

地质实验

8 辑

地质出版社

地 质 实 验

第 八 辑

地质实验编写组 编

地 质 出 版 社

地 质 实 验

第 八 辑

地质实验编写组 编

(限国内发行)

*

国家地质总局书刊编辑室编辑

地 质 出 版 社 出 版

地 质 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1978年10月北京第一版·1978年10月北京第一次印刷

印数：1—6,620 册·定价0.45元

统一书号：15038·新341

目 录

岩矿分析

GDY-型光谱自动分析仪的研制及应用

-新疆地质局实验室光谱自动分析仪研制小组 (1)
- 矿石中铂、钯、铑、铈、钕的化学光谱分析.....广西地质局中心实验室 韦祖森 (11)
- 催化极谱法测定微量铈.....陕西省地质局实验室 张霞云 于树芬 (16)
- 矿石中稀土总量的快速比色测定的点滴改进.....湖南省地质局实验室 李锡安 (22)
- 钛—过氧化氢法测定磷块岩中氟的方法改进
.....贵州省地质局一一五地质队 何春伍 周志强 (23)
- 沸石岩铵交换容量快速测定
.....国家地质总局矿产综合利用研究所 肖良玉 李华民 (27)
- 铅的示波极谱吸附波测定.....国家地质总局成都地质矿产研究所 陈德真 (33)
- 对银在高温灼烧时分析结果偏低问题的探讨.....辽宁省地质局中心实验室 吴纯斌 (35)
- 反相萃取色层分离测定矿石中微量金.....河北省地质局实验室 暴桂梅 (37)
南开大学化学系 甘尉棠
- 分子发射空穴分析.....陕西省地质局实验室情报组 (42)

岩矿鉴定

- 旋转针锥光法测定折光率及 $2V$天津地质矿产研究所一室方法组 (44)
- 赫章鲕状铁矿中磷的赋存状态及分布.....贵州省地质局一一三地质队岩矿组 (55)
- LZ-1型高压静电矿物分离仪的试制及应用
.....黑龙江省地质局第一区测队 刘判 (61)
- 显微镜下研究构造的几点体会.....广东省地质局七〇五地质队 (65)
- WPG-100型平面光栅摄谱仪电气线路的改革.....广西第一地质队实验室 陈维先 (69)

GDY-型光谱自动分析仪的 研 制 及 应 用

新疆地质局实验室光谱自动分析仪研制小组

光电直读光谱分析仪在1945年就已出现,随着现代电子技术的迅猛发展,新光源的不断出现,高灵敏度光电转换器件的改进,机械加工工艺水平的提高,尤其是电子数字计算机的广泛应用,因而,在一些工业发达的国家光电直读光谱分析技术作为一种优秀的分析手段已得到广泛的使用。

如法国采用微波等离子体光源ARL光量计、PDP-11型电子计算机用以测定硅酸岩中九个主要元素及7个痕量元素已获得较好结果^[1]。地矿所八室应用日本GEW-170型光电光谱仪以电弧、火花等光源,配用含量模拟转换装置,36道出口,对硅酸岩进行了大量的分析工作。自1958年以来,美、苏、英等国均有不同类型的商品仪器出现。目前,光电光谱分析已向自动化方向发展。

国内对光电光谱仪的研究始于六十年代末,1970年抚顺301厂研制了适于冶金分析的WD-701型表头直读式光电直读仪。嗣后,北京光学仪器厂研制了自动化程度更高的光电光谱仪,1973年江苏地质局南京中心实验室开始了光电光谱仪的研究并对地质试样中某些元素的分析进行了研讨。此外,我国地质系统、冶金部门等不少单位在一些进口直读光电光谱仪上进行了许多应用方面的工作,取得了初步的经验。

我们吸取了国内外先进经验,结合地质试样组分复杂、被测元素繁多、样品数量大、元素含量变化范围大等特点,与中国科学院新疆分院物理研究所、中国科学院电工研究所、新疆工学院等单位协作研制成功GDY-型光谱自动分析仪。

一、GDT-III型光电转换装置(简称光电头)

光电头的功能主要是把分光系统所展的线状光谱有选择地转变为电信号。一个功能好的光电头要求出缝多、分析通道多、组合被测元素方便、快速,相邻谱线间的接收分辨率大,调微精度高,温度飘移小,机械稳定性好此外还要求具有摄谱—光电两用的快速互换性能。

1. 整体出射狭缝

目前光电光谱分析仪的出射狭缝除少数采用扫描式出缝外,大多采用悬挂式分立出缝结构。前者调收机动性好,因而具有较好的接收分辨率,但在多元素测定时会加长分析时间;后者具有多元素同时测定性能,但调试费工费时,接收分辨率不大,加之出缝金属架具受温度影响颇为显著,为此尚需采用局部或环境恒温空调装置。

众所周知,各种元素的光谱谱线是按不同波长排列成具有严格规律的线系,当用照相法摄谱并精确地测量所选谱线的中心距后,就可进行刀刻及光刻翻版而制得所需的整体出缝板。

显然,对于整体出缝板的基体材料、加工工艺及刀刻光刻精度的要求都是很高的,都在微米数量级。但我国已成功地制造了大面积(200×30 毫米)整体出缝板,经联机试验,证明性能良好。

因此,只要能相应地作到光信号的分区集聚、转向,同时配用元素选择光栏,就可在为数不多的光电倍增管上扩大元素同时测定的数量。这样,就能适应地质矿种多变性及被测元素含量变化幅度大的要求。

当然,由于同一规格的摄谱仪其色散率不可能完全一致,因而整体出射狭缝板需单机配作,这就给大批制作带来困难。

2. 元素选择光栏

配用元素选择光栏的目的在于构成不同的元素组合,即可根据某矿种待测元素所确定的谱线来分条刻制,当需要变换元素及谱线组合时,只需提升此选择板,使这些元素的谱线进入到整体出缝板上相应的位置即可。这样就作到了利用元素选择光栏的筛档作用,在不更换整体出缝板的情况下快速地改变被测元素的新组合。同时希望在新光源(如等离子体光源)工作条件下,以光栏的换档而达到增加被测元素的同时测定的数量。

由于研制使用了整体出缝板及配用各种组合的元素选择光栏,因此所谓光电光谱的出口多少“道”的概念也应有所改变,根据我们的经验,在一米平面光栅摄谱仪上配装整体出缝板,在谱带出口180毫米范围内,谱线间距只要大于1.2毫米即可选用。

3. 光路的集聚和转向

当所选谱线的光线经过元素选择光栏,透过出缝后,首先投射到各个集光凹面反光镜上($R=80$ 毫米,规格 15×18 毫米)经反射后聚集于对应的转向凹面反光镜上($R=120$, 200毫米,规格 10×18 毫米,间隔安装)。至此,使原来的光路经两次反射转向变成扇形展布,最后投射到以双层排列的光电倍增管阴极靶上。

我们将集聚凹面反光镜连续安装在一个与光路呈 45° 的托架上,每块集聚镜控制15毫米的波区范围(对于一米光栅摄谱仪的一级光谱而言即为120埃),即在120埃波区内所有谱线均能投射到一个光电倍增管阴极靶上,所以在整体出缝板的刻线及元素选择光栏的相应元素谱线的组合上均要考虑在一次分析中每块集聚镜一次只允许接受一条谱线。

4. 机械微调机构

GDT-Ⅲ型光电头设计有三个运动方向的机械调微机构,它们是“平移扫描机构”,“水平转角机构”及“垂直转角机构”。

平移扫描机构是保证整体出射狭缝对准相应谱线的移动机构。为了获得好的分析重现性和准确度,必须使此机构做到精微而又连续平转,不能有扭动及间隙的颤动现象。为此,我们采用了高精度滚珠导轨和消间隙传动装置,使平移扫描的调微精度达到2微米。

水平转角机构的作用在于调节整体出缝板至分光器的谱带焦面上。此外,在将水平转角向外拉开后,可以横向插入照相暗盒以进行光谱照相分析,从而达到光电-照相两用。

垂直转角机构的调节是使光谱谱带与出缝带重合。水平及垂直转角机构在光电头中虽然不是经常使用的,但加工精度要求较高,其螺杆螺距为0.5毫米,转动支点均采用小型

精密滚珠轴承。

机械调微机构应选择热容量大，线膨胀系数小的材料。为此，采用钢及铸铁件较多，并采用整体或块状结构。实践证明，这样选材及设计既增加了装置的热容量，而且抗震稳定性也好，造价也较便宜。

5. 整体出射狭缝板选线表 (表 1)

对于边沿清晰的所选谱线，采用直接测量中心间距 (测量精度 1 微米)。对于较模糊的线 (扩散线) 的中心值采用相邻谱线的色散倒数值按下法间接计算。

$$\begin{array}{ccc} d_1 & d_2 & d_3 \text{ (mm)} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 \text{ (Å)}, \end{array} \quad \eta = \frac{d_3 - d_1}{\lambda_3 - \lambda_1}$$

$$d_2 = d_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \eta \text{ 或}$$

$$d_2 = d_3 - (\lambda_3 - \lambda_2) \eta。$$

表 1 整体出射狭缝板选线表

元素谱线	波长 (Å)	元素谱线	波长 (Å)	元素谱线	波长 (Å)
Ba ⁶	2335.269	Fe	2739.546	Ni ⁹	3050.819
As ⁷	2349.840	Fe	2749.324	Fe	3059.086
Al ⁸	2378.408	Mg ⁵	2782.974	Ti ⁷	3072.971
Fe	2395.625	Mg ⁹	2802.695	Al ⁸	3082.185
Si ⁶	2435.159	Fe	2813.288	V ⁷	3118.383
Si ⁸	2452.136	Cu ⁶	2824.369	Be ¹⁰	3131.072
B ⁸	2497.733	Pb ⁸	2833.067	Ca ⁵	3156.565
Si ⁹	2516.123	Mg ¹⁰	2852.129	Ca ⁶	3179.332
P ⁶	2553.280	As ⁶	2860.452	Ti ⁹	3199.975
Al ₄	2567.987	Sb ⁷	2877.915	Ti ⁹	3241.986
Mn ⁸	2605.688	Mn ⁷	2933.063	Fe	3286.755
Cu ⁵	2618.366	Ga ⁹	2943.637	Zn ⁷	3345.020
Ge ⁹	2651.178	Cu ⁵	2961.165	Ti ⁹	3372.800
Cr ⁷	2677.159	Cu ⁴	3010.839	Ni ⁸	3414.765
Ge ⁸	2709.626	Sb ⁹	3034.121	Co ⁸	3453.505

6. GDT-III 光电转换装置主要技术指标

接收谱线波长范围：2335—3453 Å

扫描监控线：Mg2782.97 Å

测量通道：10个

内标通道：1个

扫描方式：机电传动

同时允许最多分析元素：10个

允许分析元素：24个

光电接收方式：元素选择光栏—整体光学出缝板 (两块：23道，45道)

元素选择光栏转换时间：<5 秒

允许测试的相邻谱线最小距离：1.2毫米

平移调微距离：±3.5毫米

平移调微精度：2''

自重: 52公斤

光谱接收方式: 光电-照相两用

二、电子线路及计算程序部分

1. 光电直读装置电路设计

本装置系采用电容电荷累积法以得到谱线的平均强度。整个装置由积分电路、元素选择电路、测量放大电路、自动控制电路、模数转换电路、稳压电源等组成, 分装成五个盘。

装置的主要技术指标:

- (1) 采用同时积分, 逐次测量方式;
- (2) 测量的通道数可根据需要选择, 但一次最多可选择16个通道;
- (3) 分析过程按“准备”、“积分”、“换样”并显示测试结果的固定程序自动进行。各步时间环节根据需要调节;
- (4) 测量放大电路输入阻抗不小于 10^{10} 欧姆;
- (5) 模数转换电路系五位十进制数字显示。

(1) 积分电路:

积分电路的目的在于将曝光期间光电头输出的光电流进行能量储存。当电容器 C 由恒定电流 I 充电时, 关系式为:

$$V_c = \frac{I \cdot t}{C}$$

其中 t 为积分时间。

(2) 测量放大电路:

在曝光结束后, 测量放大电路对积分电压依次进行测量, 对测量放大电路的要求主要为:

- ①应具有高输入阻抗, $>10^{10}$ 欧姆;
- ②测量放大电路应适应信号的大动态范围变化;
- ③有较好的重复性和线性。采用平衡式差分电路。

(3) 元素选择与自动控制电路:

使光谱分析程序实现连续的自动控制。

元素选择电路共有16个通道, 一次可以最多分析16个元素。

自动控制电路使光谱分析过程分为四个阶段: 即工作准备阶段、预燃阶段、积分阶段、换样及输出测试数据阶段。

(4) 模数转换电路:

模拟数字转换电路的实现方案很多, 今采用线性电压比较法, 即 VL 型电压—数字转换电路, 对模拟量电压进行数字转换。V—L 转换精度提高则取决于线性电压的电性精度以及信号与零值比较器的灵敏度, 这些在电路设计上是必须加以考虑的问题。

(5) 电源部分:

电子柜所用电源均由电源盘供给。包括稳压电源 ± 12 伏、 $+5$ 伏、 -6 伏、 ± 100 伏, 不稳压电源 $+200$ 伏、 $+27$ 伏, 交流电源 220 伏, 6.3 伏等。

2. 技术特性测试

(1) 重现性测试:

积分电路、控制电路、元素选择电路、测量放大器、数字显示电路 (DAD) 重现性测试:

以下数据, 其积分时间由时钟控制, 用五位十进制数码管显示读数。

表 2

通 道	积分时间 (秒)	积分电压 (伏)	测量次数	积分电容 (μ)	模拟电阻 (Ω)	DAD 比 例	均方误差 (%)	变化系数 (%)
1	30	90	40次	1.5 μ	6.8×10^8	10:1	0.34	0.27
2	20	100	40	"	"	"	0.38	0.30
3	10	100	40	"	"	"	0.83	0.66
4	30	100	40	"	"	"	0.46	0.37
5	30	80	40	"	"	"	0.35	0.28
6	30	90	40	"	1×10^8	"	0.28	0.22
7	30	100	40	"	6.8×10^8	"	0.65	0.52
8	30	100	40	"	"	20:1	0.58	0.46
9	20	90	40	"	"	"	0.67	0.45
10	10	100	40	"	"	"	0.63	0.50
11	30	100	40	0.2 μ	"	10:1	0.55	0.44
12	20	100	40	"	10^{10}	20:1	0.67	0.54
13	20	90	40	"	6.8×10^8	10:1	0.33	0.26
14	20	90	40	"	"	"	0.39	0.31
15	30	100	40	"	10^{10}	"	0.63	0.50
16	20	100	40	0.1 μ	10^{10}	"	0.72	0.58

(2) 直线性测试:

积分电路、控制电路、元素选择电路、测量放大器、数字显示电路直线性测试:

表 3

通道	积分电压 (伏)	模 拟 电 阻 (Ω)	积分电容 (μ)	DAD 比 例	积 分 时 间 (秒)					
					10	15	20	25	30	35
1	90V	$6.8 \times 10^8 \Omega$	1.5 μ	10:1	97	136	165	198	233	266
2	100	"	"	"	102	138	175	213	249	283
3	"	"	"	"	101	131	171	210	245	276
4	"	"	"	"	100	137	175	208	249	283
5	80	"	"	"	88	117	148	174	202	233
6	90	1×10^8	"	"	444	649	853	1068	1241	1426
7	100	6.8×10^8	"	"	100	135	173	207	245	280
8	"	"	"	20:1	71	89	108	125	143	166
9	90	"	"	"	67	84	100	116	132	150
10	100	"	"	"	70	89	107	124	144	162
11	"	"	0.2	10:1	539	785	1030	1278	1497	1719
12	"	1×10^{10}	"	20:1	55	65	75	85	95	104
13	90	6.8×10^8	"	10:1	479	716	944	1175	1371	1595
14	"	"	"	"	493	711	837	1167	1336	1553
15	100	1×10^{10}	"	"	73	97	119	140	162	183
16	"	1×10^{10}	0.1	"	116	160	204	244	286	329

3. 电子计算机系统的电路设计

我们配用国产 JS-10A 小型通用电子计算机。字长16位, 内储容量4096字, 运算速度每秒 3 万条指令。运算方法为定点、串行、单地址。共有37条指令 (包括 22 条微指令)。中断系统共有 4 个中断入口, 采用程序查讯方式。

为避免定点机选取比例因子这一十分繁琐的工作, 又由于该机内储容量有限, 因此, 我们编制了一套浮点程序, 并引进指数函数和对数函数。

(1) 光电直读接口:

此电路的任务在于将数字显示的计数脉冲串行接收并寄存起来并行输往 JS-10A 机, 同时提出中断请求, 并在下一次送脉冲前, 进行必要的清零。

(2) 光电输入接口:

本接口采用 RGK-5-8-1 型光电输入机, 采用五单位纸带穿孔, 接口由六个光电放大器组成, 将光信号变成电脉冲信号。

(3) 电传输入接口:

其任务是接收由 T-51 电传打字机键盘送来的串行五单位电码脉冲, 并暂存起来并行传送给主机, 同时, 提出中断请求。

接口由输入电平变换电路输入缓冲寄存器。控制电路组成。

(4) 电传输出接口:

其任务是接收主机送来的并行五单位电码, 并串行传送给 T-51 电传打字机。接口电路由输出缓冲寄存器和控制电路构成。

(5) 显示等接口:

显示板目的是将主机 JS-10A 送来的信息保存并用指示灯显示出来。

三、计算机系统的抗干扰问题

干扰的主要表现是接口电路触发器乱翻转、乱清零、逻辑混乱。对整个系统则表现为光电机送错数, 计算机乱中断, 随意停机, 冲程序, 电传机乱打等。因此, 如何解决抗干扰问题成为一个十分突出的问题。

我们在实际工作中采取了一系列措施, 收到了一定效果。简述如下:

(1) 电网隔离:

把较强的干扰源 (如电弧发生器、附近的几台光谱激发源) 的用电调到一相 (C 相) 去工作。把本系统的光电直读装置, 接口, JS-10A 主机, 外围设备等则将交流电网 AB 相 380 伏电压经隔离变压器和交流稳压器提供。这样, 计算机等与干扰源不用一相, 而且又用隔离变压器进行电网隔离。

(2) 屏蔽接地:

光谱仪、电弧发生器、电极架、导轨等均保证良好地单独接地。

(3) 滤波、去耦:

JS-10A 主机交流电在隔离变压器输出交流稳压后, 又经专门滤波器提供。为进一步改善滤波效果, 在 JS-10A 主机内又加了一组 LC 滤波,

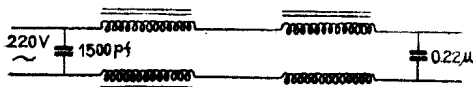


图 1

其中电感线圈也是由四根铁涂氧磁棒缠绕而成的。见图 1。

另外，在电源与大地之间也加高低频双通道去耦电路。

(4) 阻抗匹配：

在长线传送信息时，也要注意阻抗匹配问题，以抑制由于不匹配引起的反射波干扰。图中的 $D_1 D_2$ 限制长线反射时产生的负脉冲和电源电压的浪涌脉冲，同时也可供接口输入端呈现低输入阻抗。见图 2。

(5) RC 吸收：

电动机、电感线圈等感性负载，在电源瞬时切断时会产生高于电源电压 5—10 倍的瞬间浪涌电压引起干扰。可接入 RC 吸收回路。见图 3。一般 C 取值 $0.1\mu\text{f} - 2\mu\text{f}$ ， R 为 $10 - 100\Omega$ ，电容耐压可取 2—3 倍电源电压，电阻功率 5—10W。

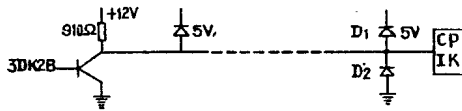


图 2

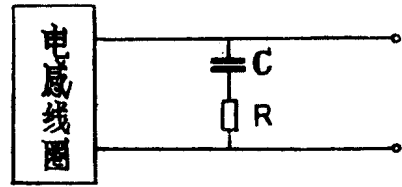


图 3

(6) 提高单元电路抗干扰能力：

对于系统中采用的分立元件脉冲电路，为提高抗干扰能力，设计中注意提高饱和深度或截止偏压。

在 TTL 触发器的 R 端， Q 端对地并接瓷片电容。

为进一步减少冲程序的可能，系统内专门设计自动启机电路。

四、计算机系统的程序

1. 浮点程序

一个数用浮点表示法表示时，数的阶为一变数，即小数点的位置可以变化。因此，我们称这种处理浮点数的程序为浮点程序，并做如下规定：

(1) 用相邻的三个单元 ($K+0$, $K+1$, $K+2$) 表示一个浮点数。

(2) $K+0$ 单元的内容表示这个浮点数的二进制指数。

(3) $K+1$, $K+2$ 单元的内容是这个浮点数的尾数。 $K+1$ 单元的内容是尾数的高位， $K+2$ 单元的内容是尾数的低位。

(4) 浮点运算的基本指令：

所谓浮点运算就是对 0044, 0045, 0046 三个内存单元所表示的操作数和 0040, 0041, 0042 三个内存单元所表示的操作数进行数学运算，并且将运算结果保存在 FAC (0044, 0045, 0046 单元) 里。

(5) 浮点程序里的扩展函数：

当在 145600 指令以后如果遇到操作码为 00 时，则后面的四位代表了进行所指定的扩展函数运算。

我们根据有利于光谱分析在地质上的应用的需要，只编了三个扩展函数（最多可排15个扩展函数），列表如下：

表 4

操 作 码	意 义
00 0001	将FAC里的内容求平方后送FAC。
00 0003	将FAC的内容做为指数进行e的指数运算。
00 0004	将FAC的内容做为真值，求它的自然对数。

2. 分析主程序

有了浮点程序后,还必须配用适合光谱分析工作需要的主程序,它是依据最小二乘法的原理计算出标样曲线的截距和斜率,再调用浮点程序中的子程序,按光谱定量关系式 $I = ac^b$ 求出被测元素的百分含量。

所谓“最小二乘法”就是在具有同一精确度的观测（测量）中，最佳值就是能使各观测值的误差的平方和为最小的那个值。

按 $\ln a + b \ln c$ 求出:

$$\ln a = \frac{\sum (\ln C_i)^2 \cdot \sum \ln I_i - \sum \ln C_i \cdot \sum (\ln C_i \cdot \ln I_i)}{n \sum (\ln C_i)^2 - (\sum \ln C_i)^2}$$

$$b = \frac{n \sum (\ln C_i \cdot \ln I_i) - \sum \ln C_i \sum \ln I_i}{n \sum (\ln C_i)^2 - (\sum \ln C_i)^2}$$

其中： C_i 为标样含量。

$$I_i = \frac{I_1 - I_{1\text{背}}}{I_0 - I_{0\text{背}}}$$

五、GDY型光谱自动分析仪方框图 (图4)。

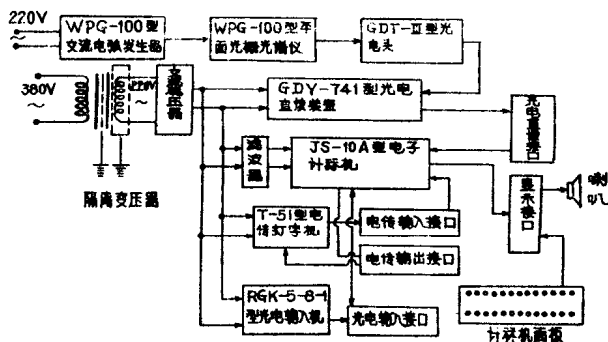


图 4

六、GDY型光谱自动分析仪的应用

硅酸盐岩中Fe、Ca、Mg、Ti、Mn、Ba、Cr、V的定量测定。

我们在照相法测定上述八元素的方法基础上, 根据所选谱线测出其中心间距, 在 $200 \times$

30 × 3mm石英玻璃板上经刀刻光刻制得整体出射狭缝板缝宽 42 μ ，高 13mm，配以一组元素选择光栏，进行硅酸盐岩中上述八个元素同时测定的碰机试验。

1. 工作条件

(1) 试样的制备：

①缓冲剂配制：

表 5

化 合 物	CdS	Sb ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	CuO	Ga ₂ O ₃	C
含 量 %	3.0	0.8	5.0	2.0	5.0	84.2

②样品：缓冲剂=1:10，在玛瑙研钵中研磨10分钟。

(2) 线对选择：

Cu 3010.84 Å (内标线)	Mg 2782.97 Å (兼作扫描监控线)
Ca 3158.87 Å	Ba 2335.27 Å
Mn 2933.06 Å	Fe 3286.76 Å
Cr 2677.16 Å	V 3118.38 Å
Ti 3372.80 Å	

(3) 电极形状：

上电极 3.5 × 10mm，平头。

下电极 3 × 3 × 0.8mm。

样品装入后滴一滴糖水 (100%)，扎一小洞，于 80℃ 烘干 20 分钟。

(4) 中间遮光板 “3.2”，光栅转角 10—10，焦距 2—10，入缝倾角 5—18，入缝 30 μ ，高 10mm。

(5) 光电倍增管 R-456，负压—850 伏 (可调)。

(6) 预燃 8 μ ，曝光 56 μ ，交流电弧 17 A。

2. 光电法均方误差：

Fe ₂ O ₃	4.04%	CaO	2.75%	MgO	6.42%
TiO ₂	4.01%	MnO	3.87%	BaO	5.20%
Cr ₂ O ₃	3.05%	V ₂ O ₅	6.51%		

3. 分析结果对照表：(见下页表 6)

参 考 文 献

[1] Anal. Chem, 48, 1325 (1976)。

表 6 化学与光电光谱分析结果对照表

样品号	含量 %	MnO		TiO ₂		MgO		Cr ₂ O ₃		CuO		Fe ₂ O ₃		BaO		V ₂ O ₅	
		化学	光电	化学	光电	化学	光电	化学	光电	化学	光电	化学	光电	化学	光电	化学	光电
花—10	0.056	0.052 0.064	0.207 0.185	0.19 0.21	0.207 0.185	0.80 0.65	0.96 0.66	0.01 0.006*	0.008 0.005	1.59 1.63	1.64 1.73	1.89 1.93	1.84 2.01	0.17	0.208 0.191	0.05	0.030 0.041
22573	0.10	0.107 0.104	0.58 0.64	0.50	0.58 0.64	2.62	2.35	0.012*	0.023 0.011	2.90	2.76 2.76	4.28 4.37	4.19 4.68	0.096** 0.13**	0.108 0.101		0.127 0.113
22545	0.03	0.029 0.029	0.076 0.117	0.09	0.076 0.117	0.28	0.05			0.86 1.18	0.71 0.92	0.81 0.88	0.81 0.88	0.14**	0.123 0.110		0.066 0.055
22536	0.12	0.101 0.087	0.905 0.894	0.75	0.905 0.894	2.48	2.22	0.007*	0.008 0.015	5.13	5.14 5.19	5.90	5.74 6.00	0.059**	0.045 0.054		0.143 0.130
22527	0.09	0.057 0.07	0.430 0.380	0.31	0.430 0.380	1.53	1.52		0.003 0	3.39	3.57 3.62	3.16	3.52 3.67	0.051**	0.054 0.052	0.026**	0.034 0.071
22597	0.04	0.030 0.056	0.088 0.159	0.096 0.14	0.088 0.159	0.26	0.036		0.005 0.004	0.76 0.95	0.86 0.95	1.09	1.30 1.31	0.018**	0.075 0.076	0.015**	0.049 0.022
27612	0.10	0.130 0.143	0.550 0.573	0.42 0.46	0.550 0.573	1.84	1.97		0.005	3.36 3.74	4.05 3.66	4.42 4.45	4.68 4.62		0.093		0.147 0.126
27597	0.04	0.052 0.065	0.412 0.329	0.42 0.48	0.412 0.329	1.24	1.53	0.005*	0.007 0.011	3.19 3.11	3.13 3.19	3.28	3.19 3.25		0.050 0.064		0.143 0.108
27605	0.08	0.081 0.072	0.316 0.263	0.25 0.28	0.316 0.263	0.07	0.25		0.007 0.003	0.32 0.30	0.18 0.14	5.06 4.94	5.29 5.27		0.001 0.006		0.037 0.061
26576	0.04	0.069 0.069	0.289 0.244	0.32 0.30	0.289 0.244	0.45	0.49		0.004 0.003	1.36 1.31	1.08 1.16	2.29 2.26	2.67 2.53		0.085 0.056		0.022 0.004
27603	0.04	0.049 0.049	0.208 0.183	0.21 0.24	0.208 0.183	0.36	0.40		0.005 0.006	1.32 1.28	1.42 1.47	1.71 1.85	1.79 1.89		0.057 0.066		0.029 0.022
27609	0.05	0.066 0.043	0.496 0.563	0.42 0.47	0.496 0.563	1.34	1.81		0.002 0.005	4.13 3.81	4.27 4.31	3.35 3.40	3.66 3.74		0.071 0.067		0.081 0.145
26584	0.04	0.028 0.035	0.245 0.164	0.24 0.21	0.245 0.164	0.36	0.44	0.003*	0.003 0.005	1.28 1.36	1.23 1.10	1.85 1.71	2.02 2.04		0.059 0.056		0.026 0.006
26572	0.06	0.056 0.080	0.36 0.44	0.47 0.36	0.36 0.44	0.42	0.51	0.005*	0.008 0.004	2.95	2.30 2.24	2.59 2.83	2.63 2.77		0.062 0.077		0.074 0.036

*原子吸收法结果, **照相法结果。

矿石中铂、钯、铑、铱、钇的 化学光谱分析

广西地质局中心实验室 韦祖森 郝建智* 刘晓云*

本法是取用较少样品,以氢氟酸去硅后碱熔、藉贵金属硫化物在强酸中的不溶性,用硫脲、活性炭湿法富集铂族元素,然后用光谱法同时测定铂、钯、铑、铱、钇。可缩短分析流程、简化测定手续,效果较好。其绝对灵敏度铂和钇为0.03微克,钯和铑为0.01微克,铱为0.1微克。单次摄谱均方误差为:铂 $\pm 8.9\%$,钯 $\pm 9.8\%$,铑 $\pm 8.6\%$,钇 $\pm 8.6\%$,铱 $\pm 9.6\%$ 。

一、化学实验部分

1. 基本实验条件

分别加入各种元素的溶液相当于铜 11.8 毫克,镍21毫克,三氧化二铬 82.5 毫克,硫 82.5毫克,三氧化二铝125毫克,氧化钙49.75毫克,氧化镁 702.5 毫克,氧化铁 702.5 毫克,标准铂、钯、铑、铱、钇各 2 微克于烧杯中,加1:1硫酸100毫升,硫脲 2 克,搅拌,在电炉上加热至240℃后保温2—3分钟。取下,加入活性炭0.2克,搅拌,稍冷后用水稀释至酸度为15%左右,静置 2—4 小时。过滤,用5%盐酸溶液冲洗烧杯,将沉淀物全部转入滤纸上,再用水洗沉淀 4 次,将沉淀连同滤纸转入30毫升瓷坩埚中,于高温炉中灰化,灼烧尽有机物后,用光谱定量分析。

2. 温度试验

按基本实验条件,当硫脲富集时加热至不同温度,贵金属的回收情况见表1。

表 1 富集温度对贵金属回收的影响

回收率 % 元素 \ 温度 °C	190	200	210	220	230	240	250	260
Pt	80	83.5	84	95	95	99.5	99	94
Pd	70	70	96	95	100	95	98.5	94
Rh	52.5	51	95	96	96.5	95	98	89.5
Ir	78	82	84	91.5	93	95	97	91
Ru	50	80	87.5	90	96.5	95	97	95

* 中南矿冶学院学员,他们参加了部分实验工作。

从表 1 可见, 温度在 240—250℃ 时, 五个元素的回收均较好。由于考虑样品中存在大量的可与硫脲形成络合物的其他元素, 其不溶组分在温度较高时有利于分解转溶, 故选用 240℃ 的温度条件。

3. 酸度试验

按基本实验条件, 当加入活性炭后, 用水稀释至不同酸度, 贵金属回收情况见表 2。

表 2 富集酸度对贵金属回收的影响

回收率 % 元素 硫酸 %	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
5	89	78	85	78	—
10	101	100	92	90	—
15	99	100	98	100	97
20	95	93	91	92	100
25	97	96	100	83	98
33	78	89	78.5	78.5	89

从表 2 可见, 当酸度太低或太高时, 铂族元素的回收率都不高; 而酸度在 15% 左右时, 回收最为理想。

4. 硫脲用量

按基本实验条件富集时, 分别加入不同量的硫脲, 贵金属的回收情况见表 3。

表 3 硫脲用量对贵金属回收的影响

回收率 % 元素 硫脲 (克)	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
0.5	90	88	100	95.5	85
1.0	91	94	99	98.5	84
1.5	93	89	93.5	100.5	92
2.0	100	96	101	97	98
2.5	95.5	94	92	92	96.5
3.0	92	99	91	93.5	88

从表 3 可见, 硫脲用量在 2—2.5 克时, 回收率较为好些。

5. 放置时间

按基本实验条件, 在富集沉淀时, 沉淀放置不同时间, 贵金属回收情况见表 4。

表 4 沉淀时间对贵金属回收的影响

回收率 % 元素 放置时间(时)	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
2	99	100	98	99.5	100
4	98	96	98.5	100.5	99
8	95	100	98	95	87
过夜	94	84	84.5	87.5	—

从表 4 可见, 沉淀放置时间为2—4小时较适宜。

6. 活性炭效果

按基本实验条件, 在不同温度下, 用硫脲富集铂族元素时, 加入与不加入活性炭, 贵金属的回收情况见表5。

表 5 活性炭对贵金属回收的效果

回收率 % 温度℃	元 素	Pt		Pd		Rh		Ir		Ru	
		不加 活性炭	加入 活性炭	不加 活性炭	加入 活性炭	不加 活性炭	加入 活性炭	不加 活性炭	加入 活性炭	不加 活性炭	加入 活性炭
240		89	99.5	89	95	98	95	95	95	97	95
250		83	99	88	98.5	93	98	95	97	91	97

从表 5 可见, 采用硫脲富集铂族元素时, 加入活性炭是有一定效果的。

二、光谱实验部分

1. 缓冲剂的选择

为了使操作简易快速, 在采用非控制气氛摄谱的情况下, 考虑要保持高的分析灵敏度, 良好的测定准确性和稳定性, 必需选择一种能减弱氰带影响, 有低的光谱背景, 能使电弧稳定, 元素蒸发行为一致的缓冲剂。我们对几种缓冲剂进行试验, 初步选出比较好的三种缓冲剂作比较。(1) 在碳粉中加 5% 硫酸钾, 能使氰带减弱, 有低的光谱背景、但弧焰不稳定, 元素蒸发行为相差较大。(2) 在碳粉中加 4% 碳酸钡, 能使弧焰稳定, 对铈的灵敏度也有些提高, 但背景比前者深, 且金的蒸发行为和铂族元素的蒸发行为不够一致。(3) 碳粉: 二氧化硅: 碳酸钡: 硫酸钾 = 62:30:4:4 混合, 能比较满意达到以上几点要求, 我们采用这种缓冲剂。

2. 内标的选择

试用钴、铜、钆、金等分别作铂、钯、铑、铱、钌五个元素的内标元素。下电极 $3.0 \times 5.0 \times 0.4$ 毫米, 在交流电弧 16 安培中燃烧, 其蒸发情况见图 1。

从蒸发行为来看, Co 3395.38 Å, La 3245.12 Å, Gd 3032.85 Å, Au 3122.82 Å 均有可能作为铂族元素的内标。但在实际矿样分析中, 用钴, 铜作内标, 测得结果偏低; 以钆作内标未作矿样试验; 而采用金为内标时, 分析结果比较好。

3. 电极的选择

一般均用杯形细颈电极, 但电极的厚薄和孔的深浅有一定影响, 孔浅壁太薄, 摄谱时样品容易溅

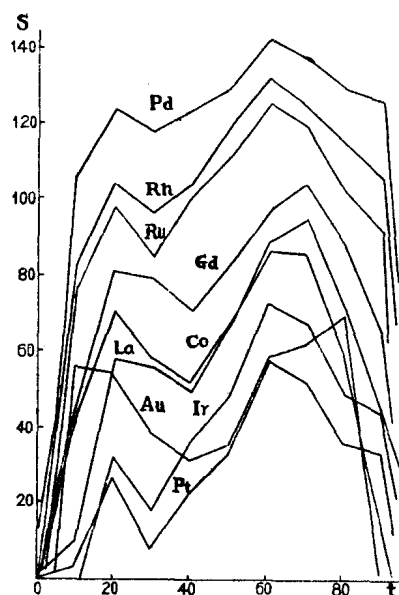


图 1 蒸发曲线

Pt: 2997.97 Å Pd: 3404.59 Å
Rh: 3434.89 Å Ir: 2924.79 Å
Ir: 3220.78 Å Ru: 3436.74 Å
Co: 3395.38 Å La: 3245.12 Å
Gd: 3032.85 Å Au: 3122.82 Å