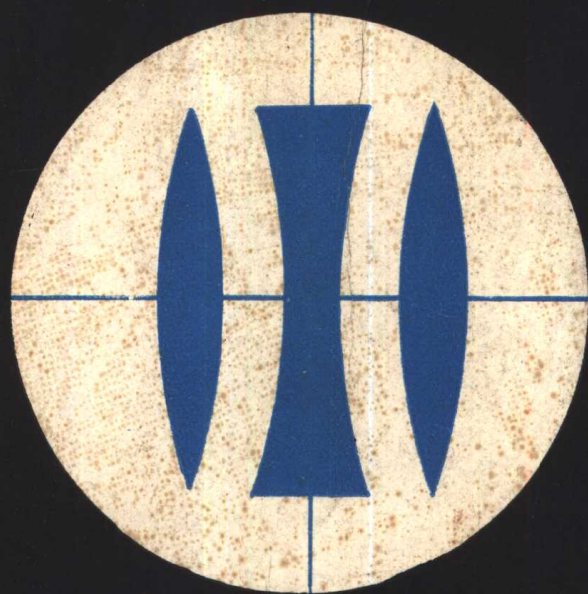




一九八〇年

全国岩矿分析

经验交流会论文集

地质出版社

一九八〇年全国岩矿分析 经验交流会论文集

地 质 出 版 社

一九八〇年全国岩矿分析
经验交流会论文集

*

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑 关 英

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ 印张: $36^{3/4}$ 字数: 861,000

1982年7月北京第一版·1982年7月北京第一次印刷

印数 1—2,330册·定价 8.00元

统一书号: 15038·新755

前 言

一九八〇年四月三十日至五月五日，中国科学院、冶金部、地质部在广西桂林联合召开了全国岩矿分析经验交流会。全国二十九省市自治区近二百个单位约三百名代表参加了这次会，收到了近六百篇论文。

从论文的质量和数量上来说，可以说是一次丰收，涉及了分析化学的各个领域。

为了及时推广这些成果，由中国科学院、冶金部、地质部组成的编审小组从中选了178篇，编成本论文集。由于水平所限，肯定会有不妥之处，希读者提出宝贵意见。

编审小组

一九八〇年十二月于北京

目 录

岩石中稀土的离子交换分离和薄膜制样法研究	1
电子计算机在X射线荧光光谱分析中的应用	4
矿石及选冶样品中硒、碲、铂、钯、银的化学X射线荧光法测定	8
X射线荧光光谱分析硅酸盐岩石样品	12
铁矿石和岩石中微量元素的X射线荧光光谱分析——用参比点图解法校正基体效应	15
用永久磁钢装置磁铁矿含量快速测定仪	20
少量矿石样品中铀、镭、钍的放射性分析	24
矿物岩石中痕量汞的测定	29
高频感耦等离子体光源分析特性的初步研究	33
电感耦合氩等离子体光源的组装与试验	37
岩矿中某些元素的感耦等离子体光谱分析	41
感耦等离子体光谱分析化探样品中镍、铬、铜、铍、钒、钛、钡、锶、镧、钇、锆、锰	45
感耦高频等离子体-光电光谱自动分析——硅酸盐岩石中铝、铁、钙、镁、钛、锰、钡的同时测定	50
电感耦合等离子体光谱测定矿石中稀土元素	55
电感耦合高频等离子炬直接粉末法发射光谱分析	58
十七个元素光谱的定量分析	62
光电直读光谱法测定岩石中铜、锡、铅、锌、银和钼	65
岩石中钾钠的光电直读光谱测定	69
硅酸盐中主要组份的光电直读光谱测定	73
光电直读光谱法测定硅酸盐岩石中的铁、铝、钛、锰、钒及微量铬、镍、铜	76
化探样品中锶、钡的撒样法光谱测定	79
化学光谱法测定地质试样中痕量金	81
岩石、铁矿石中微量元素的光谱定量分析	84
南岭钨矿赋存层位中微量钨、锡、铋、钼、铍、铜、铈的光谱定量测定	88
铅试金光谱法同时测定矿石中微量金、铂、钯、铈、铌、钇	91
硅酸盐中多元素的三相交流电弧孔穴法光谱分析	94
光谱分析电弧光源中临界浓度的研究	97
电极孔穴中原子蒸汽的扩散作用	106
氢化物发生—原子吸收法测定岩石、水系沉积物中微量铋	108
氢化物转化原子吸收法测定锡	113

氢化物转化原子吸收法测定铟	117
氢化物原子吸收法测定岩石矿物中微量铟和锡	120
石墨炉原子吸收法测定单矿物中的锰	124
石墨炉原子吸收法测定岩石矿物中的微量镓	126
石墨炉原子吸收法测定岩石矿物中的微量铟	128
氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收法测定岩石中的钡和锶	131
氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收法在岩石矿物分析中的应用	136
氧屏蔽空气-乙炔火焰原子吸收法测定铁矿石中的铝	139
某些有机化合物对氧屏蔽原子吸收法测定铝的影响	143
原子吸收法测定矿石中的铟	147
原子吸收法测定矿石中的铈	150
原子吸收法测定铁矿中微量锡	154
原子吸收法测定矿石中的银	157
原子吸收分光光度法测定矿石中的钼	158
原子吸收火焰法测定岩石矿物中的痕量金	161
原子吸收火焰微量进样法测定单矿物中的钙、镁、铁、锰、钾、钠	164
无火焰原子吸收分光光度法测定钪	166
无火焰原子吸收分光光度法测定水中痕量汞、铜、铅、镉、铬和锶	171
无火焰原子吸收法测定矿石中微量铂、钯	178
简易封闭溶样,硅酸盐原子吸收光谱快速系统分析	181
萃取原子吸收法测定化探样品中银、镉、铜和铅	185
萃取原子吸收法测定矿石中的铟和铈	188
多种微量元素的萃取分离及其原子吸收光谱分析	191
醋酸丁酯萃取原子吸收法测定金的改进	195
N 263—甲基异丁酮萃取原子吸收法测定硅酸盐岩石中痕量银铋镉	197
二正辛基硫醚—二甲苯萃取原子吸收测定矿石中的微量金钯	200
二苯硫脲—醋酸正丁酯萃取原子吸收快速测定金	203
亚胺基二乙酸螯合树脂分离—原子吸收测定硅酸盐岩石中痕量钴镍铅	
锌铜镉	207
自动直读比色测定某些元素	209
硫脲为络合剂原子吸收测定银	212
乙炔的实验室简易充灌法	214
氢化物—无色散原子荧光法测定铋	216
无色散原子荧光法测定矿物岩石中的微量砷	220
聚集极谱多电极富集装置及其在痕量元素分析上的应用	223
罗丹明 B 与稀土元素的极谱催化波	227
锌—联吡啶络合物的催化波及其在痕量分析中的应用	230
矿石中痕量钒的催化极谱测定	233
锡的极谱催化波及其在化探样品分析中的应用	236

微量铋的催化极谱测定	239
微量铀的催化极谱测定	241
矿石中铈的催化极谱测定	244
矿石中微量硒碲的连续催化极谱测定	247
钨、钼催化波及其在矿石分析中的应用	250
铁矿及硅酸岩单矿物中痕量铬的催化极谱测定	252
流动体系微电解池阳极溶出伏安法测定微量铈	253
微量铈的有机络合物吸附波示波极谱测定	256
微量铈的催化极谱测定	263
矿石中微量镉的催化示波极谱测定	267
土壤中 ²¹⁰ Pb的电化学置换分析	271
微量矿物中结晶水的电解法测定	274
电解法测定岩石中化合水及二氧化碳	277
库仑法测定微量矿物中的水	278
铁矿石中铁的库仑滴定	282
氟离子选择电极测定单矿物中半微量的氟	284
固体氯化亚汞氯离子电极的试制及其性能	286
矿石及土壤中微量溴的离子选择电极法测定	288
电极法测定岩石和土壤中的碘	291
用亚砷酸钠为还原剂以离子选择电极测定岩石土壤中的碘	295
离子选择电极法测定硅酸盐和碳酸盐岩石中的钙	398
硅酸盐岩石、矿物中碘的离子选择电极分析	303
银离子选择性电极间接法测定硅酸盐矿物中低含量的氯	306
流动体系自动进样固体电极伏安法的研究和应用	308
一种新的铬尖晶石半微量快速分析法—在碱性溶液中用阴离子交换树脂分离 铬(VI)	312
应用电弧炉测定岩石样品中的总硫、碳	316
柱上萃取色谱在矿石和矿物分析中的应用—铀的选择性分离	320
反相萃取色谱法富集金	323
P507—盐酸体系萃取色谱法分离稀土的研究	325
稀有元素矿物的纸色谱研究	329
增压高效离子交换色谱分离测定矿石中的微量钪	333
水冶产品五氧化二钒中磷、钼、钙、镁、铝、铁、锰、钛等杂质元素的离子 交换色谱分离和测定	336
硅钼钨矿微量单矿物分析—离子交换色谱分离	339
用阳离子交换色谱法分离含锆物料中的多元素	342
锆英石微量单矿物中磷、铁、铝、钛、锆、铌、铀和钽等元素的阴离子交换 色谱分离	345
萃取沉淀柱色谱富集分离、罗丹明B光度法测定矿石中的微量金	348

微量矿物中稀土、钍、铀、钍、铈、钍、磷的纸色层分离与测定	351
泡沫塑料萃取色层分离在铀钍分析中的应用	354
镧、铈、钍、铈与重稀土分量的纸色层分离和测定	359
恒液位注入式连续比色分析一种新的连续半自动分析手段	362
快速直接比色法测定矿石中的微量稀土总量	364
溴化十六烷基三甲胺—苯芴酮—钍三元络合物比色法测定矿石中微量钍	366
钍族稀土元素的 5-Br-PADAP 比色法测定	369
铬天青S—十六烷基三甲基溴化铵比色法测定矿石中微量铀	373
萃取色层分离 5-Br-PADAP 比色法测定矿石和水系沉积物中微量铀	375
催化比色法测定微量钒	377
催化比色法测定微量锰 高碘酸钾—孔雀绿体系	380
叔胺萃取剂萃取比色测定岩矿中微量铂、钯	384
聚胺酯泡沫塑料富集分离干扰硫代米蚩酮比色法测定金	388
微量磷灰石单矿物中钍的荧光法测定	392
铋试金富集矿石中贵金属的研究	494
亚硫酸钠与 Fe^0 之反应机理的研究及应用	399
对磷酸、硫磷混合酸溶矿的一些认识	404
铵盐分解试样在硅酸盐岩石系统分析中的应用	409
关于亚铁稳定性的探讨	413
在高酸度介质中用抗坏血酸测定矿石中的铁	416
锆英石精矿中钙、镁、铁、钾、钠及低铝的测定	418
钒-PAR-羟胺三元络合物测定矿石中的钒	422
二硫代比林甲烷测定金	425
利用锰(Ⅲ)氧化氯离子的动力学反应测定微量钡	427
微量单矿物黄铁矿中痕量元素硒、碲、铈、铜、钴、镍的分离及硒、铜的测定	430
磷“钼蓝”还原剂的选择—铁矿中微量磷的准确、快速测定	435
化探样品中微量碲的测定	438
稀酸冷溶测定磷矿中的氟氯溴碘	439
含锰矿石中 Mn、CaO、MgO 的快速联合测定法	441
正戊醇萃取硅钼黄间接法测定岩石中二氧化硅	445
偏硼酸锂—石墨坩埚熔矿硅酸盐中十个主要元素的快速分析法	448
碘化铵分解—钼蓝萃取分光光度法测定岩矿中的痕量铈	453
碘化铵挥发—二甲酚橙分光光度法测定地质试样中微量铋	456
应用苯芴酮与聚乙二醇辛基苯基醚直接分光光度法测定钨精矿中的锡	460
新亚铜灵—甲基橙萃取光度法测定微量铜	463
邻二氮菲—四氯四碘荧光素萃取光度法测定矿石中的微量镍	466
微量钼的三元络合物分光光度法测定	470
邻苯二酚紫—苄基十四烷基二甲基氯化铵分光光度法测定微量钼	472
甲基异丁酮萃取—硫代米蚩酮分光光度法测定矿石中的微量金	475

用正二辛基亚砷—吸附树脂萃取色层分离 Br-PADAP 光度法测定岩矿中

痕量铀	477
5-Br-PADAP 分光光度法测定铌(V)	480
萃取剂泡沫塑料分离、分光光度法测定天然水中的微量钍	484
岩石矿物中单一稀土元素的分离和测定—纸色层光度法	487
锰矿中亚铁的测定	491
岩石中微量钬的测定	494
岩石中微量钼的测定	496
岩矿中大量镁存在下小量钙的测定	499
铁矿中铀和钍的分离与测定	500
细晶石—烧绿石族单矿物半微量快速全分析	503
辉石的微量化学分析	506
钛硅铈矿单矿物微量全分析	509
钨铌钽酸盐矿物全分析	513
铝土矿中三水铝石、高岭石、一水硬铝石的分别测定	516
铜矿石中辉铜矿、斑铜矿和黄铜矿的分别测定	519
盐酸—柠檬酸作为选择性溶剂应用于白钨矿与黑钨矿的分离测定	521
某些单矿物中元素赋存状态的研究以及有关计算方法的应用	525
广东 DD 铁矿磁铁矿中锡的赋存状态研究	531
富家坞铜矿、铜矿石中金的赋存状态分析	533
矿石中金的赋存状态研究	537
陕西 YDZ 铅锌矿中银的赋存状态研究	542
陕西 YSZ 铁矿中稀土的赋存状态研究	545
数算式校正法在矿石中稀土元素分组测定中的应用	547
硫脲富集铬铁矿中痕量铈的若干技术问题	551
矿石中银的容量法测定	553
矿石中铁的测定	555
微量钙与大量镁的连续络合滴定	557
铝土矿中铝的络合测定氟盐取代—Cu(II) 回滴法	560
矿石物相分析在地质研究中的应用	563
重液分离—铁矿石半微量系统物相分析研究	566
白云鄂博矿中稀土的氟碳酸盐、独居石和稀土的复杂氧化物的物相分析	569
江西 LH 锰矿中锰的物相分析	572

岩石中稀土的离子交换分离和 薄膜制样法研究

王一先 钱志鑫 赵振华

(中国科学院地球化学研究所)

X-射线荧光分析法目前仍是稀土分析的一个重要手段。但是由于岩石中稀土的含量极低,分离和富集存在许多困难,因而不能及时提供大量数据。

本法采用多孔型阳离子树脂使稀土元素与其它元素定量分离,将获得的浓缩稀土氧化物(约1毫克)交换在阳离子交换膜上。这种制样法可克服基体效应,标准制备简单,便于保存,有较高的选择性和灵敏度。

一、实验装置及仪器

离子交换柱 柱内装多孔型强酸性阳离子树脂(中国科学院上海有机化学研究所制造),其粒度为60—80目。交换柱内径2厘米,柱长40厘米。柱顶部装有500毫升的分液漏斗。

阳离子交换膜 E105 阳离子交换膜是一种强酸性均相阳离子交换膜,其交联度为7%,厚度 28 ± 2 丝,交换容量为 2 ± 0.2 毫克当量/克干膜。试样薄膜直径为20毫米,每片干膜重约0.1克。

X-荧光光谱仪 PHILIPS PW-1520。

二、实验流程

称取一定量样品于铂皿中用氢氟酸、硫酸分解,待样品溶解后用硫酸赶氟,加盐酸蒸干两次,盐酸提取,温热溶解盐类。将试液转入烧杯里,加水煮沸,趁热过滤以除去硫酸锶、硫酸钡等不溶物。滤液以水稀释至2N盐酸酸度。若有较多的试样未溶解,可把残渣再用氢氧化钠熔融,合并于滤液。

树脂首先用6.6N盐酸充分洗涤,然后装入柱内,用250毫升2N盐酸充分平衡。将试液移到柱上,用450毫升2N盐酸洗涤杂质。最后用1100毫升6N盐酸将稀土、钍等元素从柱上洗提下来。将洗提液蒸发至干,用高氯酸—硝酸破坏有机质,用盐酸提取,再蒸发至剩下1—2滴,将此稀土试液转入50毫升带盖塑料瓶中,稀释至15毫升,此时pH为1.5—2.0,放入已净化的阳离子交换膜,振荡48小时取出,用蒸馏水洗净,吸干滤纸,压平待测。

三、条件试验

整个实验中的数据, 均用 PMBP 萃取, 偶氮砷Ⅲ法测定。

1. 稀土与其它元素的定量分离

(1) 平衡分配系数 K_d 的影响 根据Strelow报导, 树脂用2N盐酸洗涤可除去稀土、钪、钍、钽、钨以外的全部阳离子; 稀土、钡、钪易用6.6N盐酸洗涤下来; 钍、钽基本留在柱上。对于 K_d 值较大的造岩元素铝(Ⅲ)、钙(Ⅱ)、镁(Ⅱ)和铁(Ⅲ), 我们用2N盐酸作了淋洗曲线(图1、2)。实验中各元素加入量——三氧化二铝239毫克, 氧化钙253毫克, 氧化镁81.5毫克, 三氧化二铁740毫克与148毫克。实验表明, 用350毫升2N盐酸可把铝、铁、镁等元素洗出, 而钙的淋洗较困难。用450毫升2N盐酸可以将主要造岩元素基本除去。

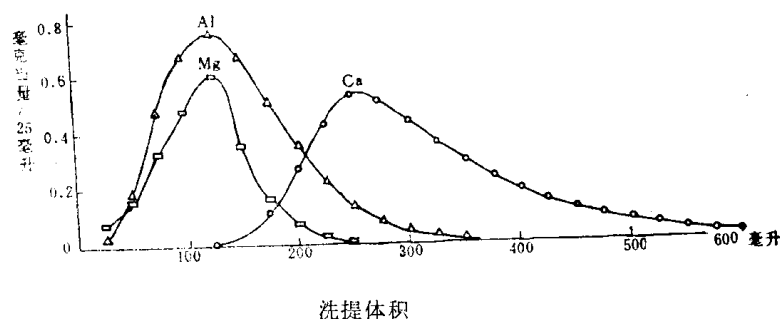


图 1 2N HCl 介质中洗提曲线

稀土元素 K_d 值随原子序数增加而减少, 选择 K_d 值最小的镱和最大的镧作代表用6.6N盐酸洗涤试验(图3)。由实验得知, 镧拖尾严重, 需要1100毫升6.6N盐酸才能洗提完全, 而镱只需500毫升便回收完全。样品中稀土的回收如表1。

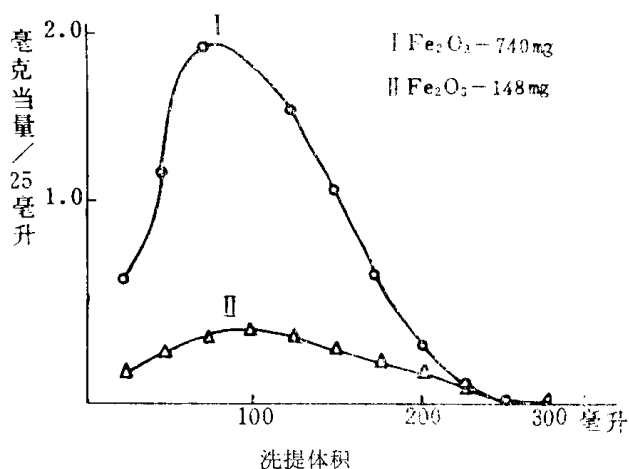


图 2 不同量的铁的洗提曲线(2N HCl)

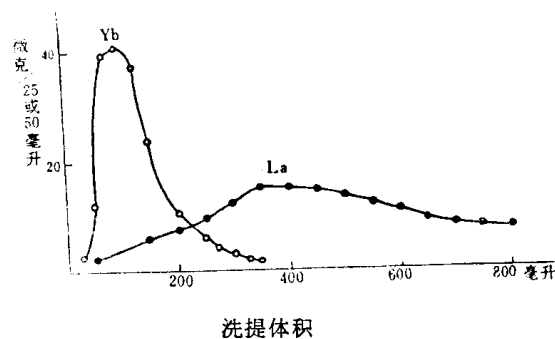


图 3 6.6N HCl 中的洗提曲线

稀土标准回收结果

表 1

氧化物名称	加入量(微克)	回收量(微克)	6.6N盐酸(毫升)	回收率(%)
Yb ₂ O ₃	200	198.8, 200.0	500	99.7
La ₂ O ₃	200	195.5	1100	97.5

(2) 杂质元素的影响 按中国岩浆岩平均化学成份, 在试样中加入相当于各种岩石的杂质元素铝、铁、锰、镁、钙、钠和钾, 用镱作回收实验。上柱后以450毫升2N盐酸淋洗杂质元素, 然后用500毫升6.6N盐酸洗涤镱。实验结果表明, 分离5克酸性岩、3克中性岩、3克超基性岩及2克三氧化二铁中的稀土, 在一个交换柱上, 其回收率均在95%以上。

2. 薄膜试样的制备

(1) 薄膜的预处理 E105阳离子交换膜含有较多杂质, 使用前需用6N盐酸反复浸泡, 然后洗涤至中性, 浸泡于蒸馏水中备用。

(2) 薄膜交换条件的选择

溶液的pH值 在体积为15毫升, 三氧化二镱为1毫克条件下, 调节不同的pH值, 放入薄膜交换48小时, 测定三氧化二镱的量, 结果表明, pH在1.5以上效果好。

交换时间 溶液pH为1.5, 体积15毫升, 1毫克三氧化二镱, 放入薄膜, 每天振荡数次, 每次10分钟, 交换48小时, 其回收率达99.9%。

溶液的体积 稀土元素 K_d 值较大, 溶液体积对交换效应影响较小。

碱金属离子的影响 高浓度碱金属离子的存在对稀土元素的富集不利。我们试验了碱金属对1毫克三氧化二镱回收的影响。结果表明, 对镱交换上膜的影响依钾、钠、铵、锂离子顺序减少。因此试液中应尽量减少碱金属离子用量, 必要时可用锂盐代替其它碱金属盐类。

(3) 稀土在薄膜上的回收

单一稀土元素 经实验表明, 薄膜上铈族稀土交换容量可达5毫克以上, 三氧化二镧可达10毫克以上, 钇族为3毫克左右。

混合稀土的回收 十五个稀土元素氧化物重量成等比例, 对不同量的稀土总量作回收试验, 结果表明, 回收效果很好。

杂质阳离子的影响 我们做了钙(II)、铝(III)和铁(III)对稀土回收的影响试验。结果表明, 交换膜只允许很少量的杂质存在, 即5毫克氧化钙, 1毫克三氧化二铝, 1毫克三氧化二铁, 若三者同时存在, 则只允许各1毫克。

四、结果与讨论

1. 用本法分析了法国标样VS-N, 其总回收率为96.7%, 相对误差: 二氧化铈为0.1%, 三氧化二镧为3.4%, 三氧化二镱为5.3%, 三氧化二钇为1.0%。对西藏花岗岩的测定结果也与厚试样法一致。

2. 本方法可使岩石中稀土元素定量分离, 与沉淀分离法相比, 其操作简单, 快速, 稀土元素回收率高, 所用试样少, 适于分析各种岩石和矿物样品。

3. 如采用质量更好的树脂和性能好的仪器, 本法效果可进一步提高。试样所需稀土氧化物可减少至数百微克。

电子计算机在X射线荧光光谱分析中的应用

陈 丕 通

(冶金部天津地质调查所)

本文着重介绍一种联机操作的计算机程序。将HP 9815A小型计算机通过输入/输出接口 HP 98134A 与光谱仪系统 3064 M 联接,自动完成光谱仪与计算机之间的信息和数据传输。这样,每次上机测量的六个样品(每个样品测定16个元素)的多次重复测量、背景和谱线计数值的读出和求平均值、探测系统的死时间校正、背景扣除、谱线重迭干扰校正以及浓度计算和分析结果打印,全部实现自动化。

一、公 式

陈远盘曾导出,当使用薄试样时,对混合稀土(钍)氧化物而言,

$$C_i = \frac{\frac{A_{ij}}{K_{ij}}}{\sum \frac{A_{ij}}{K_{ij}}} \quad (1)$$

式中: C_i 是元素 i 在混合稀土(钍)氧化物中的含量,

i 代表各稀土和钍元素,

j 为比较元素,我们选用钆(钇族稀土选用铈)。

K_{ij} 是换算系数(简称 K 值)。当仪器条件和比较元素选定后, K 值是个常数,在数值上等于待测元素 i 和比较元素 j 含量相等时,二者的谱线净强度比。各元素的 K 值由等量的单个稀土(钍)氧化物混合制备薄样,事先求得。

A_{ij} 称为 A 值。它是待测试样中元素 i 和比较元素 j 的谱线净强度比。

$$A_{ij} = \frac{I'_i}{I'_{Na}} \quad (2)$$

1. 计算稀土分量公式

如果用化学法测得矿石矿物中的稀土(钍)总量 C_s , 则各稀土(钍)元素在矿石矿物中的含量可由下式计算

$$C_i = C_s \times C'_i = C_s \frac{\frac{A_{ij}}{K_{ij}}}{\sum \frac{A_{ij}}{K_{ij}}} \quad (3)$$

2. 谱线重迭干扰校正公式

谱线重迭的校正采用校正系数法,根据所选用谱线受干扰的情况,对每一受干扰的元

素都可列出一个相应的校正公式, 其通式为

$$I'_i = I_i - \sum \alpha_{ij} I'_j \quad (4)$$

式中: α_{ij} 是元素 j 对元素 i 的校正系数, 由实验预先测得。

I_i 是已扣背景而未经校正的谱线强度。

I'_i 是校正后的谱线强度。

I'_i 是干扰元素的谱线净强度。

3. 背景扣除公式

背景扣除采用空白试样的办法, 以 Sb_2O_3 制作薄样, 在各待测元素谱线的 2θ 处测量, 以此作为相应谱线的背景。

$$I_i = \bar{I}_{i,p} - \bar{I}_{i,b} \quad (5)$$

式中 $\bar{I}_{i,p}$ 和 $\bar{I}_{i,b}$ 分别为谱线和背景 n 次测量的平均值; I_i 为扣除背景后 i 元素的峰值。

4. 探测系统死时间校正公式

探测系统死时间校正按下式进行

$$I = \frac{I_0}{1 - \tau I_0} \quad (6)$$

式中 I_0 和 I 分别为校正前后的强度值。 τ 为探测系统的死时间。

二、程序编制的几点考虑

编制程序必须考虑到可能发生的每一种情况, 不能遗漏掉任何一个必要的步骤, 这样才能保证程序有效运转和分析结果可靠。根据上述计算公式和联机操作的要求, 考虑如下几点:

1. 光谱仪的自动控制由内装的 RMS-5 微外理机进行。它有元素优先和样品优先两种自动测量方式。优先方式不同, 测得数据的先后顺序亦不同。这就要求光谱仪工作的优先方式与程序一致。当光谱仪工作的优先方式与计算程序不一致时, 打印出预定的信息, 通知操作者改正。

2. 计算机读取数据时, 必须知道所读数据是背景值或峰值, 以便存入各自的寄存器中。为此, 把空白试样固定置于样品室的 1 号样品座。这样, 计算机在读数前, 只要判断样品号是否为“1”, 即可知道所读的数据是背景或是峰值。

3. 由计算公式可知, 比较元素在扣除背景及谱线重迭干扰校正后, 都不许等于零或小于零, 否则就失去作为比较元素的意义。因此程序中在这些运算之后必须随之进行判断, 若小于或等于零, 就打印出预定的信息通知操作者。

4. 由于计数的统计涨落, 仪器漂移和其它不稳定因素, 含量低于检测限的元素, 在扣除背景和谱线重迭校正后, 并不总是恰好为零, 有时出现负值。这样, 分析结果亦将为负, 这显然不合理, 而且将影响到其它元素的结果。因此, 程序中应安排相应的判断指令, 碰到运算结果为“负”的情况, 就自动清零, 将相应元素的含量视为零。(实际上是小于检测限)

5. 某些元素之间, 谱线彼此相互重迭, 因此, 欲进行这类校正需解多元一次联立方程组, 对 9815A 来说, 这并非办不到, 然而却使程序复杂化, 权衡利弊, 我们在分析允许

的误差范围内,忽略了某些轻微的干扰,从而避免了解多元一次联立方程组的麻烦。

三、程序框图

在周密考虑到每一种可能发生的情况,并把各步骤安排好先后顺序后,最好先画出程序框图,然后根据框图用计算机语言编写程序。本程序的框图如图1所示。(程序指令及其作用,限于篇幅,从略)

四、操作说明

本程序记录于微型磁带上,程序代码“57”。使用时,须由磁带输入到计算机的程序存储器中,其操作如下:

1. 清洗磁头,插入磁带。

2. 接通计算机电源。

3. 依次按 **5** **7** **LOAD** 等键。

4. 待磁带停止转动,显示器显示“57”后,依次按 **END** **RUN STOP** 键。

5. 由键盘依次输入待测样品2—6的稀土(钍)总量。若只求稀土配分,则输入100。每输入一个数据,按一次 **RUN STOP** 键。若有的样品座未放样品,则在其相应位置输入一个任意数。

6. 总量输入完成后,计算机显示器出现“忙线”,说明准备工作就绪,这时可启动3064 M开始测量。

7. 六个样品测完,并分别打印出分析结果后,计算机自动返回步骤5等待。换上新的待测样品,重复步骤5、6,进行新一轮测定。

五、结 语

本程序虽是针对比例常数法测定稀土元素而编制,但其某些原则在HP 9815 A与3064 M联用时,有普遍意义。例如:当采用外标法时,可利用线性方程 $y=ax+b$ 或二次方程 $y=ax^2+bx+c$ 等进行曲线拟合,由最小二乘法求出回归系数,然后计算机就可以按相应的方程进行数据处理,再如校正基体效应的方程确定后,亦可用类似的办法处理之。

矿石及选冶样品中硒、碲、铂、钯、银的 化学X射线荧光法测定

罗津新 祝甫生 倪传珍

(广东省地质局第九实验室)

化学X射线荧光光谱法,能消除基体效应,提高灵敏度,是进行痕量元素分析的手段之一,本文侧重研究了共沉淀技术的应用。

一、碲捕集X射线荧光法测定矿石中的硒和碲

(一) 试验部分

1. 试剂与仪器

(1) 碲溶液 称取1.32克三氧化二碲,溶解于10%的氢氧化钠50毫升中,用1:1盐酸中和至微酸性,移入1000毫升容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,1毫升含碲1毫克。

(2) 硒标准溶液 称取二氧化硒0.1405克,加10毫升硝酸,低温(或水浴)加热溶解后,加3毫升高氯酸蒸至刚冒白烟,用水冲洗杯壁,再蒸至刚冒白烟,用水溶解后移入100毫升容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。1毫升含硒1毫克。

(3) 碲标准溶液 称取0.1251克二氧化碲,以含少量氢氧化钾的水溶液溶解后,移入100毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。1毫升含碲1毫克。

(4) 东德VRA2型X射线荧光分析仪,测量条件见表1。

仪器测量条件

表 1

元素	分析线	背景线	钨靶 KV/mA	基 限	道 宽	放 大	晶 体	光 栏	探测器	光 路	气 流
Se	31.80	31.20	30/20	17V	10V	36db	LiF	1	SZ	空 气	
Te	109.54	107.54	30/20	22V	20V	44db	LiF	1	DZ	真 空	0.5kg/cm ² 3l/h

2. 共沉淀条件的选择

以碲作捕集剂,以氯化亚锡和次磷酸钠为还原剂,使硒碲与碲还原成元素状态而沉淀,试验表明在6N盐酸酸度下,硒碲能定量沉淀。沉淀100微克的硒碲捕集剂用量从0.5—2毫克,都能得到良好的回收,但随碲量的增加背景会增强,本法选择碲用量为1毫克。

3. 共存元素对测定硒碲的影响