Ba</u> , <u>Be</u> , <u>Bi</u> , (<u>Cd</u>), <u>Ce</u> , <u>Co</u> , <u>Cr</u> , <u>Cs</u> , <u>Cu</u> , <u>Ge</u> , <u>In</u> , <u>La</u> , (<u>Li</u>), <u>Mn</u> , <u>Mo</u> , <u>Nb</u> , <u>Ni</u> , (<u>P</u>), <u>Pb</u> , (<u>Sb</u>), <u>Sc</u> , <u>Sn</u> , <u>Sr</u> , (<u>Th</u>), <u>Ti</u> , <u>Tl</u> , <u>V</u> , <u>Y</u> , <u>Yb</u> , <u>Zn</u> , <u>Zi</u>
等离子炬-原子发射光谱法	<u>Ba</u> , <u>Be</u> , <u>Ca</u> , <u>Co</u> , <u>Cr</u> , <u>Cu</u> , <u>Fe</u> , <u>La</u> , <u>Mg</u> , <u>Mn</u> , (<u>Mo</u>), <u>Nb</u> , <u>Ni</u> , <u>Pb</u> , <u>Sr</u> , <u>Tl</u> , <u>V</u> , <u>Y</u> , <u>Zn</u> , <u>Zr</u>
中子活化法	<u>As</u> , <u>Ba</u> , <u>Br</u> , <u>Ca</u> , <u>Ce</u> , <u>Co</u> , <u>Cs</u> , <u>Cr</u> , <u>En</u> , <u>Fe</u> , <u>Hf</u> , <u>K</u> , <u>La</u> , <u>Lu</u> , <u>Na</u> , <u>Nd</u> , <u>Ni</u> , <u>Rb</u> , <u>Sb</u> , <u>Sc</u> , <u>Sm</u> , <u>Ta</u> , <u>Tb</u> , <u>Th</u> , <u>U</u> , <u>W</u> , <u>Yb</u>
X 射线荧光光谱法	<u>Ba</u> , <u>Co</u> , <u>Cu</u> , <u>La</u> , <u>Mn</u> , <u>Nb</u> , <u>Ni</u> , <u>P</u> , <u>Pb</u> , <u>Rb</u> , <u>Sr</u> , <u>Th</u> , <u>Ti</u> , <u>Y</u> , <u>Zn</u> , <u>Zr</u> 和 <u>Si</u> , <u>Al</u> , <u>Mg</u> , <u>Ca</u> , <u>Ti</u> , <u>Na</u> , <u>K</u>
同位素稀释质谱法	<u>Ce</u> , <u>Dy</u> , <u>Er</u> , <u>Gd</u> , <u>La</u> , <u>Nd</u> , <u>Pb</u> , <u>Pr</u> , <u>Sm</u> , <u>Yb</u>
极谱分析法	<u>As</u> , <u>Be</u> , <u>Bi</u> , <u>Cd</u> , <u>Cr</u> , <u>Co</u> , <u>Cu</u> , <u>Fe</u> , <u>Mn</u> , <u>Mo</u> , <u>Nb</u> , <u>Ni</u> , <u>P</u> , <u>Rb</u> , <u>Sr</u> , <u>Th</u> , <u>Ti</u> , <u>Y</u> , <u>Zn</u> , <u>Zr</u>
容量法	<u>Al</u> , <u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Mg</u> , <u>Si</u>
原子荧光光谱法	<u>As</u> , <u>Bi</u> , <u>Hg</u> , <u>Sb</u>
火焰光度法	<u>K</u> , <u>Li</u> , <u>Na</u>
离子选择电极法	<u>F</u>
重量法	<u>Si</u>

* 下有横线表示重要的测试方法；
 ** 有括号的表示不常用的方法。

- (3) 色谱分析法：离子色谱法、高效液相色谱-电化学检测法气相色谱；
- (4) 原子吸收光谱法：火焰原子吸收法、无火焰原子吸收法、氢化物发生原子吸收法；
- (5) 原子荧光光谱法；
- (6) 等离子炬-原子发射光谱法；
- (7) X 射线分析法：X 射线荧光光谱法、电子探针分析、质子诱导 X 射线发射分析；
- (8) 放射化分析法：中子活化分析法、其他放射化分析法；
- (9) 质谱分析法：火花源质谱法、同位素稀释质谱法、等离子体质谱法、二次离子质谱法、其他质谱分析法。

我国地质矿产部(地矿部)所制定的水系沉积物标准参考物质中元素定值采用了表 1-1 所示的多种分析测试方法。

选择分析方法时,应根据各种方法的特点、试样的组成和含量高低,以及对分析项目的准确度要求而定。

主要参考文献

- [1] George-Emil Baiulescu, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1987, 17 (4), 317—356.
- [2] Emo Pungor, Robert Kellner, Anal. Chem., 1988, 60 (10), 623A.
- [3] J. P. Willis, Z. Anal. Chem., 1986, 324, 855—864.
- [4] 张志龙、陈寿根、蔡树型, 分析实验室, 1988, 7 (5—7), 95.
- [5] 李家熙、朱玉伦, 岩矿测试, 1990, 9 (1), 1.

第二章 岩石矿物分析中的污染与损失

地质试样除了进行常量元素的分析外,还要进行大量的微量元素的分析。例如,对地矿部地球化学标样岩石 GSR1—6,除了测基体元素(%) SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 等外,还测定了微量元素 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Ag 、 As 、 Au ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、 B 、 Ba 、 Be 、 Bi 、 Br 、 Cd 、 Ce 、 Cl 、 Co 、 Cr 、 Cs 、 Cu 、 Dy 、 Er 、 Eu 、 F 、 Ga 、 Ge 、 Hf 、 Hg ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) Ho 、 I 、 In 、 La 、 Li 、 Lu 、 Mn 、 Mo 、 Nd 、 Ni 、 P 、 Pb 、 Pr 、 Rb 、 Sb 、 Sc 、 Se 、 Sm 、 Sn 、 Sr 、 Ta 、 Tb 、 Te 、 Th 、 Ti 、 Tl 、 Tm 、 U 、 V 、 W 、 Y 、 Yb 、 Zn 、 Zr 。

在分析过程中,尤其是微量元素的分析过程中试样的污染和损失是应十分重视的问题,因为它直接关系到测定结果的准确性。

§ 2-1 岩石矿物分析中的污染

在试样的分析过程中,容易引入一些其他物质,这些物质可能影响被测组分的测定而形成污染。污染源很多,大体可分四类,如图 2-1 所示。

一、环境污染

为了控制环境对分析试样的污染,首先应对污染的来源、程度和性质作出明确的判断,这样才有可能采取相应的防范措施。

1. 来自大气的污染

大气主要由氮、氧、氩和二氧化碳组成。此外,还含有一些微量组分,主要是其他惰性气体和氢。除了这些较为固定的组分外,大气中还含有经常变化的各类固态和液态微粒及气溶胶等外来组分,如地质构造元素、硫化物、氮化合物、碳化合物、卤化物、金属蒸气和有机金属化合物等,这些外来组分称为大气污染物。按其起源,大气污染物可分为自然起源和人为起源两大类:

自然起源产生的污染物——火山喷放的气体、火山尘;石油天然气自然排放出的烃类;汞矿床的汞蒸气;硫化物矿床所释放出的 SO_2 ;从海面吹来的氯化物;煤矿火灾所释放出的 CO_2 、 CO 、 SO_2 、烃类;由森林和草原火灾所引起植物分泌的芳香物和其他挥发性物质。

人为起源产生的污染物——燃烧固体和液体燃料时所释放出的 CO_2 、 SO_2 、烃类、汞蒸气;黑色、有色以及稀有金属矿石的冶炼过程中所释放出的 SO_2 、汞蒸气和各种金属粉尘;化学工业和原子能工业排放出的各种有害气体和放射性物质。

这些污染物环流在大气中,通过各种渠道进入分析实验室。因此,实验室内空气的组分

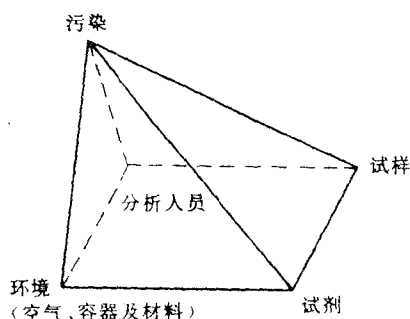


图 2-1 污染源

随着时间、空间的变化而变化。城市、乡村、山区与平原，以及喧闹的白天与幽静的夜晚，大气组分都会有所不同。大风促使污染物加速传播，雨雪又会使空气得到一定程度的净化。表 2-1 列出了部分地区大气微粒中痕量无机污染物的浓度，表 2-2 列出了北京中关村大气微粒中痕量有机污染物的浓度。

表 2-1 大气悬浮微粒中的痕量元素^(*)

浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	北京* (微粒半径 $<10\mu\text{m}$)	天津** (微粒半径 $<10\mu\text{m}$)	杭州
10^4-10^5	Ca, Si	Al, Si	
10^3-10^4	Al, Fe, K, Mg, S	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na	S, Ca
10^2-10^3	Mn, P, Ti	Mn, Pb, Ti, Zn	Cl, K, Ti, Fe, Pb, Zn
$10-10^2$		As, Cr, Ni, V	Cu, Mn
1-10		Se	Cr, Ni

*1981年3、7、9、12月多点测定结果平均值，Pb、Zn浓度小于检测下限；**1985年2月15—17日，11个采样点测定平均值。

表 2-2 北京中关村各监测点污染状况比较^{*}

污染物 采样点	供暖期			非供暖期		
	PAH	BaP	TSP	PAH	BaP	TSP
生活区(北区)	99.5	4.56	783	7.3	0.33	412
生活区(南区)	91.3	3.82	803	11.5	0.51	471
A点	186.3	7.98	1040	25.1	1.24	651
B点	78.6	3.66	875	11.4	0.64	765
B'点	81.9	3.26	731	9.17	0.50	426
C点	131.9	5.64	985	11.3	0.77	470

*1981年8月至1982年7月测定结果平均值，PAH：多环芳烃；BaP：苯并(a)芘；TSP：颗粒物；单位： $\mu\text{g} \cdot 100\text{m}^{-3}$ 。本表摘自蒋亨光、赵志运、环境化学，1984，3(3)。

如上所述，大气中含有各种无机和有机污染物，有些组分的浓度出乎意料的高，有时与待测组分的含量非常接近，甚至可能超过它。

痕量元素分析中要防止大气的污染必需对空气进行净化。分析实验室的设计、建设和使用上，应始终紧紧围绕着两个主要问题进行：一是控制和消除污染源，这是首要的和根本的；二是一旦发现污染，能够迅速而有效地从工作区内排放和消除之。

为了提高整个实验室空气的洁净度，可采用空气净化系统，将进入实验室的空气进行净化，净化流程如图 2-2 所示。

根据分析工作对空气质量的不同要求，将净化后的空气分别通入 A 区、B 区和 C 区。A 区为一般实验室区域，B 区和 C 区是关键性工作区，区内空气是经过过滤器过滤后的无尘空气。B 区用于无机痕量分析，C 区用于有机痕量分析。

空气净化系统能有效地净化空气，但成本高，一般实验室很难具备这种条件。另一种局部防尘设备——手套箱则较多地被实验室采用。常见的手套箱是用透明有机玻璃制成的密封

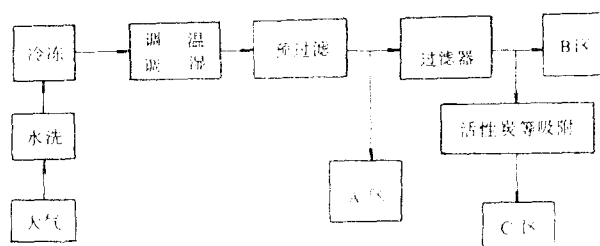


图 2-2 空气净化系统示意图

箱，它装有一双或几双软质手套。操作人员在箱外通过手套在箱内操纵仪器或进行各种操作。显然操作有些不便，但可以有效地避免空气中污染物对分析的干扰。此外，还可以控制箱内的气氛。例如用钢瓶或空气压缩机，使气体经过一系列洗涤净化装置输入手套箱内，使箱内操作在特殊的气氛中进行。

2. 来自容器材料的污染

分析全过程中，任何步骤都离不开容器。在痕量分析中待测元素的含量极低（一般为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，甚至更低的数量级），因此容器材料引起的外来污染便成为一个十分突出的问题。下面对常用的分析容器材料的成分、性能、可能引入的污染和容器正确的清洗方法分别进行介绍。

(1) 容器材料的成分及性能

(i) 硬质玻璃：分析实验室常用的玻璃器皿由硬质玻璃制成，硬质玻璃分为硼硅玻璃和铝硅玻璃。硼硅玻璃以派热克斯 (Pyrex) 为代表，其主要化学成分是： SiO_2 为 81.0%， B_2O_3 为 13.0%， R_2O_3 （三氧化二物）为 2.2%。铝硅玻璃以耶那 (Jena) 为代表，其主要化学成分是： SiO_2 为 74.5%， B_2O_3 为 4.6%， R_2O_3 （主要含 Al_2O_3 ）为 8.5%。此外，还有高纯熔融石英维可尔 (Vycor) 玻璃和耐碱玻璃，Vycor 玻璃含 SiO_2 为 96.3%， B_2O_3 为 2.9%， R_2O_3 为 0.4%。耐碱玻璃含 SiO_2 为 71%， B_2O_3 小于 0.2%， R_2O_3 为 16%，还含有 12% 的 Na_2O 和 K_2O ，由于含有碱金属的氧化物，所以称为耐碱玻璃。在本书中若没有另加说明，“玻璃”就是指的硼硅玻璃。

玻璃器皿在普通分析中获得广泛应用的原因有两点，一是有较好的化学稳定性和热稳定性，二是价格低廉。但玻璃器皿不适用于痕量分析。一方面，玻璃中的化学组分易被浸出，成为严重的污染（见表 2-3、表 2-4），另一方面，因玻璃容器表面吸附造成的损失也不可低估。

表 2-3 几种玻璃的耐化学作用能力⁽²⁾

溶 液	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	时 间 (h)	单 位 面 积 损 失 量 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)		
			硼 硅 玻 璃	Vycor 玻 璃	耐 碱 玻 璃
H_2O	80	48	0.002	<0.001	0.002
5% HCl	100	24	0.005	0.0005	0.01
$0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$	100	6	0.12	0.07	0.01
5% NaOH	100	6	1.4	0.9	0.04

表 2-4 从 Jena G26 中浸出的 Al 和 Fe³⁺

溶 液	加热时间 (h)	浸出金属 (μg)	
		Al	Fe
H ₂ O	1	0	0
HCl 0.3mol·l ⁻¹	0.5	0.3	0
HCl 0.3mol·l ⁻¹	1	0.5	0
HCl 0.9mol·l ⁻¹	1	0.9	0
NaOH 0.3mol·l ⁻¹	1	51	7
NH ₄ OH 0.3mol·l ⁻¹	0.5	7	0.3
NH ₄ OH 0.3mol·l ⁻¹	1	13	0.6
NH ₄ OH 0.9mol·l ⁻¹	1	16	1.3

表中数据是 30ml 溶液在沸水浴上加热后冷却 1h 测得。

石英有比玻璃更优越的性能，是痕量分析的优良容器材料。这些性能主要是：对无机酸（氢氟酸和热浓磷酸除外）有相当好的化学稳定性；热稳定性良好，允许长时间于 1000—1100℃ 温度下工作，但若受热温度超过 1200℃，则开始晶化，冷却时产生裂缝；热膨胀系数很小，可承受骤热或骤冷，便于加工和使用。

(iii) 刚玉：在金属氧化物制品中，刚玉（氧化铝）坩埚在高温灼烧试样中有一定实用价值。在灼烧温度不太高的情况下，其耐碱熔的能力较强，但易被酸式硫酸盐腐蚀。刚玉的纯度不高，性脆，很少用于痕量分析。

(iv) 铂：用于分析的金属器皿中，铂无疑是最重要的了。金属铂的最大特点是耐化学腐蚀，不与任何单一无机酸（包括氢氟酸）作用。将铂坩埚与浓 HCl、浓 H₂SO₄、HF（40%）和浓 H₃PO₄（85%）分别加热至冒烟，铂的损失量分别为 30—80μg、8—11μg、7—10μg 和 8—9μg。用碱金属的碳酸盐、硼酸盐、氟化物和酸式硫酸盐高温在铂坩埚中熔融，铂也表现出十分良好的化学稳定性，仅有十分之几至几毫克的铂损失。

(v) 聚乙烯：塑料器皿中以聚乙烯和聚四氟乙烯器皿最为重要。高压聚乙烯材料实际上仅含极微量金属杂质，广泛用作痕量分析中溶液的贮存器。

聚乙烯对酸、碱、盐的水溶液均很稳定，但氧化性介质（如高氯酸、硝酸、王水）对它破坏作用。在氧化剂和光长时间作用下，聚乙烯会变硬、变脆，并在表面出现裂缝。

聚乙烯材料的一个重大缺陷是耐热温度过低，超过 60℃ 时开始软化，故一般应在 <60℃（有的报导为 <80℃）的温度下工作。聚乙烯在 120—200℃ 温度下容易变形，可利用这一性质进行加工成型。当使用聚乙烯瓶贮存某些有机溶剂（如乙醚、丙酮），将发生肿胀，并溶于该溶剂中。

用聚乙烯制作的试剂瓶因孔隙度大，NH₃、H₂S、H₂O 等蒸气质点可以从容器壁逸出，长期贮存时将产生明显的损失。

(vi) 聚丙烯：聚丙烯材料的耐热温度高于聚乙烯材料，可以在低于 110℃ 温度下使用。但聚丙烯在合成过程中需用三乙基铅、三氯化钛等物质作催化剂，难免引入无机杂质，故聚丙烯较少用作痕量分析中的容器材料。但它普遍用作实验室水槽、水管和台面铺垫材料。

(vii) 聚四氟乙烯：聚四氟乙烯又称特氟隆或氟塑料-4（简称 PTFE），有塑料王之称。当今所有容器材料中，聚四氟乙烯的抗化学腐蚀能力最强，它既不与任何无机酸或碱作用，也

玻璃器皿可被氢氟酸、强碱溶液和热浓磷酸等化学试剂强烈腐蚀，但有耐稀酸、稀碱的能力，对浓酸溶液和中等浓度的碱液，耐侵蚀性则差一些。在测定痕量元素如 Si、B、Na 和 K 时，通常不采用硼硅玻璃器皿。但溶液与这种器皿短暂的接触，例如用吸液管来分取溶液是可以的。

(ii) 石英玻璃：石英玻璃一般由天然的或人工合成的石英砂在高温下熔制而成。前者所含单一杂质小于 10⁻³%；后者的纯度更高，仅含 10⁻⁶% 的 Fe、Al、Ca，10⁻⁶% 的 Na、B、Mn，10⁻⁷% 的 P 和 10⁻⁸% 的 Cu、Pb。由于石英中杂质的含量不同又分为：纯石英、透明石英、高纯石英、高纯合成石英，这些统称石英玻璃，通常简称为石英。

不与任何单一的有机溶剂起化学反应。聚四氟乙烯的热稳定性也优越于其他塑料，可以在低于 250℃ 温度下使用。但加热温度不得超过 330℃（软化温度），否则，因分解会产生剧毒气体。用作容器的聚四氟乙烯材料的纯度都很高，一般仅含 $10^{-5}\%$ 的 Al、Ca、Cu、Fe、Mg、Si 和 $10^{-3}\%$ 的 Na。以上优越性能使聚四氟乙烯容器在痕量分析中获得最为广泛的应用。以聚四氟乙烯取代铂制作蒸馏器用于氢氟酸的提纯，所含金属杂质可降低 2 至 10 倍；以聚四氟乙烯材料作容器的高压分解技术广泛用于生物、环境试样及其他难熔物质的分解，分析结果十分理想；聚四氟乙烯瓶用作试样或试剂长期贮存的容器比聚乙烯瓶更为合适。

聚四氟乙烯材料的主要缺点是热导性差，使试样分解的周期明显加长。此外，高的热膨胀系数使其在反复使用中易产生裂缝，密封性能也比较差。

表 2-5 比较了几种常用容器材料的纯度，从中可看出，硼硅玻璃材料中杂质含量最高，不适合用作痕量分析器皿。普通石英、高纯石英、聚四氟乙烯材料可供选用。表 2-6 对用于无机痕量分析的容器材料性能进行了比较。

表 2-5 常用容器材料的化学成分

杂质元素	玻璃碳	聚四氟乙烯	纯石英	高纯石英	硼硅玻璃
B	0.1	—	0.10	0.01	主体
Na	0.35	2.5	1.0	0.01	主体
Mg	0.10	—	0.10	0.10	600
Al	6.00	—	10—15	0.10	主体
Si	80—90	—	主体	主体	主体
Ca	70—80	—	0.8—3.0	0.10	1000
Ti	12.0	—	0.80	0.10	3
V	4.0	—	—	—	2
Cr	0.08	0.03	0.005	0.003	3
Mn	0.1	—	0.01	0.01	6
Fe	2.0	0.01	0.8	0.2	200
Co	0.002	0.002	0.001	0.001	0.1
Ni	5.0	—	—	—	2
Cu	0.2	0.02	0.07	0.01	1
Zn	0.3	0.01	0.05	0.1	2—4
As	0.05	—	0.08	1×10^{-4}	0.5—22
Cd	0.01	—	0.01	—	1.0
Sn	25—50	—	—	—	4
Sb	0.01	4×10^{-4}	0.002	0.001	7—9
Hg	约 0.001	10^*	1×10^{-3}	1×10^{-3}	—
Pb	0.4	—	—	—	30—50

* 主要取决于贮存条件

表 2-6 用于痕量分析的容器材料性能比较⁽²⁾

材料名称	最高工作温度 (°C)	对下列试剂抗化学腐蚀能力极差	渗透性
硼硅玻璃	600	氢氟酸、浓磷酸、氢氧化钠溶液	无
Vycor 玻璃	900	氢氟酸、浓磷酸、氢氧化钠溶液	无
石英	1100	氢氟酸、浓磷酸、氢氧化钠溶液	无
铂	1500	王水	无
玻璃液	600	无	无
聚乙烯	80 (高压工艺)	有机溶剂、浓硝酸、浓硫酸	可透性
聚丙烯	130	有机溶剂、浓硝酸、浓磷酸、氢氧化钠	可透性
聚四氟乙烯	250	无	可透性

应指出的是，一种完美无缺的“万能”材料实际上是不存在的，应根据分析要求和实际可能进行合理的选择。在符合要求的前提下，还应考虑尽量避免使用稀缺和昂贵的材料。

(2) 容器的清洗方法：容器表面的吸附物若未彻底清洗往往构成对另一个试样的污染。一个未洗净的容器留下的空白值可能相当于一个清洁容器空白值的数倍。可见，如何有效地清洗容器对痕量分析来说是极为重要的。

痕量分析对容器清洗的要求是：

- (i) 完全清除吸附在容器表面的残留物；
- (ii) 不从外部引入新的污染物；
- (iii) 有效地抑制容器表面化学组分的浸出。

为了达到上述要求，痕量分析有一套不同于传统方法的独特容器洗涤方法。表 2-7 综合了不同污染物的清洗方法。

表 2-7 不同材料容器沾污物的清洗方法⁽⁵⁾

编号	清洗试剂	清洗的污染物	容器材料
1	稀 HCl (1+1)	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
2	HCl (1+1) + 0.15% H ₂ O ₂	有机物	玻璃、石英、塑料
3	热洗涤剂	油脂	玻璃、石英、塑料
4	10% NaOH + 2% H ₂ O ₂	油脂	金属、玻璃、石英
5	重铬酸洗液	油脂	玻璃、石英
6	甲酸·H ₂ O ₂ ·H ₂ O (6+1+3)	污染物	金属、石英、特氟隆
7	HF (5-10%)	硅薄膜	金属、塑料
8	HNO ₃ (10-20%) 浸泡	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
9	HCl (1+1) + H ₂ O ₂ (6%) (1+1) 加热煮沸	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
10	HNO ₃ (8mol·l ⁻¹) 或 HCl (6mol·l ⁻¹) 浸泡	吸附的金属杂质	玻璃、石英、塑料
11	HNO ₃ -HCl (3+1) 煮沸	吸附的金属杂质	聚四氟乙烯
12	先用 10% NaOH-2% H ₂ O ₂ 混合液漂洗，再用 HCl (1+1) 或 HNO ₃ (1+1) 煮沸	吸附的金属杂质和油脂	聚四氟乙烯
13	非离子表面活性剂 OP-7 或 OP-10	污染物	聚乙烯、有机玻璃、聚四氟乙烯
14	5g (NH ₄) ₂ CO ₃ + 5g EDTA + 1g OP-7 溶于 1 升水中 170°C 漂洗	污染物	聚乙烯、有机玻璃、聚四氟乙烯

二、由于试剂和水的污染

在分析中要得到正确的分析结果,还必须充分考虑所用试剂和水中的杂质对测定的影响。

1. 来自水的污染

在分析中,因为水的用量比试剂用量要大得多,所以对于水的纯度必须特别注意。分析用水应该预先纯化,纯化的目的是将水中杂质减少到不影响被测元素测定的水平。常用的纯化方法如下。

(1) 蒸馏法:蒸馏能从水中除去水溶性有机质和能电离的无机杂质以及胶质固体。蒸馏水的质量随水源构成、蒸馏器本身的材料以及蒸馏次数而不同。通常金属蒸馏器所得蒸馏水质量次于硼硅玻璃和透明石英蒸馏器所得蒸馏水(见表 2-8)。

蒸馏水中存在的金属杂质往往是制取过程中产生的,或者由蒸馏器材料浸提而来的,可通过重蒸馏法将其减少至可忽略的程度,如表 2-9 所示。

表 2-8 蒸馏水的电阻率⁽¹⁾

蒸馏方式	电阻率 (MΩ·cm)
金属蒸馏器中一次蒸馏	0.1—0.5
硼硅玻璃蒸馏器中一次蒸馏	0.5
硼硅玻璃蒸馏器中三次蒸馏	1.0
透明石英蒸馏器中三次蒸馏	2.0

表 2-9 用不同方法蒸馏的水中金属含量⁽²⁾

蒸馏方法	金属含量 (μg·l ⁻¹)				
	Cu	Zn	Mn	Fe	Mo
用镀锡的 Cu 釜或 Cu 釜蒸馏	10	2	1	2	2
用 Pyrex 瓶一次蒸馏	1	0.12	0.2	0.2	0.002
用 Pyrex 瓶二次蒸馏	0.5	0.04	0.1	0.1	0.001
用 Pyrex 瓶三次蒸馏	0.4	0.04	0.1	0.1	0.001

用透明石英蒸馏器多次蒸馏,能获得高纯水,这种水的有机杂质比较少。在蒸馏器中加入高锰酸钾可以除去有机污染物。但这种水不宜用于痕量无机分析。

(2) 离子交换法:蒸馏水或自来水通过离子交换树脂柱,水中重金属含量能减少至极低的水平,如表 2-10、2-11、2-12 所示。

表 2-10 通过阳离子交换树脂柱后蒸馏水中金属杂质含量⁽²⁾

纯化方式	金属杂质含量 (μg·l ⁻¹)		
	Cu	Pb	Zn
实验室蒸馏水	200	55	20
离子交换水,一次通过	3.5	1.5	<10
离子交换水,五次通过	0.0	1.0	<10
重蒸馏水(全 Pyrex 蒸馏器)	1.6	2.5	<10

注:使用的阳离子交换树脂为 Amberlite IR 100

表 2-11 通过混合离子交换树脂后蒸馏水中金属含量⁽²⁾

元素	Mg	Ca	Ba	Pb	Zn	Cr	Fe	Ni
μg·l ⁻¹	2	0.2	0.006	0.02	0.06	0.02	0.02	0.002

表 2-12 蒸馏水和离子交换纯化水中痕量杂质比较⁽²⁾

纯化方式	杂质 (μg·l ⁻¹)			
	Ca	Al	Mg	Si
在透明石英蒸馏器中蒸馏	0.07	0.5	0.05	5
蒸馏水经单床离子交换柱(聚乙烯柱)	0.03	0.1	0.01	1