

矿物原料中 锆的光谱测定

〔苏联〕H.B.阿尔瑙托夫 著

章志仁等译

中国工业出版社

矿物原料中 锗的光谱测定

中国科学院地质研究所地质部 编

地质出版社

中国工业出版社

矿物原料中锆的光谱测定

[苏联]И.В. 阿尔珀托夫 著

章志仁等译

中国工业出版社

本书叙述了矿物原料（煤灰、鉄和硫化物矿石、黄玉和云英岩）中以及它们的加工产品（焦炭、烟尘、炭黑、鋅生产的废料等）中鋻的光譜定量測定方法。此外，还叙述了水和溶液中微量鋻（1微克/升）的測定方法，近似定量測定鋻的快速法，以及空气吹入法快速定量測定鉄矿石中的鋻。

本书供分析工作者、地质工作者、地球化学工作者和技术加工选矿人員参考。

全书由章志仁、张韞、吳朝衡翻譯，由熊功乡、蔣鉄珊审核。

Н. В. Арнаут
СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ГЕРМАНИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АН СССР

Новосибирск-1959

* * *

矿物原料中鋻的光譜測定

章志仁等譯

*

地质部地质书刊編輯部編輯（北京西四羊市大街地质部院內）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张2·字数35,000

1964年12月北京第一版·1964年12月北京第一次印刷

印数0001—2,980·定价(科六)0.28元

*

統一书号：15165·3739(地质-309)

目 录

緒 言.....	1
鍺的定量測定方法的概況.....	4
煤灰、貝褐炭-褐煤、焦炭、炉渣、炭黑中鍺的 測定.....	32
铁矿石中鍺的測定.....	34
黄玉和石英-黄玉云英岩中鍺的測定	36
閃鋅矿矿石、精矿和鋅产生的烟尘中鍺的測定.....	39
溶液中和水中鍺的測定.....	41
矿物原料中鍺的快速近似定量測定法.....	46
参考文献.....	55

緒 言

鍺屬門捷列夫周期表第四族元素，原子序數 32，原子量 72.6，在化合物中具有 +2 和 +4 兩種化合價。鍺屬於分散元素。它在地殼中的含量（克拉克值）按 А. П. 維諾格拉多夫 (Виноградов) 的數據 (1956) 等於 $7 \times 10^{-4}\%$ 。

在岩石圈內大部分的鍺置換硅而分散在硅酸鹽中。這首先是由於鍺和硅的離子半徑大小相近，此外，它們的能量常數大小、晶格參數、電離勢以及它們的化合物的分子體積都很接近。同時，可以看到鍺特別容易置換結合較弱的硅酸鹽四面體中的硅。

在地球化學作用中鍺與硅、鐵、錫、鈦、鋯、碳、銅、鋅、鎳、砷，即與在周期表中處於相鄰位置的元素緊密地結合在一起。在地殼中鍺主要聚集在硅酸鹽、硫化物、鐵礦石和可燃性有機岩中。

由於鍺在地殼組成中的含量不高以及它的特有的原子結構，鍺很少形成獨立礦物。鍺通常以類質同象混入物的形式參加到礦物內，分散於其它物質的晶格中。鍺的獨立礦物屬於硫鹽之類。現已知鍺的礦物有五種：

鍺石—— $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge}) \cdot \text{S}_4$,

硫銀鍺礦—— Ag_3GeS_6 ,

硫銅鍺礦—— $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{As}, \text{Sn}) \cdot \text{S}$,

黑硫銀錫礦—— $4\text{As}_2\text{S}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_2$,

硫銀鉛鍺礦—— $28\text{PbS} \cdot 11\text{As}_2\text{S} \cdot 3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ 。

所有这些矿物都是稀有的，而它們的大規模的积聚是非常少見的。

尽管現有分析方法的灵敏度不够高，因而使得对鍮的存在分散形式研究得还不够，但根据已积累的資料可以推测在不同的地球化学条件下鍮的性状。例如，已知在高温条件下鍮几乎表現不出亲硫的特性，而是分散在硅酸盐生成物中，除黃玉云英岩外，一般都不形成大的工业富集。这样的富集只有在低温热液阶段才会出現，并与硫化物矿物組合，主要是与閃鋅矿有关。鍮的最大富集形成于表生作用条件下，首先与含煤沉积有关，其次与含鉄沉积物有关。

光譜分析方法曾多次被用来测定沉积岩、矿物和煤灰中的鍮。值得指出的是，鍮元素是 K. 文克列尔 (Винклер) 首次用光譜分析发现的。B. M. 戈尔德斯密特 [13] 曾指出，当研究岩石圈中鍮的分布情况时可以广泛采用对矿物、岩石和矿石的光譜半定量分析。集耳別尔明茨 (Зильберминц)、魯沙諾夫、科斯特里金 (Кострикин) 等 [18, 24] 利用炭电弧作为光譜激发光源进行了煤灰中鍮的半定量测定。

A. K. 魯沙諾夫的著作應該是第一个闡述定量测定鍮的方法的著作 [43, 44]。作者用紙条法将样品引入交流电弧测定了煤灰中含量范围为 0.01—1% 的鍮。

經過相当长的一段时间以后，才出現了大量的定量测定鍮的著作 [3, 5, 9, 12, 14, 24, 34, 40, 41, 45, 52, 53, 54, 57, 65 等]。这些著作中絕大多数是用光譜方法测定煤灰中的鍮，采用直流炭电弧作为光譜激发光源。被分析的煤灰样品装在下电极作为阳极。测定灵敏度不超过 0.001% [12, 25, 40, 56, 62]。仅有薩杰奇基-卡尔多什 (Садечки-Кардош) 和宾乔 (Бенке) [65] 在测定匈牙利的煤灰时灵敏度曾达到过 0.0004%。他們用 15 安培电

流，从阳极蒸发 30 毫克样品曝光时间 9 秒。

皮特(Питт)和弗列特涅尔(Флетнер)曾用稍为不同的方法将分析煤灰引入直流电弧中^[62]。把煤灰和碳酸锂按 1:4 比例制备的样饼装入下炭电极，然后蒸发 60 秒。预燃时间为 15 秒。灵敏度达到 6 微克/毫升。

利用交流活化电弧作激发光源来测定锆的工作做得还十分有限^[3, 34]。

加里斯(Гаррис)用光谱化学法进行过硅酸盐中锆的测定^[57]。获得了高的绝对灵敏度——50 毫升样品中 0.05 微克的锆，然而，方法不能满足快速的要求，因为分析前样品的制配(蒸馏分离)费时很多。

还有不少研究者采用预先将矿石转变成溶液，随后自溶液中测定锆的方法^[14, 51]。

在分析伊尔吉利德麦特(Иргиледмет)有色和稀有金属矿石时拟定了锆、铟和镓的定量测定方法^[41]。用断续交流电弧作光谱激发光源，将放置在旋转圆盘上的分析粉末引入弧焰中。称取约 0.5 克混有缓冲剂的样品，缓冲剂是炭粉和碳酸氢钠按 1:1 或 1:4 的比例配成，样品借水玻璃粘置在铜或铝质转盘上。这个增加引入弧焰中样品量的方法曾由 Я.Д. 赖赫巴乌姆(Райхбаум)使用来测定了十万分之几或更低量的锆。

有关硫化物矿石、硅酸盐、烟尘和水中锆的光谱测定的著作还很少。有关测定铁矿、黄玉和黄玉云英岩中锆的著作向来就没有。

本书在一定程度上可以弥补这个缺陷。为了使这个方法更快地应用到生产实验室的实际工作中去，本方法的拟定工作是用标准仪器进行的。

鍺的定量測定方法的概況

儀器和激發光源

由于鍺的最靈敏綫是在紫外波段，而中等色散率水晶攝譜儀 ИСП-22/28、Q-24、Hilger—的分辨能力和光強不但能滿足高含量鍺的測定需要，特別有意義的是還能測定低含量的鍺（ $\leq 0.001\%$ ）以及其它大多數元素。用標準三透鏡系統來照明攝譜儀狹縫。為了使最大光量自弧焰中心部分進入攝譜儀狹縫，在第二透鏡前的中間光欄的高度應該不小於 5 毫米。當測量低含量時（ $< 0.0007\%$ ）應採用單透鏡系統，並使弧焰清晰成像於攝譜儀狹縫上。

使用活化交流電弧作為光譜激發光源。可以利用工業部門所生產的 ДГ-2，ДГ-1 或 ПС-39 發生器中的任何一種產生活化交流電弧。

在 МФ-2 或 МФ-4 測微光度儀上測量譜綫和背景的黑度。

分析物質引入弧焰的方法

當分析各種各樣的和組分複雜的原料時很難選擇出這樣一種同時能保證測定具有高靈敏度和精確度的物質引入弧焰的方法。能保證提高分析靈敏度的某些引入方法從結果的精確度方面來看常常是不能令人滿意的。另一方面有些將試樣原料引入弧焰中的方法雖提高了分析精確度可是卻降低

了灵敏度。

許多研究者在測定鎘時，採用了不同的將分析粉末样品引入弧焰中的方法：載在紙條上^[9, 43, 44]，撒礦于水平電極之間^[44]，採用旋轉圓盤^[41]，從下電極孔穴中蒸發^[12, 34, 56]等。基於物質部分蒸發的前三種方法能得到高的灵敏度，但要求比較大的样品量——0.1—5 克。必須準備相當大量的样品，在許多情況下會帶來更多的困難。首先對於精煤的輕部分、炭黑、揮發性灰分、在濾器上沉淀的輕灰的分析便是如此。

從炭電極孔穴中將被分析粉末完全蒸發的方法固然可能分析少量稱量的样品，而且分析結果受物質的化學組分的影響很小^[44]。然而此種辦法會使譜帶黑度增強和譜綫數量增加，在組分相當複雜的礦石中測定鎘便很困難，至於在某些基體中，例如在鐵礦石中，簡直就不可能測定小含量的鎘。眾所周知，選擇適當的工作條件自下電極孔穴中分離蒸發的方法得到高的灵敏度和足夠的精確度，尤其重要的是它可以進行少量样品中鎘的測定^[3, 5, 65]。

因此，利用鎘在弧燒初期從下電極孔穴中產生部分蒸餾的辦法，分析各種各樣原料中的鎘是最適合的也是最簡單的。

我們在进行分析和研究工作时，曾採用此種辦法作為重要方法。

分析綫和內標的選擇

水晶光學系統的攝譜儀用於 2000—6000 Å 波長範圍，幾乎所有主要的鎘綫都在此波段內；其最強綫是 2651.18 Å；3039.06 Å；2709.63 Å；2691.34 Å；2754.59 Å；2651.57 Å；2592.54 Å；3269.49 Å；2497.96 Å（按在交流電弧光譜中出現的次序排列的）。

当定量测定低量锶时 通常使用它的最强线 $2651.18 \text{ \AA}$ 和 $3039.06 \text{ \AA}$ 。在某些情况下由于分析物质中有其它元素的谱线位于锶线附近并与锶线重迭, 因此, 利用这两条锶线的其中任何一条作为分析线时常有困难。

极弱的铁的火花线 $2651.29 \text{ \AA}$, 弱铈线 $2651.12 \text{ \AA}$ 和钡线 $2651.22 \text{ \AA}$ 都干扰最灵敏的锶线 $2651.18 \text{ \AA}$, 同时试验样品中含有大量铅时还会有部分遮盖这条锶线的宽带出现。使用谱线 $2651.18 \text{ \AA}$ 进行定量分析时在某些情况下可能发生错误, 这是因为有铍线 $2650.78 \text{ \AA}$ 和铝线 $2652.49 \text{ \AA}$ (例如, 黄玉和黄玉云英岩的分析) 辐射背景与之重迭。

使用锶线 $3039.06 \text{ \AA}$ 进行定量分析时可能受到弱铁线 $3039.32 \text{ \AA}$ 与强钡线 $3039.36 \text{ \AA}$ 的干扰。铈线 $3039.19 \text{ \AA}$ 以及钡和钋的弱线实际上不会与锶线重迭, 因为这些元素仅在锶完全蒸发之后才开始明显地蒸发。

当锶含量在大范围内变化时, 对于整个含量范围利用同一分析线是不行的。在灰分中锶含量 $>0.05\%$ 时锶线 $2651.18 \text{ \AA}$ 和 $3039.06 \text{ \AA}$ 具有过大强度, 在 $0.06-1\%$ 的含量范围内我们曾使用次灵敏线 $2691.34 \text{ \AA}$ 作为分析线, 此线具有适宜的浓度灵敏度。由于干扰线的重迭在不能使用较灵敏线 $2651.18 \text{ \AA}$ 和 $3039.06 \text{ \AA}$, 测定低含量的锶的情况下建议使用波长为 $2691.34 \text{ \AA}$ 的锶线。例如在含有绿柱石和锡石的黄玉云英岩或者带有方铅矿混入物的闪锌矿以及其它可能共生组合中锶的测定就需如此。

采用的分析线与干扰分析元素的谱线, 以及干扰元素的检查线都列于表 1。

实际工作中会有要求在锶线上扣除杂质谱线干扰影响的情况。例如, 在铁矿石中使用谱线 $3039.06 \text{ \AA}$ 进行锶含量的

鍺的分析綫和干扰元素綫

表 1

鍺的分析綫 λ	显示灵敏度 %	直接定量測定范围 %	干扰元素和它們的譜綫 λ	干扰元素的检查綫 λ	干扰分析元素 的大致含量 %
2652.18 I	3×10^{-4}	0.0005—0.06	Fe I—2651.29(2) Pb—2647—2659 (寬帶) Al—2652.5 Be—2650.8	Fe I—2649.46(70)	在交流电弧中 不出現 >3% >20% >0.05%
3039.06 I	7×10^{-4}	0.001—0.1	Fe—3039.316(20) In—3039.356(1000)	Fe—3014.175(40) In I—3256.09(1500)	>10—15% >0.001%
2691.34	3×10^{-3}	0.006—1	Fe—2691.5(5)	Fe I—2692.25(20)	50%

附注：1. 在閃鋅矿和黃玉中显示灵敏度显著提高 ($1 \cdot 10^{-4}$)。

2. 括号內的数据依据加里宁的譜綫强度。

測定時在某些情況下需要對鐵綫 $3039.32 \text{ \AA}$ 產生的影響加以校正。

在鎳綫上重迭的鐵綫可用下列方式扣除。在通常工作條件下，是測量鐵綫 $3039.32 \text{ \AA}$ 和鄰近某些較強的鐵綫的相對強度，這些較強的鐵綫被稱為檢查綫 ($3014.175 \text{ \AA}$)。強度比值為 0.45。在任何分析中，如果鐵綫 $3014.175 \text{ \AA}$ 不出現，則可以確信鐵綫和鎳綫不發生重迭；如果檢查綫出現了，從鎳綫 $3039.06 \text{ \AA}$ 和鐵綫 $3039.32 \text{ \AA}$ （已校正背景）的總強度中必須扣除校正。將鐵綫 $3014.175 \text{ \AA}$ （已校正背景）的強度乘以 0.45 即得校正值。扣除校正值就得到鎳綫 $3039.06 \text{ \AA}$ 強度的正確值。

圖 1 上有按鎳綫 2651.18 和 $3039.06 \text{ \AA}$ 繪制的磁鐵礦的工作曲綫。在這里曲綫 3 是扣除了鐵綫 $3039.32 \text{ \AA}$ 對鎳綫 $3039.06 \text{ \AA}$ 的干擾影響而繪制的。

內標的選擇

當分析礦物組分複雜的樣品時，通常採用近似於分析元素的物理化學性質的物質作為內標元素。而且在分析樣品中不應該含有內標元素。

從文獻資料中已知，測定鎳時可以應用元素 Bi、Sn、Cd、As、Cu、In 作為內標元素^[3,12,14,34,41,44]。

在各種不同類型組分的礦物原料及選礦產品等物質中測定鎳時，選擇內標元素遇到很多困難。在硫化物礦石和閃鋅礦中存在着大量上述元素。在選礦產品和煙道灰中有些與鎳具有相似揮發性的元素伴隨存在。

因此，實際上必須針對不同的具體情況選擇內標元素。

最近鋼鐵分析者經常採用分析綫附近的背景作為定量分

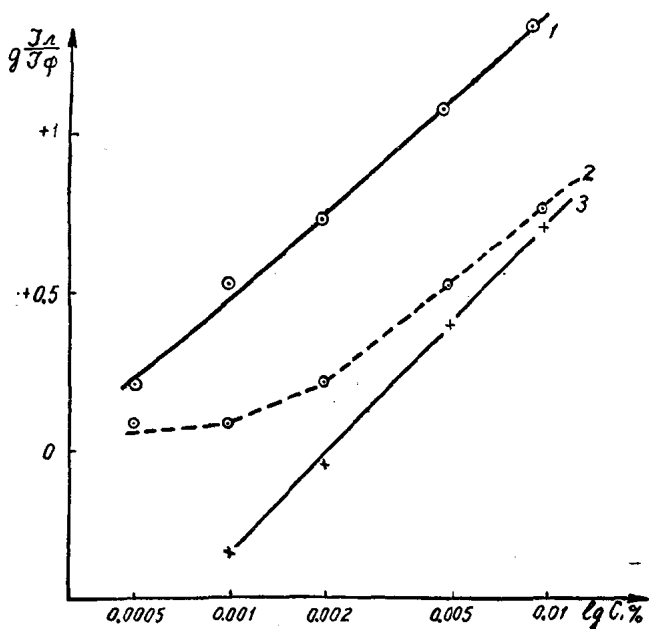


图 1 磁铁矿的工作曲线

1—按谱线 2651.18 Å 绘成的曲线；2—按谱线 3039.06 Å 绘成的曲线；3—按谱线 3039.06 Å 并计算了铁线 3039.32 Å 的干扰影响而绘成的曲线

析的内标[3、8、37]。

确实，如果样品光谱的背景产生于样品的基体，可以采取这样的背景为内标。在此种场合下有许多优点：因为在很小光谱范围内进行强度测量，可以避免在不同波长范围内相板特性的差异；背景强度易于从谱线强度中扣除[8、37]。此外，在分析时缩短了准备样品的时间以及缩短了测光过程的时间。

当分析少量物质时（薄层物，烟道灰，沉淀等等）要求特别精确地加入内标元素，因为加入量稍不准确在测定时会加大误差。

我們曾就利用鍺綫附近的背景作为内标的可能性进行了研究[3、4、45]。煤灰、炉渣、炭黑作为研究的对象，为了检查分析結果利用鍺为内标平行地进行 鍺 的 測定。按占 煤灰 重量 2 % 計算，將鍺以碘化鍺水溶液形式加入到标准和分析样品中。鍺綫 $3039.06 \text{ \AA}$ 对 鍺綫 $2980.63 \text{ \AA}$ 以及 鍺綫 $3039.06 \text{ \AA}$ 对 邻近背景的强度比例的多次測定表明，在分析結果上只有不很大的差別。三次平行实验結果的再現性前者为 $\pm 4-5\%$ ，后者为 $\pm 6.5\%$ 。在分析实验中 使用 氧化鋁为内标与背景方法相比较一般不显示出优越性。以后的工作实践和大量的同样样品用化学分析所得結果的对照，亦証实可以使用背景作为内标。此时应该遵守以下的条件：应在没有任何譜綫和带光譜的光譜区域中，在譜綫的同一边以及在与譜綫等距离处測量背景的黑度；被測量的背景部分应接近于譜綫。元素的分析綫和背景的关系不是严格一致的，为了得到滿意的分析結果，要求在样品光譜中的背景强度与在标准光譜中的背景强度相差不应超过 $20-25\%$ 。

工 作 条 件

由于鍺是易揮发的元素，通过选择适当的工作条件（电极形状，电流强度，曝光時間）有可能控制蒸发过程，使得基体物质极少被蒸发而鍺达到完全被蒸发[4、13、65]。用 鍺綫 与背景的强度比以及 鍺綫 与 鉄綫 的强度比作准则，来选择最适当的工作条件。这些比值愈大 則避免誤差的分析范围愈广。此外，鍺綫强度对鉄綫强度之比，还能确定鍺与中等揮

发性的基体元素分馏程度。利用下面的两个方法可以提高分馏程度。

其一是利用低温，在此温度下中等挥发性的组分蒸发很弱，然而此时，锆则大量升华。

另一方法是强热使锆在短時間內快速升华，此时具有高沸点的组分则极少蒸发。

在上述两种情况下，整个样品都应该尽可能快地受热。所以需要采用大直径和不大深的孔穴的电极。

为此，我們采用如图 2 所示构造的电极^[3]。电极结构是简单的，制备并不复杂。下电极是直径为 4 毫米（内径 3 毫米）的铜管，将它套在直径为 3.5 毫米细铜棒顶端的圆锥体上，圆锥体顶端磨成 2.8 毫米。上电极是直径为 3—3.5 毫米的细铜棒。

因为在管和铜棒结合处不易传热，在 5 安培的电流的条件下，全部样品很快地被烧热。同时光谱背景浅，很象将样品撒入弧焰时所产生的光谱背景。

在强热下，锆由炭电极中快速升华。利用下面规格

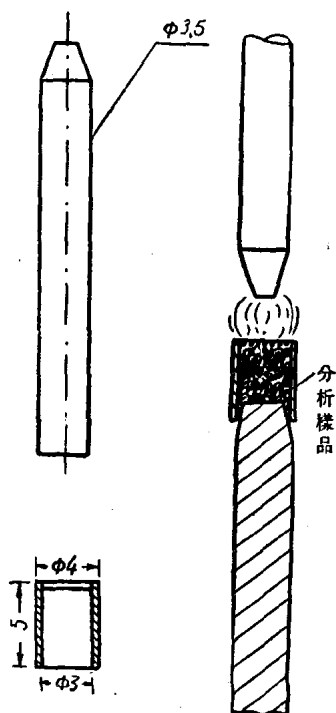


图 2 电极构造

的下电极已获得了良好的结果。孔深为 3.5 毫米，孔径为 3 毫

米，孔壁厚为0.5毫米(用专门的车刀在 C3Y-2机床上进行电极的加工)。在比较大的孔径和薄电极壁的条件下，孔穴不深的电极有助于样品的快速烧热和锆的更强烈的升华。

曝光时间的长短对方法的灵敏度有影响。当锆很快烧尽时曝光时间的延长会造成背景黑度加深，以致灵敏度降低。

为了避免这一情况，需要限定锆进入弧焰的曝光时间。为了确定摄谱条件，曾绘制了锆在不同物质中的蒸发曲线(图3, 4)。在8安培电流下由炭电极孔穴中蒸发，称样为30毫克，由同样的这些物质按1:1和1:2与炭粉混合后所得锆的蒸发曲线绘于图5, 6中。

除磁-赤铁矿石和含铁石英岩外，在沒有加缓冲剂的物质中在二、三十秒間锆基本上蒸发完毕。

包括铁矿石在内的所有分析物质与炭粉混合物中锆的蒸发具有另一种特性，并且蒸发得稍快。

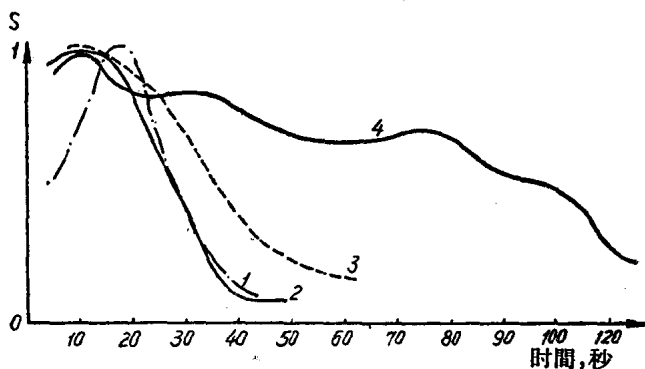


图3 锆在不同物质中的蒸发曲线

1—含方铅矿杂质的闪锌矿；2—煤灰；3—黄玉；
4—磁-赤铁矿石