

地质科技资料选编（五十五）

发射光谱分析方法 资料选编

地质部情报研究所编

一九八〇年七月

目 录

1. 发射光谱分析和地球化学..... (1)
2. 岩石和矿物中某些元素的定量光谱分析方法..... (15)
3. 天然物质中微量元素的发射光谱测定方法..... (37)
4. 土壤、植物和其他一些生物材料中微量元素的光谱
测定方法..... (44)
5. 在电感耦合高频等离子体—原子发射光谱法中一种
改进的超声雾化器和常规的气动雾化器的多元素分
析检出限和样品雾化效率..... (63)
6. 144兆周电感耦合射频等离子体中激发温度、电
离温度和电子温度以及正离子浓度的测量..... (72)

发射光谱分析和地球化学

苏联科学院西伯利亚分院地球化学研究所

Л. Л. Петров

地球化学调查中光谱分析的应用

光谱分析用于解决地球化学问题的初步尝试，是从它作为一种物质的研究方法产生的时候起就开始了。它在地球化学中的广泛应用，无疑是从 В. И. 维尔纳茨基的工作开始的。В. И. 维尔纳茨基被认为是把这种分析方法推广于地球化学调查实践中的创始人，是俄罗斯的第一位光谱分析人员。В. И. 维尔纳茨基的光谱研究成果以及各种分析方法问题，都总结在他的一九〇九年在一九一六年的著作《地壳中化学元素的分布标志》^[1]，《地壳光谱学资料》^[2]中。

В. И. 维尔纳茨基对方法的技术装备很关心。他的实验室开始时仅有分光镜，用氧气火焰作激发源。其中最现代化的分光镜（Хильгер厂商）具有波长计算鼓轮。先由三人测量波长，而后取其算术平均值。照像记录的优越性，很快得到 В. И. 维尔纳茨基的重视。于 1912 年 В. И. 维尔纳茨基的实验室就装备了衍射光栅摄谱仪。在他当时的工作中，还应当指出的是把光谱法与化学手续配合起来使用。

В. И. 维尔纳茨基对许多元素（Rb、Cs、Tl、In、Bi、Cu 等）做了光谱测定，这些工作至今基本上仍具有历史价值。

关于光谱法发展的道路，В. И. 维尔纳茨基认为：“……在可见光谱的范围扩大方面开辟了无限的可能性。红外光谱区研究很差……对短波紫外线研究和应用得很少。在这两方面，无疑地我们的知识将会扩大到目前我们甚至未必能理解的程度”。他还认为研制和掌握各种激发源，也可扩大光谱方法的能力。

根据 В. И. 维尔纳茨基的意见，地球化学中光谱法的任务，也就是它的发展方向包括有：各个元素的光谱研究，地壳中化学元素分布量的光谱研究，探索类质同像系元素和查明矿物学问题的光谱研究，解决有关矿石形成问题的光谱研究，区域地球化学调查光谱分析。

国内外地球化学调查的进一步发展，充分证实了 В. И. 维尔纳茨基所指出的地球化学中光谱方法的正确性。三十年代 В. М. 戈尔德施米特等所做的元素地球化学的研究工作^[3]，主要是以光谱分析为基础的。研究了不同成因的矿物和岩石中 Be、B、Sc、Ga、As、Se、Rb、Cs、Ge 和 Rf-金属（这里原文可能有误，应改为 Pt 族金属——编译者注）的分布。还在三十年代，诺达克夫妇就用发射光谱分析研究了铍和铂族金属的地球化学。大量的定量测定使他们改变了对化学元素分布量的看法，并确定了某些规律性。

苏联从 1930—1940 年，发射光谱用于解决地球化学和地质问题方面的文献有 60 多篇，

从前五年(约10篇)和后五年(50多篇)文献数的差别上就可看出发展情况。1940—1950年出现了100多篇文献,都是阐述岩石、矿物和矿石分析方法以及发射光谱分析在地质——地球化学中的应用的。1930—1950年之间,文献的内容是各种各样的,涉及到各种不同天然物体的分析问题。如陨石、天然水、石油水和石油、各种土壤、煤、植物和其他生物、沉积岩、变质岩和火成岩以及构成这些岩石的矿物,还有各种矿石等的分析。对石灰岩、铝土矿、铁矿、多金属矿床矿物、云母、锡石和白钨矿、稀有金属伟晶岩和矽卡岩矿床的矿物中元素的分布规律进行了研究。研究了钾、钠和稀有碱元素(锂、铷、铯)、铝、铈、镓、锗、铍、镍、钴、钒、钛、锰、锡、钼、钨、锌和铜、钢和镉、砷和金、某几个稀土元素、钷和铈、镱、某几个铂族元素。研究时取了岩石样、钻孔岩心样、重砂、微包体等。

工作选题主要涉及方法研制、各种地质体中元素分布规律的查明、或者是解决地质体的地层分析问题。在地质体对比选题方面有:按微量元素进行地质剖面对比,按微量元素进行油层对比,煤层层位对比。

在这几年里,国外积极采用发射光谱分析法来研究岩石和矿物中稀有元素的分布,如阿伦斯研究了云母和长石中的锂,火成岩各种矿物中的铈和铷,云母中的锡和钢,德扎弗研究了石榴石族中的钇和稀有元素;勃列里研究了科罗拉多火成岩中的Co、Ni、Cr、V、Pb、Zn、Zr、Sc等;瓦格格和米特切尔研究了斯卡耶尔加阿尔德(Скаергаард)侵入体岩石中稀有元素的分布;萨哈马研究了某地岩石中的分散元素;诺科尔德斯和米特切尔研究了火成岩及其矿物的主要元素和次要元素之间的关系;希麦尔做了花岗岩和伟晶岩的光谱分析。

由于发射光谱分析方法本身的发展以及各种方法和仪器的出现,有必要对已积累的知识加以总结。战前就出现了许多光谱分析的书籍,苏联有С.Э.弗里什^[4]和А.Н.菲利波夫^[5]的著作,其他国家有格格拉赫^[6]和舍伊别^[7]的著作。

在战后年代里,苏联出版了一些专著:有С.Л.曼杰利什塔姆的^[8],А.К.鲁萨诺夫的^[9],В.К.普罗科菲耶夫的^[10],其他国家有阿伦斯的^[11]。光谱方法指南和谱线表的出现^[12]、仪器方面的巨大成就、新的样品引入放电区的方法的掌握、发生器的大批生产以及其他一些方法上和理论上的成就,所有这一切促使发射光谱分析方法更为广泛地渗透到地质部门地球化学研究和普查、勘探工作的实践中。地球化学实践工作要求提高金属量测量样品和其他地质样品分析的灵敏度和准确度。

五、六十年代期间,出现了金属量测量规范^[13]和金属量测量样品光谱分析指南^[14],提出了矿物原料近似定量光谱分析方法^[15],出版了矿物原料分析专著和谱线表^[16-18]以及供水晶和玻璃摄谱仪用的元素的火焰、电弧和火花光谱图表^[19-21]。在其他国家与地质—地球化学问题有关的分析工作量也增长了。根据英格尔松的资料^[22],1954年以前美国地质协会地球化学和岩石学分会每年做75000个分析,包括400000个测定。设立了一个专门的局来处理(统计和科学处理)这么大量的资料。

С.М.卡特钦科夫积极宣传和运用发射光谱分析做地质剖面^[23]、含油层^[24]和红层^[25]对比,研究沉积岩和石油中小量化学元素的分布规律^[26]。他写了一本岩石光谱分析指南^[27]。

另外,对各种火成岩中杂质元素分布规律的研究,也吸引着地球化学人员的注意。С.Р.诺科尔德斯和Р.阿尔连的工作就是这种研究工作的一个例子^[28],他们用大量实际资料探

讨某些钙碱性火成岩、碱性火成岩和拉斑玄武岩类火成岩中造岩元素含量变化时杂质元素 P、B、Ga、Cr、V、Mo、Li、Ni、Co、Sc、Zr、Mn、Y、Sn、La、Sr、Pb、Ba、Rb、Cs、Tl 的变动情况,不同程度地论述了杂质元素分布规律的一些基本问题。他们的杂质元素的全分析数据,都是用发射光谱分析法取得的。

研究人员对天然水中微量元素的分析方法很重视^[20, 30],对微光谱分析问题也十分重视^[31, 32]。

1957年在莫斯科召开的地球化学会议^[33]对地球化学中光谱法的进一步发展影响很大。这个会议证实了研究稀有元素分布规律对了解岩石形成过程的重要性。同时,地球化学的发展把另一问题——根据矿石和岩石的相互关系阐明稀有元素的地球化学——提到了日程上来,极其需要在更高水平上研究各个元素的地球化学。

所有这一切,决定了光谱分析方法的主要发展方向——研制并在实际工作中运用某些元素的光谱定量测定方法。

这方面可以指出的工作有 T. Ф. 鲍罗维克-罗马诺娃关于碱元素和碱土元素的光谱测定^[34], H. B. 阿尔纳乌托夫的关于矿物原料中锆的光谱测定^[35], 岩石、矿石、矿物、土壤中金^[36, 37]、氟^[38]、铈^[39]、钨^[40]、硒^[41]、汞^[42, 43]、硼^[44]、铈^[45]测定方法的研究。出现了火成岩中小量钼和钨的化学光谱测定方法^[46]和钼、铈、铈、铈的化学光谱测定法^[47]。

在研制稀土元素化学光谱测定方法方面,学者们作了很大努力^[48, 49]。在地球化学工作中使用光谱分析数据越来越广泛。A. A. 别乌斯关于《铈的地球化学和铈矿床的成因类型》一书,在很大程度上是以发射光谱分析数据为基础的^[50]。Л. B. 塔乌松的著作《火成岩中稀有元素的地球化学》,亦相当广泛地引用了光谱分析数据^[51]。这一时期,其他国家出现的以发射光谱分析数据为基础的著作有图列基扬和卡尔普关于铈的地球化学,绍乌关于铈和铈的地球化学,安杰尔松关于铈的地球化学^[52]等。

A. П. 维诺格拉多夫^[53]对这一时期的著作评述指出,各个元素的地球化学不仅限于研究岩石和矿物中元素的含量;研究人员还力求找出岩石和岩相中元素分布性质不同的原因。稀土元素、铈—铈、铈—铈、铈—铈以及许多其他的相近元素对,开始被用作地质过程的可能指示标志。

因此,对稀有元素及其分析更加注意了。除了大量的单个著作以外,还出现了地质材料中稀有元素光谱分析的专门指南^[54-56],而且就矿石光谱分析的某些物理问题又进行了资料总结^[57],光谱分析应用于地质科学的问题也继续受到注意。还有隆齐赫等人关于金属矿床普查中光谱分析应用的著作^[58]。还有一些人研制出快速分析方法^[59],研究了矿石、矿物和岩石用普通电弧^[60]和三相电流电弧^[61]粉末吹样光谱分析的特点,闪烁法光学发射光谱分析^[62]及它在分散物质化学非均匀性研究中的应用^[63],研制了爱沙尼亚库克油页岩^[64]和方铅矿^[65]中微量元素的化学光谱测定法,一些生物圈对象的光谱分析法^[66]等等。

发射光谱分析和现代地球化学问题

在与天然物质成分研究有关的地球化学调查中,研究人员不仅以发射光谱方法为基础,而且也运用了并正在运用大量的其他分析方法,例如质谱法、X光荧光法、中子活化法、分光光度法、比色法、极谱法、原子吸收法和经典化学方法等。近年来,普通化学方法与现代仪器分析方法的联系,无疑更加密切了。在地球化学工作所采用的方法中,如何认识发射光谱分析的现实地位?看来,要正确评价发射光谱分析在地球化学其他分析方法中的地位,必须对地球化学专业机关现有的实验室基地进行分析,还必须对使用地球化学资料的地球化学工作出版物进行分析。发射光谱实验室不论在苏联科学院系统,还是在苏联地质部系统都是所有主要地球化学机关分析部门的一个必须的基层单位。光谱分析法在一些主要研究所中占有明显的地位。如В. И. 维尔纳茨基地球化学和分析化学研究所、金属矿床地质学岩石学矿物学地球化学研究所、稀有元素矿物学地球化学结晶化学研究所、全苏矿物原料研究所、苏联科学院西伯利亚分院地质地球物理研究所、苏联科学院远东科学中心(ДВНЦ)地质研究所、乌克兰科学院矿物地球化学物理学研究所、哈萨克斯坦科学院地质研究所等。苏联科学院西伯利亚分院地球化学研究所全所最大的分析实验室,是发射光谱分析实验室,而化学实验室中最大的是火焰光度测定组和吸收光谱组。实际上在地球化学实验室所有化学组中,分析过程—不论是碱金属元素测定,还是与光谱配合的其他方法(Ta、Nb、Zr、Hf或Au)——都或多或少要与发射光谱法有联系。

根据“苏联地质部系统分析工作的改进”一文^[67]所述,苏联地质部系统1971—1972年每年分析工作总量约为两万万个测定,其中约95%进行半定量分析(基本上是光谱分析),只有5%进行定量分析。定量测定主要(74%)是用化学方法完成的,物理方法主要是发射光谱和核物理方法的应用正在逐年增多,1965年为5%,1969年为23%,1971年为26%。(据1977年苏联《Очерки аналитической химии》一书报道,1975年已提高到50%——编者注)。

分析一下1963年到现在的地球化学出版物,即可看出,在区域地球化学问题、一定类型地质体中元素分布问题或是某些元素的地球化学问题方面,基本上都运用发射光谱法。

大致观察一下1963年到现在的地质—地球化学学位论文的题目和内容,也可得出这样的结论。据很不完整的资料统计,约有200种著作主要是采用发射光谱分析法来查明区域地球化学特征、某些元素的地球化学或一定类型地质体的地球化学的。

В. В. 利亚霍维奇《花岗岩类造岩矿物中的稀有元素》^[68]一书中所使用的12500个元素测定中,有一万个以上是用光谱法做的。

还有一种最客观、明显的评价地球化学中各种分析方法所占地位的手段,那就是鉴定标准样品时各种分析方法的应用实例(如美国的G-1和W-1,德国的一套标准——花岗岩、页岩、玄武岩、石灰岩,以及美国一套新的六种岩石的标准)。数据列于表1。

标准G-1和W-1测定了47个元素(按1964年的情况)^[69]。在被测元素数目方面,发射光谱法(发射光谱分析和火焰光度测定)、中子活化法和使用同位素稀释法的质谱分析所提供的的应用可能性是相近的。中央地质研究所标准系列(ZG 1, DDR) 56个杂质元素中

用光谱分析的有31个元素,用火焰光度法测定的有5个元素^[70]。美国新的标准系列^[71]测定了58个杂质元素,其中39个是用发射光谱分析的,3个元素是用火焰光度法测定的。表1的数据除了可对发射光谱的地位有个概念以外,还可以对近十年来其他分析方法在现代地球化学中的某些应用趋势有所了解 and 估价。中子活化法和X光荧光法提供使用的可能性是较大的。比色法的意义较小,次于分光光度法。同位素稀释质谱法的应用明显较少,而原子吸收分析法的意义则越来越大。

对目前光谱方法在地球化学中的应用进行的分析指出,在现代地球化学十五个大问题的解决方面^[72],光学光谱法只有在放射性(以及U、Th、K⁴⁰的地球化学)、同位素分析和绝对年龄测定上应用较少。在解决以下地球化学问题时,光谱分析是物质成分的主要研究方法之一,这些地球化学问题有:地球、陨石和太阳中各个元素的分布量(提供地壳到莫霍面主要类型岩石的成分数据具有重要意义)、复土—地壳—水圈—大气层系统中的分异作用、地壳岩石(伟晶岩、碱性岩石、变质片岩等)的成因、成矿作用、火山作用、沉积过程和沉积岩、生物地球化学、矿物种类以及类质同像的研究等等。

表 1 标准样品中用各种不同方法测定的杂质元素数目

分 析 方 法	标 准 样 品 系 列		
	G-1和W-1(47)*	ZG1(56)	G-2等(58)
发射光谱分析	25	31	39
火焰光度法	6	5	3
原子吸收	—	8	10
中子活化(不同形式的)	28	28	32
X光荧光	6	27	23
分光光度法	4	26	8
比色法	11	1	6
极谱法	4	1	4
质谱法(同位素稀释)	26	—	5

* 括号中指的是每个标准系列测定的元素数目。

在解决区域地球化学课题时以及在矿产的地球化学普查中,光谱分析占优势。在解决各个元素地球化学课题方面,发射光谱法的优越性是无疑的。近几年来直至目前,已经完成了许多以发射光谱数据为基础的各个元素的地球化学著作^[73-76]。

地球化学所研究的课题在不断扩大,并很快形成了新的课题——如宇宙化学、火山作用地球化学(不十分新,但很有意义)、玄武岩层和深成物质的地球化学。它们具有现代的意义并引起人们的重视。此外还产生了对地球化学普查的新要求(提高普查深度,查明弱晕)。

所有这一切,对分析方法又提出新的任务。

无疑,地球化学研究中光谱分析的进一步应用远景如何,决定于它的主要参数(灵敏

度、准确性和效率)对地球化学课题的适应程度。因此,根据现代地球化学课题的要求,简单探讨一下每个参数的情况。

分析的最重要参数之一就是灵敏度(检出限),灵敏度理解为样品中最小可检出的元素浓度。图1纵坐标(对数比例尺)是某些化学元素用发射光谱分析法的检出限数据(C),

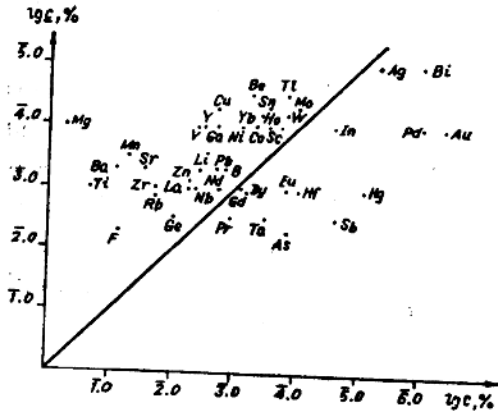


图1 一些化学元素用普通发射光谱分析所得到的检出限数据与花岗岩类(酸性)岩石中这些元素的克拉克含量的对比

横坐标是酸性岩石中这些元素的克拉克值(根据1962年A.П.维诺格拉多夫的数据),也采用了对数比例尺。从图1可以看出,这些元素中的大多数检出限都在 10^{-3} — 10^{-5} %,而其中许多元素的灵敏度对于分析酸性成分火成岩中相当于克拉克值和低于克拉克值的含量是足够的。还可以看出,对于一大批元素,直接光谱测定的灵敏度是不够的。这一批元素有:金、钼、许多稀土元素、铅以及易挥发元素——铟、铋、汞、砷、锑等。为达到测定易挥发元素所必须的灵敏度,通常采用各种形式的室电极。室电极由各种不同的材料(钢、石墨、石英)做成,加热也有各种方式,采用电弧、电炉、气体火焰等。要达到难挥发元素测定所必须的灵敏度,通常采用化学预富集手段,而后再用光谱结束测定。

许多这样的方法都是人们所熟知的,且广泛运用于地球化学研究工作中。然而分析灵敏度和现代地球化学的要求的关系问题却不是那么容易解决,因为在转向分析其他对象时,尽管某一部分元素的灵敏度增高了,而另一部分元素光谱直接测定的灵敏度却不够了。现以基性岩为例,在分析花岗岩类物质以后,转向分析辉长岩类和似玄武岩,无疑对磷、钨、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、银有利,因为基性岩中上述元素的含量较高,而对铀、铍、钨、铀、氟、锡、氯、铯等不利,因为基性岩中它们的克拉克值比酸性岩中的为低。

宇宙化学研究——分析各种陨石,近来又分析月球样品——对分析灵敏度提出了特殊的要求。但是,正像月岩的光谱分析应用经验表明的那样,该方法也有一定成就。据文献^[77]介绍,在分析《Луна—16》自动站送回的月球土壤时,用定量方法同时测定火成岩中的钒、钴、铬、镍、铜、钨、锡、铅和钼,效果很好(灵敏度 10^{-4} — 10^{-5} %)。用色层法把稀土元素进行化学分组富集,使它们的含量达到 $n \times 10^{-3}$ % (富集系数~50)以后,采用缓冲剂和《载体》,既可测定地面玄武岩,又可测定表土岩中几乎全部稀土元素。

采用等离子炬测定易挥发但难激发元素(S、P、Cl、F、B)的方法,是一种好方法^[77]。还有其他提高灵敏度的方法。如,在惰性气体气氛中以及在CO₂气氛中进行电弧放电,可降低检出限,主要是由于背景和干扰减少。在解决灵敏度问题中有意义的方向之一,是研究磁场对电弧放电的影响。适当改变等离子体的几何形状,使放电区中颗粒的迁移速度减慢,可提高信号数值。当样品中元素分布不均匀时,闪烁光谱分析法可使检出限降低两个数量级以上^[78]。运用分离和测量弱分析信号的方法,有提高灵敏度的希望^[79]。

地球化学所用的分析数据的准确度是迫切要解决的问题。显然,地球化学分析的任务和

对象是多样的，因而对分析方法准确度的要求就不可能是一样的。阿伦斯提出了一个关于花岗岩和辉绿岩中稀有元素的含量分布图（图2），从图中可以看出不同元素分散度的差别是很大的。如在这两种岩石中铈的含量分散度很小，而铬的分散度很大。由此可清楚地看出在元素含量天然分散度与对分析分散度要求之间的相互关系，因而必须区别对待分析方法的准确度。

分析准确度应理解为分析的再现性和精度。

各种各样的地球化学任务对系统误差和偶然误差数值的要求不同，可以遇到许多对一种误差要求不很严格，而对另一种误差要求却很严格的实例。

光谱法的速度尽管很快，但是它的效率提高仍是一个问题。提高效率有两个基本方法：（1）采用光量计，（2）照像记录时谱图解释自动化。定量分析和近似定量分析这两个基本分析类型之间的差别逐渐减小，是光谱分析的趋势之一。

改进近似定量方法，可使准确度提高，它的准确度在浓度小时与定量测定的准确度相近。如果使用多道光量计，定量测定的效率也会增高。多道光量计在其它国家也用于粉末样品的分析。

改进光谱分析参数的最重要途径，就是研究整个方法和部分分析曲线的理论。理论研究对提高光谱分析的灵敏度、再现性和精度有很大帮助。

解决地球化学问题所采用的分析方法是多种多样的，这就对研究人员提出许多问题，不仅有与为解决具体的地球化学任务选择适宜方法有关的问题，而且还有关于每个分析方法的优缺点问题。发射光谱法的特点是灵敏度和效率相当高，另外还具有简便、提供信息多等特殊优点，这就使它变成了现代地球化学的主要分析方法之一，无疑在不久的将来，它将具有相当巩固的地位。

发射光谱在地球化学普查中具有非常巩固的地位。这不仅是由于该方法的信息多（当然是最重要的因素），而且也由于该方法简便，且效率高的缘故。米尔列尔^[8]对金属矿床地球化学普查中物质的一些分析方法的特征和远景进行了比较，得出的结果是有意义的。他研究了发射光谱、原子吸收、X光光谱和放射活化法。

1. 在地球化学样品的大批分析中，近似定量光谱分析对于大多数元素是比较灵敏和有效的，而原子吸收比较准确。至少在近几年里，第一种方法仍是地球化学普查的主要分析方法。

2. 这两种方法的指标有趋于接近的远景。在最佳情况下，这两种方法对于地球化学普查都将是有益的。

3. 对于一种地球化学方法，即水化学方法来说，发射光谱分析的优越性减少了。这里直接把定量原子吸收法用于水样较为合适。

4. 在直接普查方法中（普查Be、B等）放射活化法最有益。

光谱法除了一般的分析应用以外，在地球化学中还有另外的一些远景。虽然许多微区研

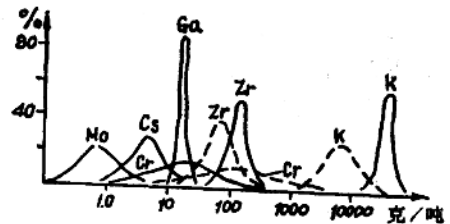


图2 阿伦斯关于花岗岩（实线）和辉绿岩（虚线）中几个元素含量的频率分布图

究问题,目前用电子微探针顺利地得到解决,但光谱微区分析仍然相当有前景。解决矿物—地球化学问题的研究工作量是很大的,很可能随着强度较大的激光光源的掌握,要解决的问题将更多。同位素成分地球化学研究中光谱分析的应用可能是相当有意义和有成效的,因为同位素光谱分析法比质谱法的效率高(准确度次于质谱法)。同位素光谱分析用于解决某些地球化学问题,尤其是用于解决绝对年龄问题的工作目前正在进行^[82-86]。

光谱法也可能用于矿石组分和地质体中元素赋存状态的研究^[87]。

光谱分析手段的改进、灵敏度和准确度的提高,促使光谱法开始作为研究方法而得到应用。研究熔融体的热动力性质就是这种应用的一个例证^[88]。

地球化学和发射光谱分析之间的密切关系,过去是这样,现在是这样,将来也必将是这样。

参 考 文 献

- [1] Вернадский В.И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. — В кн.: Избранные сочинения, Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 419—485.
- [2] Вернадский В.И. Материалы для спектроскопии земной коры. — В кн.: Избранные сочинения, Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 486—505
- [3] Гольдшмидт В.М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л., ГОНТИ, 1938. 244 с.
- [4] Фриш С.Э. Техника спектроскопии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1936. 189 с.
- [5] Филиппов А.Н. Спектральный анализ и его применения. Л.—М., ОНТИ НКТП, 1937. 472 с.
- [6] Герлах В., Герлах в. Химический эмиссионный спектральный анализ. М.—Л., 1938. 217 с.
- [7] Шейбе Г. Химический спектральный анализ. Л., ОНТИ, 1938. 195 с.
- [8] Мандельштам С.Л. Введение в спектральный анализ. М., Гостехиздат, 1946. 260 с.
- [9] Русанов А.К. Спектральный анализ руд и минералов, М., Госгеолгиздат, 1948. 259 с.
- [10] Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Часть I и II. М., Гостехиздат, 1951. 368 с. и 327 с.
- [11] Ahrens L.H. Spectrochemical Analysis. Cambridge, Addison—Wesley Press, 1950. 267 p.
- [12] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. Таблицы спектральных линий. М., Гостехиздат, 1952. 560 с.

- [13] Соловов А. П. Инструкция по металлометрической съемке. М., Госгеолтехиздат, 1957. 98 с.
- [14] Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлометрических проб. М., Госгеолтехиздат, 1959. 120 с.
- [15] Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1959, 58 с. + 10 планшетов.
- [16] Индиченко Л. Н. Спектральный анализ минеральных веществ., М., Изд-во АН СССР, 1960. 189 с.
- [17] Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Файн Э. Е. Спектральные линии для анализа минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1957. 35 с.
- [18] Клер М. М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья (Таблицы спектральных линий). Изд-во Ленинградского ун-та, 1960. 216 с.
- [19] Русанов А. К., Ильясова И. В. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М., Госгеолтехиздат, 1958. 120 с. + 60 планшетов.
- [20] Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Марзуванов В. Л., Наймарк Л. Э. Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа. М., Госгеолтехиздат, 1959. 46 с. + 23 планшета.
- [21] Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Наймарк Л. Э., Исмагулова К. И. Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа. Алма-Ата. Изд-во АН КазССР, 1960. 82 с. + 28 планшетов.
- [22] Ingerson E. Geochemical Work of the Geochemistry and Petrology Branch U.S. Geological Survey. — "Geoch. Cosmoch. Acta", Vol. 5, N1, 1954, P. 20—39.
- [23] Катченков С. М. Применение спектрального анализа для корреляции геологических разрезов. (Изв. АН СССР. Серия Физ.), 1956, №5, с. 670—672.
- [24] Катченков С. М. Корреляция соленосных толщ по данным спектрального анализа. (Новости нефтяной техники), 1955, сер. Нефтепромысл. дело, выпуск 12, с. 3—6.
- [25] Катченков С. М., Виноградова А. Б. Корреляция красноцветных отложений по химическим элементам, определяемым спектральным анализом. — В кн.: Геохимический сборник—4. Л., Гостоптехиздат, 1957, с. 174—180. (Труды ВНИГРИ, вып. 28).
- [26] Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. (Труды ВНИГРИ, вып. 143) Л., Гостоптехиздат, 1959, 271 с.

- [27] Катченков С.М. Спектральный анализ горных пород. Л., Гостоптехиздат, 1957. 215с.
- [28] Нокколдс С.Р., Аллен Р. Геохимические наблюдения. М., ИЛ, 1958. 175с.
- [29] Гусяцкая Э.В., Логинова Л.Г. Руководство по спектральному определению микроэлементов в сухих остатках маломинерализованных природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1956. 20 с.
- [30] Еременко В.Я. Спектрографическое определение микроэлементов в природных водах. М., Изд-во АН СССР, 1960. 80 с.
- [31] Генкин А.Д., Королев Н.В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. — (Геология рудных месторождений). 1961, № 5, с. 64—79.
- [32] Хитров В.Г. Микроспектральный анализ порошков методом врасывания в дуговой разряд и его особенности. — В кн.: Материалы 8 совещания работников лабораторий геологических организаций. М., 1961, с. 33—38.
- [33] Геохимия редких элементов в связи с проблемами гетерогенезиса. Труды симпозиума. М., Изд-во АН СССР, 1959. 167 с.
- [34] Боровик-Романова Т.Ф. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочно-земельных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1956. 184 с.
- [35] Арнаутов Н.В. Спектрографическое определение германия в минеральном сырье. Новосибирск, изд. Сибирского отделения АН СССР, 1959. 62 с.
- [36] Сафронов Н.И., Поликарпочкин В.В. Спектрозолотометрическая съемка как метод поисков золоторудных месторождений, не сопровождаемых механическими ореолами (россыпями). — В кн.: Новое в методике и технике геолого-разведочных работ. Л., Гостоптехиздат, 1958, с. 100—108. (Труды ВИТР, вып. 1).
- [37] Лившиц Д.М., Кашлинская С.Э. Спектральный метод определения золота, платины, палладия и родия в бедных продуктах (руды, шлаки, сбросовые растворы). — (Ж. анал. хим.), 1957, вып. 6, с. 714—717.
- [38] Огнев В.Р. Эмиссионный спектрографический анализ фтора по молекулярной полосе СаF. 1958, с. 281—286. (Труды Сибирского физико-технического института, вып. 36).
- [39] Сатпаева Т.А., Калинин С.К., Файн Э.О. О содержании фтора в медных рудах Дзержазгана. — (Вестник АН КазССР), 1959, № 5, с. 52—59.

- [40] Сатпаева Т.А., Калинин С.К., Файн Э.Е. О содержании осмия в рудах Джезказганского месторождения. — (Вестник АН КазССР), 1960, №8, с. 29—31.
- [41] Чесноков О.Ф., Сухневич В.С. Спектральный метод определения селена в порошковых пробах. — (Заводская лаборатория), 1960, №12, с. 1372.
- [42] Сергеев Е.А., Степанов Б.А. Методика спектрального анализа металлометрических проб на ртуть. — В кн.: Материалы 10 совещания по спектроскопии, т. 2. Львов, 1958, с. 371—374.
- [43] Шиллинг М.Л. Спектральный анализ ртути в горных породах. — (Заводская лаборатория), 1956, №4, с. 447—450.
- [44] Шиллинг М.Л., Пометун Е.А. Спектральное определение бора в горных породах. — (Заводская лаборатория), 1959, №12, с. 1471—1474.
- [45] Пометун Е.А., Боярова В.И. Количественное определение цинка в почвах спектральным методом. — (Журн. аналит. химии), 1961, т. 16, вып. 1, с. 103—105.
- [46] Павленко Л.И. Химико-спектральное количественное определение малых количеств молибдена и вольфрама в изверженных горных породах. — (Журн. аналит. химии), 1960, т. 15, вып. 4, с. 463—466.
- [47] Крипберг И.А., Цыханский В.Д. Спектрохимическое определение малых количеств ниобия и тантала в горных породах. — (Журн. аналит. химии), 1962, т. 17, вып. 4, с. 466—470.
- [48] Зайдель А.Н., Фафурина Э.И., Якимова П.П., Яковлева С.С. Спектральное определение редкоземельных элементов, выделяемых из горных пород. — (Вестник ЛГУ, Физика и химия), 1960, №4, вып. 1, с. 48—59.
- [49] Русанов А.К., Алексеева В.М., Ильясова И.В., Хитров В.Г. Спектрографическое количественное определение малых содержаний редкоземельных элементов в горных породах и минералах. — (Журн. аналит. химии), 1962, т. 17, вып. 7, с. 809—819.
- [50] Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960. 330 с.
- [51] Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд-во АН СССР, 1961. 232 с.
- [52] Геохимия редких элементов. Сборник статей. М., ИЛ, 1959. 534 с.
- [53] Виноградов А.Б. Геохимия за рубежом. — (Изв. АН СССР, Серия геол.), 1961, №7, с. 3—11.
- [54] Русанов А.К., Алексеева В.М., Хитров В.Г. Количественное спектраль-

- ное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. М., Госгеолтехиздат, 1960. 196 с.
- [55] Калинин С.К., Файн Э.Е. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962. 240 с.
- [56] Боровик-Романова Т.Ф., Беляев Ю.И., Кущенко Ю.И., Павленко Л.И., Савинова Е.Н., Фарафонов М.М. Спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 240 с.
- [57] Райхбаум Я.Д. Некоторые физические проблемы спектрального анализа руд. — Автореф. докт. дис. Томск, 1962. 28 с.
- [58] Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., (Недра), 1969. 296 с.
- [59] Хохлов В.В. Ускоренные методы спектрального анализа как основа изучения распределения различных химических элементов в толщах осадочных пород. Автореф. канд. дис. Л., 1961. 18 с.
- [60] Батова Н.Т. Особенности количественного спектрального анализа с вдуванием порошков в плазму дугового разряда. Автореф. канд. дис. М., 1967. 27 с.
- [61] Гусельников А.А. Особенности спектрального анализа руд, минералов и горных пород методом вдувания порошков в плазму дуги трехфазного тока. Автореф. канд. дис. М., 1970. 38 с.
- [62] Крестьянинов А.Г. Исследование и разработка сцинтилляционного метода оптического эмиссионного спектрального анализа. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1968. 21 с.
- [63] Стахеев Ю.И. Исследования в области методов количественного измерения химической неоднородности дисперсного вещества. Автореф. канд. дис. М., 1966. 22 с.
- [64] Иоханнес Э.Я. Химико-спектральный метод определения микроэлементов в эстонских кукерситах. Автореф. канд. дис. Таллин, 1966. 20 с.
- [65] Хедреярв Х.Х. Разработка химико-спектральных методов определения редких и рассеянных элементов в эстонских галенитах. Автореф. канд. дис. Таллин. 1967. 31 с.
- [66] Грибовская И.Ф. Разработка спектральных методов анализа некоторых объектов биосферы и их применение в биогеохимии. Автореф. канд. дис. М., 1971. 20 с.
- [67] Еремеев А.Н., Карус Е.В., Остроумов Г.В., Сочеванов В.Г., Савосин С.И. Совершенствование аналитической службы в организациях Министерства геологии СССР. — (Советская геология), 1973, № 12,

с. 3—9.

- [68] Ляхович В.В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М., (Недра), 1972. 200 с.
- [69] Fleischer M. Summary of new data on rock Samples G—1 and W—1, 1962—1965. — "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1965, vol. 29, P. 1263—1284.
- [70] Schindler R. Standardgesteinproben des ZGI. 5 Mitteilung, Stand der Spurenelementanalyse der Gesteine GM, TB, BM und KH. — "Zeitschrift für angewandte Geologie", B. 18, Hf. 5, 1972, S. 221—228.
- [71] Flanagan F.I. U.S. Geological Survey standards. II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. — "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1969, vol. 33, № 1, 81—120.
- [72] Виноградов А.П. Геохимия. — В кн.: Развитие наук о Земле в СССР. М., (Наука), 1967, с. 70—90.
- [73] Легейдо В.А. Геохимия олова в гранитоидах Восточной Сибири. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1967. 17 с.
- [74] Петров Л.Л. Геохимия бериллия в гранитоидах Восточной Сибири. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1969. 24 с.
- [75] Траянова М.В. Использование спектральных методов определения рубидия, стронция, свинца, гафния для изучения геохимии гранитоидов урала. Автореф. канд. дис. Свердловск, 1973. 29 с.
- [76] Кузнецова Э.Ф. Исследование закономерностей распределения висмута в горных породах и рудах Казахстана спектрографическим методом. — Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1973. 16 с.
- [77] Карякин А.В. Повышение чувствительности прямого спектрального анализа. — В кн.: Успехи аналитической химии. М., (Наука), 1974, с. 17—28.
- [78] Крестьянинов А.Г., Раймбаум Я.Д., Корецкая А.Д., Маркова Н.М. Сцинтилляционный способ спектрального анализа золота в рудах. — (Журн. прикл. спектр.), т. 10, 1969, вып. 1, с. 17—21.
- [79] Славный В.А. Предельная чувствительность регистрации спектральных линий. — (Журн. прикл. спектр.), т. 6, 1967, вып. 5, с. 695—706.
- [80] Ahrens L.H. The spectrograph in Geochemistry and Cosmochemistry. — "Soil. Science", vol. 83, 1957, N 1, P. 33—41.
- [81] Миллер А.Д. Сравнительная характеристика и перспективы некоторых методов анализа вещества при геохимических поисках рудных месторождений. — В кн.: Геохимические методы при поисках и разведке рудных

месторождений, вып. 2. М., 1971, с. 123—148.

- [82] Старик И.Е., Александрук В.М. Применение спектрально-изотопного анализа к стронциевому методу определения возраста. — (Докл. АН СССР), т. 150, 1963, № 4, с. 904—906.
- [83] Жиглинский А.Г., Зайдель А.Н., Кунд Г.Г. Спектральный метод определения Rb^{204} . — (Геохимия), 1963, № 1, с. 88—91.
- [84] Каштан М.С., Булатов В.В., Зыкова И.С. Спектральный метод изотопного анализа свинца. — (Геохимия), 1967, № 5, с. 633—636.
- [85] Eichhoff Hans I. Spectrochemische Untersuchungen zur geologischen Alterbestimmung nach der Rubidium. — Strontium Methode — "Z. analyt. Chem.", 1967, Bd. 226, № 1, s. 89—100.
- [86] Белобров И.П., Зарецкая Н.П. Спектральное определение изотопного состава лития. — В кн.: Исслед. в обл. хим. и физ. методов анализа минерального сырья. Вып. 3. Алма-Ата, 1973, с. 148—157.
- [87] Андреева Т.Б., Туркин Ю.И. Определение компонентов состава руд методом эмиссионного спектрального анализа. — В кн.: Инструментальные и химические методы анализа. Л., Изд. ЛГУ, 1973, с. 12—17.
- [88] Альмухамедов А.И., Лосева А.Ф., Лужнова М.А., Райхбаум Я.Д. К возможности определения термодинамических активностей компонентов в силикатных расплавах спектроскопическим методом. — В кн.: Ежегодник СибГЕОХИ-1972. Иркутск, 1973, с. 367—371,

地质情报所程光琪摘自“Эмиссионный спектральный
анализ в геохимии” 1976, стр. 9—24
地科院测试所王伟莹审校

岩石和矿物中某些元素 的定量光谱分析方法

苏联科学院西伯利亚分院地球化学研究所 Л. Л. Петров 和 Е. В. Смирнова 等

一、铍的测定

根据哈尔特曼、诺沃谢洛娃和巴查诺娃的数据,可以满足测定铍所需的灵敏度的方法有:光谱法、放射活化法、桑色素荧光法、铍试剂2(Бериллон 2)比色法。其中最灵敏的方法是荧光法和光谱法。光谱法除灵敏度高外,生产率高也是它的优点。

铍是具有高强度谱线的元素,当蒸发元素浓度高于 $n \times 10^{-5}\%$ 的矿石和矿物时,在碳电弧光谱中就出现这样的谱线。因此,用光谱法测定地质样品中的铍,一般没有特殊困难。有戈尔德施米特、佩捷尔斯、皮鲁奇尼、别乌斯和隆日娜等编著的方法指南供分析人员参考,可测定矿物和岩石中浓度为0.001—1%的BeO。但是随着铍的地球化学工作的复杂化以及被分析对象的扩大,所采用的上述方法灵敏度就显得不够了。

在研究不同岩石中铍的分布问题以及铍的迁移、富集和分散规律时,必须分析成分极其不同的样品。而有的方法对成分的影响效应未加考虑,导致分析结果产生系统误差。后来出现了阿列克谢耶娃和鲁萨诺夫以及一些其他研究人员的方法,这些方法在很大程度上消除了样品成分的影响。有些文献专门论述了岩石和矿物中铍的光谱测定问题。

据文献介绍,对于低浓度的铍,样品成分的影响效应显著增大,对不同谱线的影响也各不相同。如对Be II 313.04HM谱线强度的影响比对Be I 234.86HM线要大得多。

Be II 313.04HM的谱线强度对温度的依赖性较大(即对样品成分的依赖关系大),而采用Be I 234.86HM作分析更合适些。

研究工作表明,样品成分对Be I 234.86HM谱线强度有较大影响,为消除或减小这种影响,需采用缓冲混合物加以解决。缓冲混合物由60%碳粉和40%氧化钙组成,100克缓冲混合物加2—3.5克氯化钴。用这种混合物与被分析样品粉末以1:1的比例稀释,对于花岗岩、正长岩、闪长岩来说,它们的分析直线实际上重合成一条线。分析结果良好。

分析各种不同矿物中的铍,问题较大,因为花岗岩类岩石的造岩矿物在化学成分上的差别,比辉长白岗花岗岩岩石的成分差别要大。采用50%碳粉,43%氧化钙和7%氯化钠组成的缓冲混合物,结果要好得多。

分析矿物中铍的工作表明,用缓冲混合物以1:4的比例稀释矿物,对于成分极其不同的矿物来说,影响仍然存在。用缓冲混合物稀释样品,稀释程度增加导致铍的谱线强度减小,即灵敏度受损失。所以在分析非铝硅酸盐组成的矿物中的小量铍时,最好用相应矿物作基体