

地质实验

一九七七年 第五辑

地质实验编写组主编

限国内发行

地质出版社

地 质 实 验

第 五 辑

地质实验编写组编

地 质 出 版 社

目 录

岩 矿 分 析

铈锑试金光谱法的改进和铬铁矿中微量铂族元素的分析

.....峨眉矿产综合利用研究所四室贵金属组(1)

非控制气氛摄谱的铈锑试金光谱法测定微量铂族元素

.....四川省地质局中心实验室(8)

平头电极在岩矿光谱分析中的应用

.....四川省地质局 刘继华、陈秀珍、路小石(10)

高频发生器调试的一些体会

.....西北地质科学研究所光谱组(11)

矿石中稀土总量的快速比色测定

.....湖南省地质局实验室 李锡安、冯家积(14)

用氟离子选择电极直接法测定萤石中的氟化钙

.....浙江省地质局实验室 邹淑仪(19)

直接络合滴定法测定含锰硅酸岩中钙镁

.....福建省地质中心实验室(23)

铀的极谱法测定

.....湖南省地质局实验室 林建蒲(25)

铬镍电极的应用—铜的极谱测定

.....段福森、苏建华、王进德(28)

介绍一种野外找磷速测盒

.....广东省地质局中心实验室(31)

磷矿品位速测试纸

.....河南省地质局实验室(33)

原子吸收光度法连续测定铁锰钙镁

.....黑龙江省地质局实验室 徐国庆(34)

比色法测定钢的方法改进

.....辽宁省地质局中心实验室 吕凌峰、周玉梅、高秀芝(35)

催化滴定法测定磷矿中微量碘的方法改进

.....河北省地质局实验室 林翠芝、郑赐培(36)

萤光X-射线法测定磷矿中的碘

.....贵州省地质局实验室光谱组(39)

岩 矿 鉴 定

应用查氏数值计算岩石中的长石成分及岩石古温度

.....	云南省地质局第一区测大队	李兴林(42)
贵州某地磷块岩物质组成和含磷矿物的研究		
.....	贵州省地质局实验室	邓峰林(48)
TX-2型图像分析仪的原理及其应用		
.....	成都地质学院图像分析仪研制组	(57)
双变旋转针折射率测定仪		
.....	成都地质学院	梁建廉(65)
晶质钼易解石		
.....	四川省地质局物探大队岩矿组	(80)

技 术 革 新

电力变压器有载自动调压器		
.....	河北省地质局实验室	修配组(86)
自制简易显微照相机		
.....	内蒙古地质局实验室	马乐田(89)
电镀法试制人造金刚石切片刀		
.....	广西地质局中心实验室鉴定组	(91)
解决野外粗碎机颚板短缺的办法		
.....	内蒙古地质局实验室布龙图实验分队碎矿工人	(95)

问 题 讨 论

对“提高光谱半定量准确度的一点体会”一文的商榷		
.....	安徽省地质局实验室	梁造(96)

铈、铈试金光谱法的改进和铬铁矿中微量铂族元素的分析

峨眉矿产综合利用研究所四室贵金属组

摘要: 改进了铈、铈试金光谱法, 提高了分析速度和质量。指出铬铁矿在铈试金过程中是不分解的, 并发现即使预先同过氧化钠烧结后再火试金, 也会在熔炼过程中重新生成铬铁矿, 并包裹了部分铂族元素。提出控制铈的量和加入氧化钙一起烧结和熔炼, 以提高捕集率。文中对比了多个铬铁矿样品的分析结果, 指出本法优于铅试金法。

一、铈、铈试金光谱法的改进

铈、铈试金光谱法同时测定六个铂族元素试验的第一阶段工作^[1]完成之后, 就投入到生产实践中考验, 两年多来经过近千件样品的分析, 证明该法是成功的。但是, 在生产中也逐步暴露出一些问题, 针对这些问题我们又进行了试验并作了相应修改。改进后的分析速度和质量都提高了, 现在一般的分析水平可以在三个工作日内一人完成 25 件样品的分析, 分析合格率达 95%。

1. 铈试金: 我们在生产中首先感到, 破碎铈扣是一步繁重的劳动, 占去很多时间。曾设想改用破碎机破碎, 但这样不仅要增加设备, 而且机械损失也不易克服。可否不用机械破碎呢? 我们在实践中观察到, 含硫化铁的铈扣是易“风化”的, 这种扣很讨厌, 因为破碎后的粉末很容易被“风化”并粘在器械壁上, 造成损失。但是, 毛主席教导我们“不但要看到事物的正面, 也要看到它的反面。在一定的条件下, 坏的东西可以引出好的结果。”我们仔细观察了这种“风化”的现象, 发现至少有两种不同的作用在进行: 一是吸水而松散, 一是氧化而发热。后者是不利的, 因为可能增加铂族元素的损失, 但是前者正是我们所需要的。我们把铈扣浸入水中, 正好抑制了后一反应而加速了前一作用。含足量硫化铁的铈扣浸入水中, 一般 2—4 小时就可以完全松散成粉末, 再加入浓盐酸使其浓度达 6N, 共 200 毫升, 就可以加热溶解了, 从而完全废除了破碎的步骤。

为了保证有足够的硫化铁进入铈扣, 我们改用硫化铁为硫化剂。但是这种铈扣中的铂族元素酸处理损失大, 可达百分之十几。这个问题可以在配料中加入一些硫和铈而克服(表 1), 酸处理损失仍可控制在 2% 以下。为了进一步节省试剂, 我们对铈试金的其他配料, 也作了一些改变, 改变后的配料如下:

样品	20—50 克	碳酸钠	35 克
硼砂	30 克	玻璃粉	40 克
氧化镍	8 克	硫化铁	0—15 克

硫黄粉 1.5 克 铈粉 0.2 克
面粉 3 克

其中硫化铁加入量的多少应根据样品中硫的含量的低高而改变。如果取样量少于 20 克,或样品中的脉石不多,则熔渣中钙和镁的量会太少,硫化铁不易进入铈扣中,此时应当在配料中加入 10 克氧化钙。

表 1 硫化剂与酸溶损失

硫 化 剂	酸 溶 损 失 %			
	Ru		Os	
FeS	5.8	3.0	10.4	5.2
	6.6	6.4	12.6	11.6
FeS+S	1.6	2.6	1.7	4.2
	1.5	2.1	2.3	3.3
	3.1	2.8	3.2	3.0
Fe+S+Sb	0.8	0.8	1.4	1.2
	0.5	0.6	0.5	0.7

注: 扣中原有铂族元素各 5 微克

2. 酸处理: 铈扣溶解时放出有毒气体硫化氢, 改在 500 毫升三角瓶中溶解, 塞上带导管的橡皮塞, 并把放出的气体引入氢氧化钠溶液中即可把它吸收掉。溶解进行到无小气泡连续放出后即可把橡皮塞拆除。为了减少光谱测定的背景, 在溶解反应基本结束后应当再微沸一小时, 并在过滤后彻底洗涤至无高铁反应后再洗 5—6 次以便更完全的分离镍等杂质。

如果铈扣上粘有熔渣, 则在加入三氯化铁之后趁热再加入 10 毫升 1% 动物胶, 使硅酸凝聚, 以利过滤。

3. 铈试金: 铈试金前先在电热板上把坩埚内容物烤至近干, 然后在滤纸上加入 0.1 毫升含有 5 毫克金和 2 毫克铜的氯化物的内标溶液。铈试金时金内标和铂族元素的损失一致, 所以只用二次铈试金, 头一次加入铈试金熔剂约 10 克, 第二次约 15 克。铈试金熔剂也改用一种, 其配料为:

碳酸钠	40%	硼砂	20%
玻璃粉	20%	三氧化二铈	10%
面粉	10%		

4. 光谱测定: 金在铈试金以及酸处理过程中的损失都较大, 所以放弃了同时测定金。但是金能够定量进入合粒中, 故选做光谱内标。含铂样品中一般含金量都小于 1 克/吨, 如加入 5 毫克金作内标, 则完全可以抵消样品中的金所带来的误差。这个加入量可以选用两条内标线(紫外 I 型光谱干板)、Au3147.58 和 Au3355.19, 待测元素的波长在 3300 埃之前用前者, 之后用后者。

在试验条件下, 内标法的分析精度比绝对黑度法提高得不多, 同一批测定两种不同方法的变动系数如下:

Pd 3441	±8.7%	Pd 3441/Au 3355	±5.9%
Pt 2997	±8.0%	Pt 2997/Au 3147	±8.4%
Rh 3323	±10%	Rh 3323/Au 3355	±9.4%

Ir 3220	±9.8%	Ir 3220/Au 3147	±8.3%
Ru 3428	±10%	Ru 3428/Au 3355	±7.2%
Os 3058	±10%	Os 3053/Au 3147	±8.4%

但是在大批生产中则内标法显著优于绝对黑度法。因为它可以补偿由于过失或过程中条件改变所引起的误差。

内标金应预先同铂族元素标准物、铜粉(每个 2 毫克)以及稀释用的铈粉一起熔融,水冷和研磨^[1]制备成标准系列粉末。加铈稀释的程度以每个点 200 毫克为好。称取该粉末于瓷坩埚盖上,尽量集中为一小堆,并在其上盖上约 0.5 克铈粉,在 850°C 高温炉中灰吹为合粒。工作曲线上的各点都预先成批灰吹为合粒,在生产使用上将方便得多。

光谱测定的其他改变为:下电极孔深改为 6 毫米,并垫入 3 毫米 10% 碳粉的元素硅;每次测定都用二套标准系列,一套在样品之前,一套在后,取平均值绘制工作曲线。

二、铬铁矿中微量铂族元素的分析

把铈、铈试金光谱法直接运用于铬铁矿的分析,发现有些样品的钨与钼的结果比湿法(过氧化钠熔融—蒸馏分离—催化测定,下同)偏低甚多,例如:样品 1 号的钨偏低达 70% (表 4)。资料介绍,铬铁矿在铅试金^[2]和锡试金^[3]中难以分解。我们在工作中发现,铈扣中夹有不少铬铁矿的颗粒;用氢氟酸—硫酸处理其熔渣后也看出还有大量褐黑色的、重的铬铁矿。这种情况在我们试验过的不同矿区的铬铁矿样品都是如此,无一例外。这说明在铈试金的熔炼过程中,铬铁矿也是很难分解的。如果有铂族元素赋存于铬铁矿单矿物的颗粒之中,则不可能被铈扣所完全捕集。

样品过氧化钠烧结可以保证铬铁矿分解。因此,如果预先经过同过氧化钠烧结后再进行火试金^[3],捕集的问题似乎就可能解决;但是,我们用铅试金试验,经过烧结之后再火试金,对有些样品其分析结果不仅不提高,甚至还降低(表 5、6)。铈试金熔渣中的钨与钼的残量也很高。这些事实说明,问题并不同设想的那样简单。

为了提高铈试金的捕集率,我们按常规对烧结条件(过氧化钠用量,焙烧温度、时间),熔炼条件(硅酸度、扣的大小,熔炼温度、时间)逐个的,反复多次的,长时间的进行过摸索,结果都没有显著的改善。事实说明,在试验的范围内,这些因素都不是主要的。

造成熔渣损失的主要因素是什么呢?为什么铬铁矿经过烧结分解之后仍然达不到铜镍矿那样的水平呢?我们反复对比了这两种矿种熔炼的情况,发现铜镍矿的熔炼其熔体表面是很光亮的,倒出时呈均一的流体,而铬铁矿(先烧结)则不同,其表面不光,而且倒出时总是有些像浮渣状的东西浮在上面。这种现象不管如何延长熔炼时间,或者改变配料都不能消失。含铬越高,这种现象越严重。这些现象说明,铬铁矿虽然经过烧结分解,熔炼时仍然有不熔物存在。

熔渣固化后,肉眼观察未能发现有特殊的现象,还是玻璃状的。但是我们进一步用氢氟酸—硫酸处理熔渣,稀释后再加盐酸煮沸,则发现有大量土褐色的不熔物,熔液中的铬很少,不过 1—2%,绝大部分的铬都在不熔物中。分析此不熔物具有如下的组成:

	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO
%	65.2	24.6	3.7

分子比 1.00 0.80 0.21

其分子式相当于 $(\text{Mg Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ，即铬铁矿的成分。此不熔物经 X 射线粉末衍射分析确证为铬铁矿。

显然，此不溶物不是原矿中的铬铁矿，而是在熔炼过程中新产生的。因为不仅经过同过氧化钠烧结已经分解了原矿，而且即使把铬酸钠加到含铁、镁的熔剂中熔炼，同样产生这种铬铁矿。铬铁矿的熔点很高，显然它就是我们在熔炼时观察到的那种不溶物。

铬铁矿的形成是很快的，当把混合熔剂加热至产生熔体时，大部分已形成了。如果在熔剂中只有镁，则形成相当于组成为 MgCrO_4 的淡绿色物质。如果既无铁也无镁，则铬被还原之后，在硅酸度为 0.9 时造渣（氢氟酸处理可熔），硅酸度为 1.8 则形成三氧化二铬，并不造渣。

铬铁矿的形成确实对铂族元素的捕集产生严重影响，我们混合不同量的三氧化二铬和含铁镁的超基性岩，使总量 25 克，加入铂族元素，混匀，同过氧化钠烧结后铈试金，检查熔渣中的钌与锇（湿法，下同），发现如果不加入三氧化二铬，则熔渣损失不过 1—2%，随着三氧化二铬量的增加，熔渣损失也增加。含有 12 克三氧化二铬时，损失可达 18%（表 2）。实验证明，铬铁矿的重新形成就是造成高的熔渣损失的主要原因。

从机理考虑，铬铁矿的生成时对于铈扣小珠的聚集有些影响，但不是主要的，因为加入熔剂中的镍几乎全都可以回收在铈扣中。我们认为造成高的熔渣损失的机理是：在烧结时生成的铬酸钠已同铂族元素均匀混合，熔炼时生成的铬铁矿就部分的包裹了同它接触的那些铂族元素的微粒，造成了捕集的困难。

矿样中总是有足量的铁和镁存在，还找不着方法来阻止铬铁矿的重新生成。如表 2 所示，为使测定误差不致太大，取样中三氧化二铬的量应控制在 4 克左右。这个数字太少了。曾经试验过多种方案，例如配料中加入氟化物或焦磷酸盐等来提高三氧化二铬的允许量，其中加入大量氧化钙一起烧结和熔炼有一定效果。加入 25 克氧化钙可使三氧化二铬允许量提高到 8 克左右（表 2）。标准回收试验也证明，加入氧化钙时，控制三氧化二铬在 8 克，可以使总损失在 10% 以下（表 3）。

表 2 三氧化二铬量与熔渣损失

号	Cr_2O_3 (克)	CaO (克)	熔 渣 损 失 %	
			Ru	Os
1	0	0	0.9	1.0
2	4	0	3.9	1.9
3	8	0	9.7	7.3
4	12	0	17	18
5	0	25	1.4	1.0
6	4	25	2.3	2.2
7	8	25	6.2	3.7
8	12	25	8.9	9.5
9	4.2	30	2.4	2.0
10	8.4	30	3.7	5.1
11	12.6	30	8.5	9.5

注：1—8 号为超基性岩加三氧化二铬至总量 25 克。9—11 号为 4 号铬铁矿，取样依次为 10、20、30 克。都先经同过氧化钠烧结。

表3 三氧化二铬量与标准回收

号	Cr ₂ O ₃	回 收 (微克)					
		Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
1	0	10.2	11.2	9.7	9.2	9.5	9.5
2	0	10.0	10.1	10.1	9.8	9.9	9.8
3	4	9.8	9.2	9.9	9.0	9.5	9.3
4	4	9.8	9.6	9.7	9.2	9.9	9.3
5	8	9.2	10.3	10.3	9.4	10.2	9.5
6	8	9.8	9.6	9.1	9.2	9.0	8.7
7	12	9.5	9.0	8.7	8.8	8.3	8.5
8	12	9.3	9.4	9.4	8.8	8.9	8.9

注: 三氧化二铬同超基性岩混合, 总量 25 克, 加入铂族元素各 10 微克同 25 克氧化钙混合, 经过同过氧化钠烧结后用铈、铈试金光谱法测定。

氧化钙不影响铬铁矿的生成, 无论是生成速度或者最后的组成都同不加氧化钙的一样。氧化钙的作用还不清楚, 而它的部分作用是防止烧结物熔化, 利于破碎。过多加入氧化钙要加大助熔剂量和造成熔炼的困难, 所以我们选定 30 克氧化钙的加入量。

样品中三氧化二铬的含量很不一致。对于含 40% 以下的样品取 20 克样是合适的, 对于铬更高的样品, 理应减少取样, 但是考虑到光谱测定的灵敏度以及样的代表性, 我们仍取 20 克。

烧结和熔炼的条件确定如下:

烧结: 样品 20 克, 氧化钙 30 克, 过氧化钠 40 克混匀, 放在铺垫细砂的方瓷舟中, 在 680°C 烧结 1.5 小时。配料时把未粘结的细砂筛去, 烧结块在颚式破碎机中破碎。

熔炼: 配料为硼砂 50 克, 玻璃粉 120 克, 氧化镍 8 克, 硫黄 2 克, 硫化铁 15 克, 铈粉 0.2 克, 面粉 15 克, 同上述破碎了的烧结物混匀, 置试金坩埚中, 在 1000°C 入炉, 熔炼 75 分钟。熔炼温度不宜过高, 否则铈扣中会夹有绢丝状的硫, 扣不易被酸分解。

选择不同矿区的铬铁矿十件, 按确定的方案进行分析, 并同湿法测定钨、直接铅试金和经过同过氧化钠烧结后铅试金测定钨铂铋、以及直接铈、铈试金光谱法的结果进行了比较, 见表 4、5 和 6、从结果可以看出:

1. 铈试金的结果一般都比相应的铅试金的结果高。但是从钨与钨的结果看, 铈试金(经过烧结)的结果并不高于湿法, 而同它接近。由于铂族元素在铈、铈试金光谱法中的性质很接近, 因此可以推断这不是铈试金的结果高了, 而是铅试金偏低了, 也就是说, 铈的捕集能力优于铅。产生这种差别的原因在于无论是原生的还是后来产生的铬铁矿中都夹有铂族元素的颗粒。金属铅的熔滴不能湿滞铬铁矿, 也就不可能捕集这部分铂族元素; 相反, 铈的熔滴却是能够湿滞铬铁矿, (铈的熔滴能够带下一些铬铁矿颗粒并聚集铈扣之中就是证明), 即就是说熔体铈是能够参入铬铁矿的狭缝之中的, 因此它能够比铅捕集更多的铂族元素。

2. 不同矿区铬铁矿中铂族元素的赋存状态是不一样的, 因此, 有些样品, 如 1、2、3、4 号经过烧结之后再试金, 分析结果显著提高, 甚至可以高数倍, 但是有些样品, 如 10 号则不很显著。因此必须对具体的矿区, 预先进行试验, 确定是否需要先烧结, 不能一概而论。

表 4 铬铁矿分析结果对比 I: 钌与铑

样 号	Cr ₂ O ₃ (%)	Ru (g/T)			Os (g/T)		
		A	B	C	A	B	C
1	25.1	0.130	0.033	0.135	0.057	0.038	0.063
2	33.2	0.112	0.086	0.116	0.065	0.050	0.062
3	17.2	0.099	0.022	0.095	0.050	0.025	0.046
4	42.2	0.158	0.063	0.164	0.446	0.240	0.400
5	38.3	0.287	0.190	0.303	0.096	0.068	0.109
6	40.3	0.024	0.018	0.023	0.039	0.034	0.041
7	54.4	0.157	0.110	0.153	0.102	0.065	0.083
8	24.2	0.076	0.063	0.072	0.021	0.015	0.019
9	33.1	0.123	0.092	0.126	0.059	0.051	0.065
10	38.7	0.120	0.085	0.111	0.068	0.055	0.060

注: A, 过氧化钠熔融—蒸馏分离—催化比色法
B, 直接钽、铈试金光谱法
C, 同过氧化钠烧结后钽、铈试金光谱法

表 5 铬铁矿分析结果对比 II: 铑与铱

样 号	Rh (g/T)				Ir (g/T)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
1	0.004	0.013	0.006	0.018	0.035	0.038	0.042	0.074
2	0.011	0.012	0.015	0.021	0.040	0.030	0.044	0.057
3	0.002	0.009	0.007	0.014	0.020	0.026	0.029	0.053
4	0.002	0.003	0.006	0.010	0.077	0.120	0.168	0.280
5	0.163	0.112	0.200	0.220	0.087	0.067	0.092	0.120
6	0.001	0.002	0.003	0.004	0.006	0.011	0.021	0.022
7	0.004	0.010	0.010	0.017	0.056	0.077	0.088	0.122
8	0.029	0.019	0.034	0.035	0.011	0.010	0.014	0.017
9	0.012	0.008	0.016	0.023	0.042	0.027	0.051	0.061
10	0.010	0.006	0.013	0.013	0.036	0.029	0.049	0.057

注: 样品中 Cr₂O₃ 含量见表 4
A, 直接铅试金法
B, 过氧化钠烧结后铅试金法
C, 直接钽、铈试金光谱法
D, 过氧化钠烧结后钽、铈试金光谱法

表 6 铬铁矿分析结果对比 III: 钼与铂

样 号	Pd (g/T)				Pt (g/T)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
1	0.001	0.002	0.004	0.006	0.005	0.007	0.011	0.012
2	0.025	0.017	0.025	0.032	0.058	0.051	0.061	0.066
3	0.002	0.002	0.004	0.007	0.004	0.005	0.013	0.012
4	0.001	0.001	0.005	0.006	0.004	0.007	0.017	0.021
5	0.68	0.57	0.61	0.75	1.75	1.56	1.42	1.90
6	0.002	0.001	0.003	0.006	0.003	0.003	0.010	0.010
7	0.001	0.001	0.006	0.007	0.002	0.002	0.015	0.012
8	0.090	0.081	0.114	0.117	0.175	0.114	0.185	0.180
9	0.024	0.015	0.030	0.040	0.052	0.035	0.059	0.081
10	0.014	0.009	0.019	0.021	0.027	0.020	0.043	0.041

注: 同表 5 注。

参 考 文 献

- [1] 四川省地质局峨眉矿产综合利用研究所贵金属分析组, 分析化学, 2(2), 119(1974)。
- [2] M. M. Schnepfe, F. S. Grimaldi, Talanta, 16, 1461 (1969)。
- [3] G. H. Faye, P. E. Molonghey, Talanta, 19, 269(1972)。

非控制气氛摄谱的铈锑 试金光谱法测定微量铂族元素

四川省地质局中心实验室

铈、锑试金光谱法测定微量铂族元素的方法,是目前分析微量铂族元素较先进的快速方法,我们在学习移植该方法的基础上,试验并拟定了直接将试金合粒在非控制气氛中摄谱的光谱测定方法,使摄谱工作无须特殊装置,操作简易快速,并便于在野外地质队实验室推广使用。

一、实验部分

光谱法测定微量铂族元素,需采用一套特殊装置在控制气氛中摄谱的办法来消除氘带和减弱背景,但这样做,除器材受局限外,操作也较烦,还有其它方面的一些缺点。若采用非控制气氛(空气中)摄谱,可使操作简易快速。欲简便地在空气中摄谱,既不舍弃灵敏的分析谱线,保持高的分析灵敏度,又要保证良好的测定准确性,就必须解决好如下四个问题:(1)减弱氘带的影响并有低的光谱背景和高的线背比值;(2)选择一种能使弧烧稳定,使元素蒸发行为一致的缓冲剂;(3)选用理想的内标元素和均称的分析线对;(4)弄清楚元素间的相互影响。

(1)激发光源和电极形状

根据试验,选用直流电弧阳极激发,电压 220 伏,电流 10 安培为好。使用电流过大,不仅因蒸发过于剧烈,容易造成贵金属合粒的溅失,而且使内标与分析元素的互补性变差。电流过小,则延长了蒸发时间,加深光谱背景,无益于提高分析灵敏度。

为加速试样蒸发,宜选用孔径较小,孔壁较薄的电极,而且薄壁电极,又使元素蒸发情况更趋于一致。为使弧烧开始时,避免电弧直接打着合粒引起喷溅,电极孔要较深点。实验采用杯型石墨电极:孔径 2.5 毫米,孔深 4.5 毫米,孔壁 0.3 毫米;颈部直径 2 毫米,颈长 5 毫米;为稳定弧烧,减小电弧的游迁现象,上电极选用细径的圆柱体:直径 2.5 毫米,长 15 毫米。

对照摄谱表明,在非控制气氛的空气中摄谱较之按文献^[1]所载明的条件在控制气氛的氧气中摄谱有更低的背景,并达到相等的分析灵敏度。

(2)垫底缓冲剂

文献^[1]中提出的电极孔底垫上一些硅粉的办法是稳定弧烧的有效措施,保证摄谱的稳定是本方法的关键。

经我们作过多种尝试,最后选定加入 KCl 的垫底缓冲剂,使铂族元素和金的蒸发推迟并使金与铂族元素蒸发行为达到基本一致。

(3)内标元素和分析线对

为提高分析的再现性和准确性在于选择理想的内标和均称的分析线对。解决这个问题,对本法尤显重要。

选用金作内标,在铈试金这步加入5毫克金与铂族元素共存合粒中作内标。金与铂族元素有相似的性质,有基本一致的蒸发行为,有较好的互补作用,而且金作内标既不增加工序又不会使合粒成分变复杂。

(4) 元素间的影响

试样成分的影响是光谱测定误差的重要来源,为确保分析质量,必须弄清楚试样成分元素间的影响问题^[1]。

在合粒中除铈铜和贵金属外,还可能残存少量镍和钴(钴的量更少),如果试剂铈中含有铅经灰吹亦富集于合粒中。应该说合粒成分是较纯的和较固定的。在试验含量范围内,高量的铂、钯对它以外的其它铂族元素测定无显著影响。

镍和钴的存在能产生较深的背景,当合粒中残存的镍量较大时,甚至造成某些谱线测量上的困难,应控制在0.3毫克以下。

合粒中的铈先于贵金属元素在弧烧初期即大量蒸发,对分析元素谱线强度无明显影响。当含铈较多时,由于合粒熔化形成铈的爆炸性蒸发致使熔物溅失。所以灰吹在进行到剩下约1.5毫米直径的亮点时取出。留铈过多对光谱测定是不利的。应控制在10毫克以下。

在作铈试金时定量加入1毫克铜,有利于稳定分析结果^[1],大量铜的加入并不影响元素谱线强度。

二、光谱测定工作条件

摄谱仪: ДФС-13- I 光栅光谱仪,一级光谱,中央波段 3200Å;狭缝 20 微米;三透镜照明系统,中间光栏 3.2 毫米。

激发光源: 直流电弧阳极激发,电压 220 伏,电流 10 安,石墨电极形状: 下电极 2.5 × 4.5 × 0.3 毫米,带颈 2 × 5 毫米。上电极为直径 2.5 毫米,长 15 毫米,圆柱体。

垫底缓冲剂: Si:O:KCl=85:10:5 的混合物全能量曝光全样品烧完,时间约 50 秒。

相板: 天津产“ I 型”光谱干板。

暗室处理: 用水稀释的 A、B 显影液(A:B:水=1:1:1 混合)

显影温度 18—20°C。显影时间 2 分 30 秒

测光: Zeiss G-II 型快速光度计,测量狭缝 200 微米,高度 20 毫米。

参 考 文 献

- [1] “铈试金和试金富集贵金属光谱法测定铜镍硫化矿中的微量铂族元素”。四川省地质局矿产综合利用研究所贵金属分析组《分析化学》2, (1974 年)。
- [2] “火试金发射光谱分析铂族金属和金”, E.F.Cooley, K.J.Cuny, R.R.Carlson 《APPL. SPEC》, 30, 1, 52-56(1976)。
- [3] “试金合粒中铂、钯、铑的直接光谱分析” A.F.Darrzapf and F.W.Braun 《APPL. SPEC》24, 415 (1970)。

平头电极在岩矿光谱分析中的应用

四川省地质局 刘继华、陈秀珍、路小石

平头电极光谱定量法,是将样品 0.1 克及缓冲剂 0.1 克混合磨匀,取 30—50 毫克于玻板上,滴 1—2 滴 2% 的甲基纤维素,用平头玻棒混匀后,胶在已处理的四根平头电极上(两对上、下电极),每根 6 毫米直径的平头电极铺满一层胶合好的样品,放在 60—70°C 烘 15—20 分钟,摄谱。中间光栏 3.2 毫米,极距 1.8 毫米,用交流电弧 2—4 A 起弧,10 秒后,加电流至 8 A 摄 2.30 分使两对电极重摄在一条上,标准样也同样的粘样及两对电极重摄,在 18—21°C 显影 3 分钟,定影至透明,用水冲洗 5 分钟,相板风干后测光, $\Delta P - \text{Log} c$ 作图。

平头电极法由于摄谱曝光时间短,极距变化很小,弧焰较稳定,不须经常调节极距。同时无须将样品稀释即可避免因样品组成复杂而导致的分析误差。对难激发元素灵敏度高于电弧撒样法,近于孔穴电极法和低压火花撒样法。在给定的条件下,可以使硅酸盐,碳酸盐样及高铁、高锰、高铝等试样不喷跳,而且背景和氦带的强度较弱。

由于本法具有上述优特点,我们已成功用于铁矿中镓及矿石中铈、钇、锆的定量光谱分析,经生产实践证明效果良好,分析结果符合要求。

目前我局野外队光谱分析多使用垂直电极孔穴法,0.5 米光栅是主要仪器,该仪器所带的电弧发生器、变阻箱不能长期适应高电流激发,为了延长发生器变阻箱使用寿命,提高工作效率,节约相板,并考虑在没有撒样装置的条件下,我局 106 队在中心实验室用平头电极法进行了光谱半定量分析的试验。并作了一定数量试样的生产。实践说明,该法不但能成功的用于某些元素的光谱定量分析,而且用于半定量分析是比垂直孔穴电极法快速、良好的方法。

用作半定量的平头电极的处理: 6 毫米石墨电极在车床上削平,用 5% 的棉胶溶液 1 滴封闭风干备用。烘温过高,时间过长,样品与电极表面上一层棉胶易翻起。当气候干燥时可以风干摄谱,但不要在太阳下曝晒,晒了也会出现翻起来的情况。平头电极法粘样技术不难掌握,粘样在电极平头表面时,应是薄薄一层铺满,不能堆积一层(样品量 0.5 至 2 毫克之间)以免喷溅。

高频发生器调试的一些体会

西北地质科学研究所光谱组

高频电感耦合等离子光源自 70 年代初得到推广应用以来,一致认为这是目前多元素同时测定技术中最有前途的分析方法之一。国内亦有不少单位正在开展这项工作。我们于 1976 年初从铁岭电子设备厂得到一台 GP8-J5 型高频介质加热发生器,最大输出功率 8 千瓦,频率 27 兆周,该机为风冷式,原系电容输出,用于高频电感耦合等离子体改为电感输出,由于线路匹配不良,引起如下一系列问题。

1. 只能以 2 匝的工作线圈在大型(内径 28 毫米、外径 34 毫米)的灯管内点燃等离子焰,直径较小的灯管则无法点燃等离子焰。

2. 在大型灯管内点燃的等离子焰成一圆环,不符合分析的要求,白色等离子焰的火舌不能从开口处吹出,无法形成一个水滴式的火球。如图 1 所示。

3. 火焰不稳定,冷却气流量最高只能达 6—7 升/分,再大火焰就被吹灭。试样的气溶胶通入等离子体比较困难,特别是不加去溶装置,湿的气溶胶通入更困难,火焰经常自行熄灭。

4. 高频发生器发热严重,出风口温度高达 55°C 以上,机壳发烫,振荡管散热片上部分焊锡熔化,而且高频能量不是集中于工作线圈内。我们曾以 100 瓦灯泡用二匝的漆包线电感线圈短路作为检测的标志,当线圈放在工作线圈上时,灯泡的亮度反不及放在屏蔽箱其他地方的亮度,说明能量耗散在屏极及周围的空间。

5. 分析灵敏度低。

鉴于以上原因,我们对线路进行了改动。我们一直坚持以小型灯管进行试验,因为灯管的半径与等离子体感应的高频电流的趋肤深度^①有关,而灯管的半径为趋肤深度六倍时,高频电能传输的耦合系数为最佳,因此国内外基本上都采用内径 18 毫米的灯管。另外小型灯管功率密度较大,光能量较集中,有利于提高光源的稳定性和灵敏度,而且耗气量也比较节省。有的线路兄弟单位改后可在内径 28 毫米的大灯管内成功地点火,而我们试用同一线路在小灯管内依然点不起来。经过多次线路改动均未达到合适的工作状态,最后经多方分析认为原机所配的高频电缆(直径 9 厘米,长 100 厘米)在高频电路上起电感的作用,和原设计

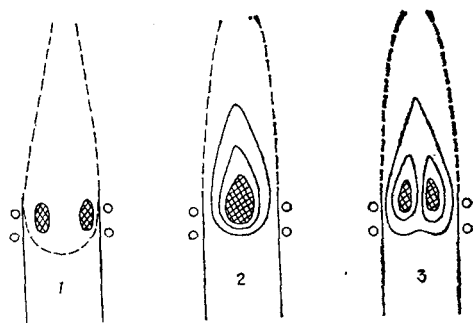


图 1 等离子焰的示意图

1. 环形的等离子焰(不正常);
2. 水滴状等离子焰(正常)未引入气溶胶;
3. 引入气溶胶后的等离子焰

① 趋肤深度是指等离子体内感应的高频电流的强度由其表面值降为 $1/e$ 处的厚度。

的工作电容器组成与振荡器阻抗相匹配的负载回路。现在工作负载改为电感输出,因此这段高频同轴电缆所起的作用就不必要了。因而在原线路的基础上除掉高频电缆,直接以两段宽 3 厘米,长约 28 厘米的铜片,从发生器引到工作线圈上,即可在小灯管内点起合乎要求的等离子火焰。所用的工作线圈以直径 5 毫米的紫铜管绕三匝,线圈内径 24.5 毫米、长度 23 毫米。这时的工作参数如下:板流 0.9—1 安;栅流点火前 250—300 毫安、点火后为 80—100 毫安;灯丝电压 9—9.3 伏。氩切线方向冷却气流量 7—15 升/分范围内均可获得稳定的火焰不致吹灭。等离子气 0.5 升/分,试样引入后即可截止。雾化气 2—2.5 升/分。气溶胶即使不加去溶,直接引入光源也不致熄灭等离子焰。长时间工作也不会出现中途灭火现象。

这样改动后发生器发热现象大为改轻。另外为了降低过高的输出功率,将阳极高压由 5500 伏降为 5000 伏。同时将鼓风机的出风口与机壳出风口之间用帆布套连接起来,因为这两者不是正对着,所以相当一部分热风在机箱内循环。采取这些措施后,风温大约为 40°C 左右,未观察到焊锡继续熔化。

在调试过程中,由于缺乏经验,致使高频辐射泄漏在外,使实验室内部分电学器件因感应高频电流而烧毁,这个沉痛的教训是值得深刻吸取。所以高频实验室内,不必要的电学仪器应尽量搬走;必须的仪器,应注意予以屏蔽,屏蔽的金属外壳应与地线连接。对带有电感线圈的部分更应特别注意维护。高频灯管的屏蔽罩所有开孔应尽量小些,点火时动作要快,不要长时间打开屏蔽罩的门。最好为点火另开一个小门。观察孔应加铜丝网遮挡。用高频火花枪点火时(亦称高频真空检漏仪),灯管内若无强烈的放电或无点燃等离子焰的趋势,则应迅速切断高频电源,以免辐射的时间拖长。在试调各种线路时,板流、栅流均可借改变真空可变电容 C 调到相应的数值,但这并不等于在工作线圈上有最大的输出。前面提到的用线圈短路的 100 瓦灯泡放在工作线圈之上,只有当匹配最好时灯泡的亮度最大,这时点火往往比较容易。另外从栅流表指针摆动的大小也可得到启示,若点火时指针摆动很小,就不应继续点火。否则所泄漏的高频辐射能严重时,可使所有周围金属感应而发热,手触时有灼热感,手持火花枪点火手臂有温热感。这时均不应坚持长时间点火,应查找原因,重新调节有关参数再引点火。机箱上的表头都是指示振荡管的工作状态,并不指示工作线圈是否获得了最大的能量,因此建议在地线上缠上数匝电感线圈,根据感应的高频电流大小,经整流后用一电流表指示,对调整工作状态比灯泡更为精确。

我们改后的线路示于图 2。按该线路工作时,引出线之间的分电布容起着重要的影响。改换灯具支架,改变了铜片间相互位置,则严重地影响了线路的匹配,甚至调真空可变电容器也无法予以补偿,所以调不到最佳的匹配,影响点火。我们这两股铜片,采取垂直平行引出两端固定,调好后尽可能不要轻易去改变它们相互的位置。点火时要注意观察火焰的形状,若不是图 1 所示的(2)、(3)两种正常形状,而是(1)所示的环形火焰,则应迅速吹灭火焰或切断高频,否则环形等离子焰与管壁靠得很近,很容易使灯具过热、熔化、变形而报损。

开始时工作线圈的接地点(通过机壳接地)与屏蔽罩的接地是分开的。有一段时间为了简化接线,把屏蔽罩与工作线圈的接地端直接联接,这样使等离子焰点燃十分困难,而高频辐射大大加强。当时遍找其他方面的原因,采取各种措施均无效果。后来将这两者分开,使屏蔽罩单独接地,才又恢复了原来的工作状态。这说明虽然都是接地的,但实际上接地点的位置不同,也即接地点电位不同,对线路的匹配是有很大的影响的。对高频线路不能采用通常低频电路的概念来对待。

关于工作线圈与灯管之间的耦合问题,原则上讲耦合越紧越好。但是太靠紧了,灯管难免与工作线圈接触,导致灯管烧毁。间距太大,耦合效率低,一般以保持 0.5—1 毫米为宜,工作线圈应与灯管保持同轴。

目前国内尚无为电感耦合等离子光源而专门设计的高频发生器,将其他用途的发生器用在这个方面,工作线圈的电感量究竟多少比较合适,制造 GP8—J5 的工厂认为配 0.1—2 μH 的电感量合适,这范围无疑太大了。说明书上注明要求输出的阻抗必须是 50 欧姆才能达到匹配的要求。由于负载是以感抗形式传输高频能量给等离子体,所以

$$\omega L = 2\pi f L = 50\Omega$$

频率 $f = 27 \times 10^6$ 周,代入上式算出 $L = 0.29\mu H$ 再代入:

$$L = \frac{N^2 D^2}{102l + 45D}$$

式中 N 为线圈的匝数, l 为线圈的长度 ($l = 2.3$ 厘米), D 为线圈的直径 ($D = 3.4$ 厘米),可大致算出线圈的匝数应为 3.1 匝,因此我们就是采用了 3 匝稍多些的工作线圈。尽管计算线圈电感量的公式很多,但按上式计算比较符合我们的实践。

另外值得一提的问题是专设地线与电网零线的关系问题。开始调机时我们只接地线,未接零线,发现灯丝电压不能调到额定值(11 伏),因而遍查所有线路,最后怀疑灯丝调压变压器有问题,但在单独引入单相电源时,灯丝电压又可调到额定值。因此地线与零线还需接通才能正常运转。

以上是我们近一年来在调试过程所遇到的一些问题,仅提供一些不尽正确的看法供参考。目前我们继续在这基础上进行工作,从各种性能上看都还正常,唯独灵敏度尚低些,有待进一步提高。

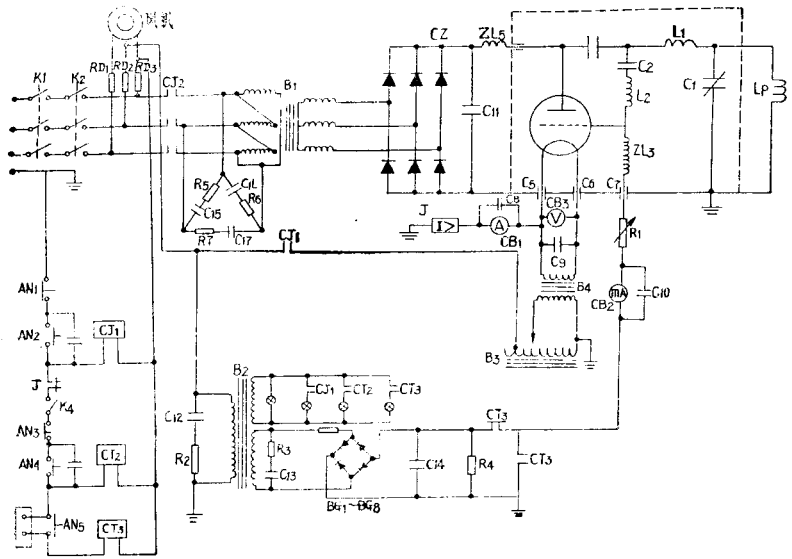


图 2 高频电感耦合等离子体光源发生器线路图