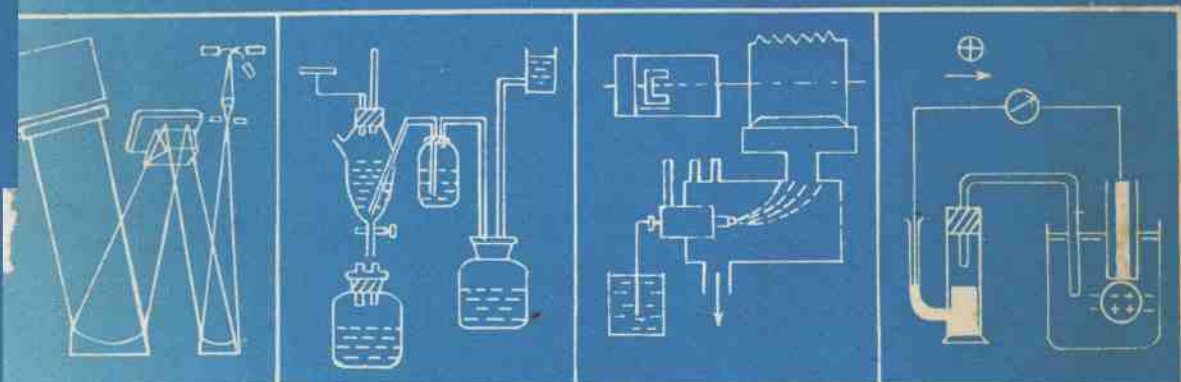
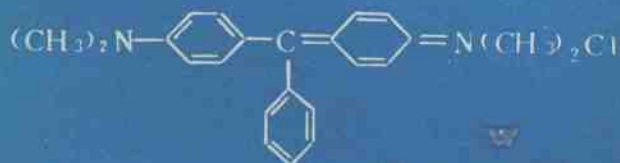


化探微量元素 定量分析方法选编



冶金部地球物理探矿公司 编
化探微量元素定量分析方法选编组

前 言

自一九八〇年以来,冶金地质系统开展了成矿区(带)地球化学普查,它比以往的区域化探在方法技术上有一系列重大改革。其中,最重要的一点是,样品由半定量改为定量分析。

冶金地质系统经过几年的努力,已经初步确立了化探微量元素定量分析系统。实践证明,定量分析所提供的成果,对于化探数据处理和成图;了解区域地球化学场的特征;研究地球化学模式;异常评价;资料的对比和长期使用,都是十分重要的。

为总结和交流经验,一九八二年五月在北京召开了化探定量分析工作会议。会上交流了一百多篇文章。为进一步完善化探定量分析系统,会议决定出版《化探微量元素定量分析方法选编》。

这次选编包括了发射光谱、原子吸收和原子荧光光谱、电化学、光度法四种分析方法。所选的方法既满足化探在灵敏、准确、快速、经济等方面的要求,又从实际出发,立足于充分发挥现有仪器设备条件。

选编内容分两部分。第一部分是分析方法,共三十一篇,分析元素三十九个(Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、V、Ti、Mn、Au、Ag、As、Sb、Bi、W、Mo、Be、Cd、Sr、Ba、F、I、Hg、Ga、In、B、P、Ce、Sc、La、Li、Y、Fe、Al、Ca、Mg、K、Na、Cl)。其中前二十三个元素绝大多数已经过几十万件样品的考验,建立了正常的生产程序,尽管在某些方面还存在一些问题,但它已为十多万平方公里区(带)化探普查提供了可贵资料;后十六个元素(Fe、Al等常量元素由四十八道直读光谱测定)还刚做了上万件样品的批量生产,尚需进一步扩大生产。

第二部分是试验报告,共二十八篇,分析元素三十三个(Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、V、Ti、Mn、As、Sb、Bi、W、Mo、Au、Ag、Hg、Cd、Sn、Ba、Ga、In、Tl、Ge、Li、Be、Nb、Y、F、Cl、Br、I、B)。另有物相分析四篇,分析元素四个(Mo、Hg、Mn、Ba)。这些报告虽属试验成果,但从冶金地质化验的实际需要和可能出发,进行了多方面的试验,很值得在生产中试用、推广。

地球化学微量元素定量分析系统的建立、提高和完善,是冶金地质地球化学普查找矿的基础。鉴于多方面的因素,目前所确立的定量分析系统,仍然存在一些问题:有些元素的检出限和准确度还需要提高;有些元素的分析方法还不成熟;有些元素还没有化探定量分析的方法;而微量元素的物相分析,则仅仅是个开头,与化探的要求距离就更大。因此,这次选编对于开展微量元素定量分析,对于开创化探分析的新局面,也只能是一个新的起点。

参加这次选编审稿的是:发射光谱分析—西北冶金地质研究所郭小伟、裘伯堂同志;原子吸收和原子荧光分析—冶金部地质研究所李浩同志;电化学分析—冶金部天津地质调查所陈永乐同志;光度分析—广东冶金地质实验研究所吴安池同志。第一冶金地质

勘探公司杨金珠同志，物探公司穆泰勤、罗本锡同志对全部稿件进行了技术审查。物探公司孟奇、张伯春同志负责全书统一审编。冶金部地质局刘泉清同志参加了选编的组织、审稿、出版的全过程。

本书所有插图由物探公司曹雅清同志清绘。

在选编过程中得到冶金部地质研究所、冶金部天津地质调查所、第一冶金地质勘探公司、西北冶金地质勘探公司、广东冶金地质勘探公司和有关单位的大力协助，在此表示感谢。

由於我们水平有限，时间仓促，《选编》不论在内容上还是在文字上，缺点错误在所难免，恳请读者提出批评指正。

化探微量元素定量分析方法选编小组

1983年三月

目 录

前言

分析方法部分

发射光谱分析法

氩直流等离子体光源—中阶梯光栅直读光谱法测定10—12个微量元素·····	1
光电直读光谱法测定17个微量元素·····	9
ICP—直读光谱法测定24个常量和微量元素·····	12

原子吸收光谱和原子荧光光谱分析法

金的无火焰原子吸收测定·····	17
无火焰原子吸收法测定痕量金·····	18
醋酸丁酯萃取原子吸收法测定痕量金·····	20
甲基异丁酮萃取原子吸收法测定痕量金·····	21
硫代磷酸三异辛酯萃取原子吸收法测定微量银·····	23
三苯膦萃取原子吸收法测定银·····	24
微量汞的小体积冷原子吸收法测定·····	26
利用 CH—7601 型测汞仪测定微量汞·····	27
氢化物—无色散原子荧光法测定砷和锑·····	29
双毛细管喷雾器氢化物原子吸收法测定铋·····	32
还原气化—原子吸收法测定砷、锑、铋·····	33
铜、铅、锌、锰、镍、钴、镉的原子吸收法测定·····	35

电化学分析法

钼、钨的催化极谱测定·····	38
催化极谱法表面活性物质体系测定微量钨·····	39
快速示波极谱测定微量镍和钴·····	41
流动体系固体电极伏安法测定微量元素的分析程序·····	42
应用离子电极直接电位法同时测定氟、氯·····	49

光度分析法

活性炭富集—硫代米蚰酮异戊醇萃取比色法测定痕量金·····	52
异戊醇萃取—硫代米蚰酮比色法测定痕量金·····	54
碲富集—硫代米蚰酮比色法测定痕量金·····	56
甲基异丁酮萃取—硫代米蚰酮光度法测定痕量金·····	59

砷铋钼兰光度法测定微量砷	60
氢化物分离砷铋钼兰—孔雀绿光度法测定微量砷	62
砷钼兰分光光度法测定微量砷	64
氢化物分离2—(5—溴—吡啶偶氮)—5—二乙氨基苯酚光度法测定微量铋	66
孔雀绿萃取比色法测定微量铋	68
硫氰酸盐萃取光度法测定微量钼	70
硫氰酸盐萃取光度法测定微量钨	72

试验报告部分

双电弧测定10个易挥发元素	74
活性炭动态吸附化学光谱法测定岩石中微量金	79
水平电极撒料定量分析化探样品中19—23个微量元素	82
用“移动管式电极法”光谱定量测定化探样品中20个微量元素	88
ICP光源发射光谱法测定微量元素	93
巯基棉富集—原子吸收法测定微量金	97
用DOSO反相色层萃取—无火焰原子吸收法测定痕量金	101
二苯硫脲—双硫脲—甲基异丁酮萃取原子吸收法测定痕量金	106
测定化探样品中痕量金的火焰原子吸收光谱法	111
三正辛胺(TOA)反相色层萃取—石墨炉原子吸收法测定痕量银	116
银的萃取原子吸收光谱测定	120
冷原子吸收法测定汞	124
原子荧光分析在化探中的应用—锌、镉测定	128
亚硝基红盐消除干扰氢化物原子吸收法测定锡	132
催化极谱法同时测定化探样品中微量钨、钼	137
快速催化极谱测定钒	142
流动体系微电解池阳极溶出伏安法测定微量铋	149
流动体系微电解池阳极溶出伏安法测定微量铋	152
用离子选择电极连续测定岩石、土壤中的氟、氯、溴、碘	154
化探分析中的简易离子选择电极自动化分析装置—快速氟自动分析仪	157
岩石、土壤中微量氯的测定—银离子电极间接法	161
离子选择电极直接电位法测定矿石中的硼	164
岩石、土壤中微量氯的测定—酸溶、硫氰酸汞分光光度法	169

高灵敏5—Br—PADAP—OP增溶光度法测定铋的研究及其 在化探分析中的应用.....	174
流动注入式催化光度法测定碘.....	179
离子交换与诱导比色法测定硒碲.....	184
动力催化法测定痕量金.....	187
水杨基荧光酮—溴代十六烷基三甲铵分光光度法测定微量锡.....	193
地球化学样品中钼的物相分析.....	201
锰的价态分析.....	207
化探样品中钼的物相分析.....	211
化探样品中汞的物相分析.....	215

氩直流等离子体光源——中阶梯光栅直读光谱法测

定10—12个微量元素

一、方法提要

本法应用氩直流等离子体光源——中阶梯光栅直读光谱仪测定地球化学样品中10—12个微量元素。样品经酸分解，制备成8—10%的盐酸溶液，以氯化锂或氯化钾为缓冲剂，锆或钼为内标，在SSⅢA直读光谱仪上进行光谱测定，由电传打印机直接打出各分析元素的含量。按分析元素的不同要求，本法分盐酸——硝酸——硫酸（Ⅰ）和硝酸——氟酸——过氯酸（Ⅱ）处理样品的两种分析系统。系统（Ⅰ）分析元素为Cd、Zn、Be、Cu、Ti、Mn、Co、Ni、Cr、Pb、V（Mo）。系统（Ⅱ）分析元素为Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、V、Ti、Mn、Sr、Ba。各元素所用分析线波长、检出限、测定范围及浓度为0.3微克/毫升标准液的相对标准偏差列于表1。

各元素分析线波长、检出限、测定范围及相对标准偏差 表1

元 素	分析线波长（毫微米）	测定范围（微克/毫升）	相对标准偏差（%）
Cd	214.4	0.06—20	2.7
Zn	213.8	0.2—20	2.1
Be	234.8	0.06—20	2.7
Cu	324.7	0.02—20	2.0
Ti	336.1	0.2—200	6.5
Ti*	334.9	0.08—40	3.0
Mn	257.6	0.2—200	5.6
Co	345.3	0.2—20	2.3
Co*	350.2	0.04—10	3.9
Ni	352.4	0.2—20	2.2
Ni*	341.4	0.04—10	2.1
Cr	427.4	0.2—20	3.9
Cr*	425.4	0.08—10	2.0
Pb	405.7	0.2—40	4.1
Mo	379.8	0.2—20	2.6
V	437.9	0.2—20	3.7
Sr*	407.7	0.02—4	2.2
Ba*	455.7	0.08—40	2.2

*系统（Ⅱ）采用的分析线波长

二、试剂配制与仪器工作条件

1、试剂材料

- (1) 盐酸 比重1.19, 分析纯。
- (2) 盐酸 1:1, 1:2。
- (3) 硝酸 比重 1.42, 分析纯。
- (4) 硫酸 比重 1.84, 分析纯。
- (5) 硝硫混酸 硝酸:硫酸 (1:1) = 1:1。
- (6) 高氯酸 比重1.68, 分析纯。
- (7) 氢氟酸 比重1.13, 分析纯。
- (8) 含锆氯化锂缓冲液 200克 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 溶于含锆为100微克/毫升的2000毫升溶液中。
- (9) 氯化钾缓冲液 8%, 取基准氯化钾80克溶于1000毫升去离子水中。
- (10) 各元素标准贮备液 见附录一。
- (11) 氩气 工业氩气, 含量标准 $>99.99\%$ 。
- (12) 石墨阳极 直径2.3毫米, 光谱纯, 上海炭素厂出品。
- (13) 钨阴极 直径1.0毫米, 含钍约5%。
- (14) 瓷套

(15) 塑料泵管

(16) 热敏打印纸

2、仪器工作条件

(1) 仪器: SpectraSpan III A型中阶梯光栅直读光谱仪。

(2) 仪器工作条件

室温: $20 \sim 25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。

湿度: $<55\%$ 。

电源电压: 交流稳压225伏。

氩气压力: 雾化压力20磅/时², 瓷套压力50磅/时²。

氩气流量: 系统(I)前后阳极均为800毫升/分, 阴极为1600毫升/分。系统(II)前后阳极均为1100毫升/分, 阴极为1700毫升/分。

气溶胶发生器: 交叉式气动雾化器, 溶液提升量由蠕动泵控制约为1.6毫升/分。

入射狭缝 宽25微米高300微米。

激发区观测位置: 系统(I)以Pb405.7选峰, 系统(II)以Cu324.7选峰。

工作方式: 积分10秒, 重复一次。

各通道光电倍增管负高压 (参考值)

	Ge	Cd	Zn	Be	Cu	Ti	Mn	Co	Ni	Cr	Pb	Mo	V
系统(I)	8*	5	6	4	1	6	5	4	2	5	7	6	8

系统 (I)	Zn	Mn	Co	Cu	Ni	Sr	Ti	Pd	Pb	Ba	Cr	V
	5	1	5	3	3	1	2	4	8	1	2	4

*数字1代表光电倍增管负高压为550伏, 数字每增加1, 光电倍增管负高压增加50伏。

三、操作程序

1、样品及标准溶液的制备:

(1) 系统 (I)

①样品溶液制备: 称取0.5000克样品于100毫升烧杯中, 加盐酸10毫升, 加热溶解约10分钟, 加硝硫混酸10毫升, 继续溶解, 待硫酸烟冒尽, 取下稍冷, 加1:2盐酸15毫升, 加热煮沸3~5分钟, 取下冷至室温, 溶液转入50毫升容量瓶中, 准确加入5毫升含锗氯化锂缓冲液, 以去离子水稀释至刻度, 摇匀, 静置, 溶液澄清后进行光谱测定。

②标准溶液制备

高标: 吸取Ti、Mn贮备液各5毫升, Pb贮备液2毫升, Zn、Cu、Ni、Co、Mo、Cr、V、Cd、Be贮备液各1毫升, 置于200毫升容量瓶中, 加盐酸20毫升, 含锗氯化锂缓冲液20毫升, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。

以0.5克样品进50毫升容量瓶计, 高标含量为(PPM): Mn、Ti5000, Pb1000, Zn、Cu、Ni、Co、V、Cr、Mo500, Cd、Be250。

低标: 以随样品处理所带的试剂空白为低标, 各元素值定为0。

(2) 系统 (II)

①样品溶液制备: 称取0.1000克样品于30毫升聚四氟乙烯坩埚中, 吹水润湿矿样, 加硝酸0.5毫升、高氯酸0.5毫升及氢氟酸4毫升, 置低于250°C的电热板上加热至样品分解完全并冒尽高氯酸白烟, 取下稍冷, 加1:1盐酸4毫升并用去离子水吹洗坩埚壁, 加热浸取至盐类完全溶解, 取下冷至室温, 移入25毫升容量瓶中, 洗尽坩埚, 加入8%氯化钾缓冲液1毫升及100微克/毫升钪内标液1毫升, 以去离子水稀至刻度, 摇匀, 放置澄清, 按仪器工作条件测定。

②标准溶液制备

高标: 吸取Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、V贮备液各10毫升, Ti、Mn、Ba贮备液各40毫升, Sr贮备液4毫升, Pd贮备液8毫升于2000毫升容量瓶中, 加入8%氯化钾缓冲液80毫升, 盐酸140毫升, 以去离子水稀至刻度, 摇匀。

低标: 以随样品处理所带的试剂空白为低标。

2. 仪器操作方法

(1) 开机前准备工作

①接通总电源, 开稳压器开关, 稳定后调整至225伏。

②接通仪器电源, 检查潜水泵循环水, 如水流量太小, 需检查原因清理畅通, 如安全接点接触不良, 可晃动或倾倒水泵, 使浮子上升至接点, 然后直立放置。

③接通排风机电源, 排风量以工作时光源外罩不热, 等离子焰稳定为宜。

④开氩气钢瓶总阀, 检查气量, 高压阀指针 ≤ 200 磅/时²则需另换新气瓶, 低压阀调至80磅/时²。开仪器气流总开关至“ON”, 调瓷套压力为50磅/时², 雾化压力为20磅/时², 开关放至“OFF”。

⑤推上蠕动泵托架, 开蠕动泵, 检查溶液提升量应约为1.6毫升/分, 废液排出应有均匀间隔的气泡。

⑥检查是否放上应用的暗盒。

⑦开打印机, 绿色指示灯应亮。键盘各开关位置应为:

NUM(关) LOW SPEED(关)

HALF DUP(开) ON LINE(开)

(2) 电极、瓷套的安装及光源位置的调整

①电极、瓷套的安装

a, 把石墨电极插进阳极冷却块的电极孔中, 套上电极装取工具, 顺时针转动至工具上的一圈刻痕和冷却块面平, 按下工具继续顺时针转1/4圈, 取出工具, 电极应固定在冷却块孔内, 如和工具一起出来, 则按上法重装。电极伸出冷却块的高度应为6毫米, 前后阳极一致。

b, 插上瓷套, 电极应处于瓷套中心。

c, 钨电极插进阴极冷却块的电极孔中, 插上瓷套, 以仪器所带卡规的小圆端塞进瓷

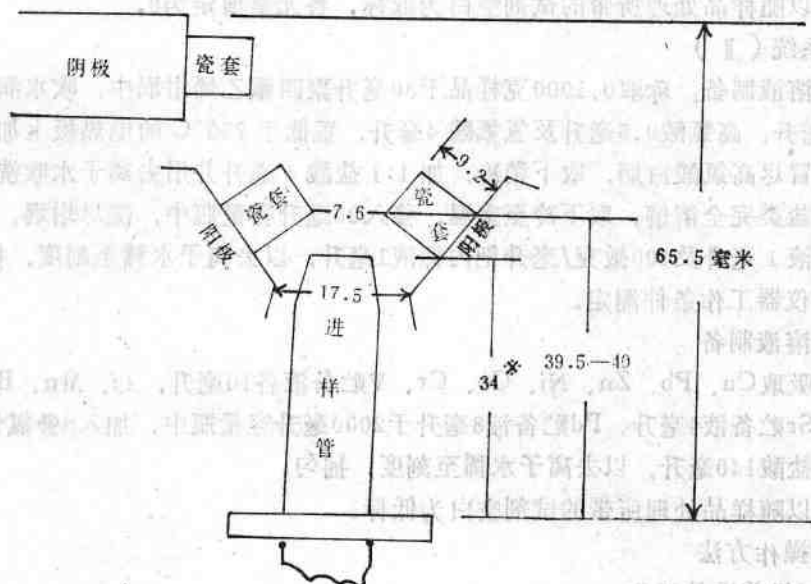


图1 光源位置图

* 由于送样管口径不完全一致, 在换管时按谱线强度及稳定性调整后确定

套口，把钨电极顶入瓷套口内，钨电极应在瓷套的中心。

d. 气流总开关放“ON”，RUN/READY放“READY”，阴阳极均应伸出，阴极并和后阳极相接触。如法反复二次，以检查电极是否安牢。

②检查调准光源的位置

a. 光源的位置如图1所示。通常可以仪器所带的卡规为标准进行调准。

b. 检查的方法

(a) 气流总开关放“ON”，RUN/READY放“READY”。

(b) 观察前后阳极伸出的高度应相同，中间相隔约0.8毫米。不然可能是：(I) 电极安得不合适 (II) 阳极卡头的小弹簧失灵 (III) 冷却块调整不好。按图示尺寸检查，不符时可按说明书4.2节调准方法重调。

(c) 观察前后阳极的瓷套口应刚在送样管口的外面，前后阳极和送样管口的中心应在一直线上，不然，按说明4.2节调准。

(d) 观察阴极和后阳极是否相接触，后阳极应稍稍把阴极顶起，不然，调节固定阴极冷却块高度的固定环。相接触时，阴极应伸出阳极顶端约2毫米。

(e) RUN/READY放“RUN”，以流量计分别测量阴阳极气流量，调节至规定的流量。开蠕动泵，送溶液喷雾，观察送样管口以上的雾柱，应呈均称。

(3) 点燃等离子焰及接通计算机电源

①上述准备和检查后，RUN/READY放“READY”，放好光源外罩，注意门安全接点的接触，按光源电源按钮“PLS”，“PLS”应亮并听到“叽叽”声，立即把RUN/READY向上放至“RUN”，等离子焰即被点燃。如按“PLS”不亮则表明电源未通，应检查：光源外罩门安全接点、潜水泵安全接点等。“PLS”亮而无“叽叽”声，表明阴阳极未接触。如一腿点燃前阳极不燃，可重新点火，仍不燃可能阳极间距太大，按规定重调。如点燃即灭，可能是喷雾器不畅通。

②喷锂盐溶液（或其它有焰色的溶液，如钇等），锂的红色发射区应均称分布。如不均称，应灭火，按上述调准方法重调光源位置。当确证光源调准符合要求，发射区仍不均称，可检查前后阳极冷却块孔是否有不畅通的现象，注意清除卡头内的石墨屑。调准等离子焰在入口狭缝上像的位置，使狭缝落在激发区内。

③检查辅助面板各开关的位置

PRINT 上 DIAG 上 ALL CHAN 上

XMIT 下 INT STD 上 CASSETTE 1

AVG ONLY 上 BKGRD 下 TEST CURRENT PMT

STD DEV 下 LED 下

④检查通道放大板机箱各被测元素的通道开关应在开的位置，计算机主面板上“REPEAT”应在除“0”以外的数值上。把计算机箱后板的开关放“ON”，按面板上的电源开关“PWR”，“PWR”应亮，同时各元素通道按钮灯也均亮，按“CLRMEN”，通道按钮灯应同时立即熄灭，如顺序熄灭表明计算机有问题，应检查排除故障后再予工作。

按第一通道按钮开关，第一通道灯亮，仪器处于待工作状态。

⑤检查入口狭缝，宽25微米，高300微米。

(4) 基准波长及激发区观测位置的确定

基准通道灯亮，“REPEAT”在0，“TIME”30，“MODE”放1，（注意拨动“REPEAT”数值，需在“DIAG”向下时进行），调节波长卷轴使红点在“合”处，喷高标溶液，“DIAG”向上，“AV ONLY”向下，按“RST”，调波长水平细调轮，观察毫伏计指针，至峰值，再调垂直细调轮，至峰值，重复细调水平位置确定基准波长的位置。（为确定峰值是否系指定元素所提供，可喷去离子水检查），“AV ONLY”向上，“DIAG”向下，按方法规定的调激发区的指示元素的通道按钮开关，“DIAG”向上，“AV ONLY”向下，按“RST”，毫伏计出现读数，调节光源垂直调节钮，至峰值，再调水平调节钮，至峰值，重复细调垂直调节钮，确定激发区观测位置。“AV ONLY”向上，按“RST”。“MODE”转至“INT”，“REPEAT”放1，“TIME”放10。

(5) 做工作曲线

①送高低标值

a，送高标：某一被测元素通道灯亮，在面板键盘上送入该元素相应的PPM值，然后右手按键盘右边的“ENTHI”，如几个元素PPM值相同，可以左手顺序按相应各元素的通道灯。

b，送低标：某一被测元素通道灯亮，面板键盘送0值，然后右手按键盘右边的“ENT LO”左手分别顺序按相应各元素的通道按钮。

②送内标

采用内标时，系统（I）为Ge，系统（II）为Pd。按亮除内标通道外的其余通道中的一个，键盘送入内标通道的通道号，然后右手按住辅助面板上“SET IS”按钮，左手分别顺序按除内标通道以外的各测定元素的通道按钮，按毕松开右手。如不用内标，上述手续可不进行。

③做工作曲线

喷高标溶液，待气溶胶进入等离子焰后，按亮“A/R”进行自动量程确定增益，灯灭结束，如“STAT”亮，按“DATA”打印出诊断数据，检查增益是否 >50 或 <15 ， >50 可增高倍增管高压， <15 则减低高压，重新进行自动量程，增益在15—50正常。检查时也应注意其它数据，如高低标值送否，高低标强度有否，如有漏送或高标溶液中漏配的，则需补送或重配标准。“REPEAT”放2，继续喷高标溶液，按“HISTD”，高标校正毕，喷去离子水，清洗约一分钟，喷低标溶液，溶胶进入等离子焰后，按“LO STD”，校毕，“DIAG”向下“REPEAT”放1。

(6) 样品分析

①喷随批所带管理样，溶胶进入等离子焰后按“SMP”，打印或显示出各被测元素的结果，与原结果误差应在10—20%之内，（Cd、Be等 <3 PPM绝对误差应小于1PPM）否则重新调基准波长和激发区观测位置，校正高低标。符合要求时，进行生产样品的测定。

②顺序测定生产样品，每测定5—20个样品（视仪器稳定程度而异）需重打上述管理样进行监控，符合要求时可继续测样，不然，以高低标进行校正后再测。如仪器变动较大，高低标校正已不能校回，则重调基准波长和观测位置。

（7）停机

- ①“DIAG”向上，按计算机电源“PWR”，灯灭，把后板上的开关向“OFF”。
- ②关打印机。
- ③等离子焰继续喷去离子水3—5分钟。
- ④按光源电源开关“PLS”，灯灭，等离子焰灭。（注意：开机先点等离子焰，后开计算机，停机先关计算机，后灭等离子焰。）
- ⑤关蠕动泵，放下蠕动泵托架。
- ⑥关氩钢瓶总阀，放尽余气，瓷套压力计退至零，气流开关放“OFF”。
- ⑦取出瓷套、前后阳极、阴极，并擦洗电极架上的废液盐类。
- ⑧拔下仪器电源插头，关稳压器。
- ⑨关排风机电源。
- ⑩取出废液收集器，倒去废液。
- ⑪登记仪器使用情况。

四、注意事项及问题讨论

1、样品分解问题

（1）系统（I）以盐酸—硝酸—硫酸分解样品，Ti、Cr、Be等元素一般分解不完全，对分散流样品Ti约低10—20%。由于存在硫酸盐，铅高于500PPM时结果可能偏低，但溶液中的钙由于散射光的影响使铅结果可能偏高，为避免溶液量对铅及钙在浸取时的影响，浸取溶液量应保持一致。

（2）系统（II）高氯酸冒烟时，应避免引进氯离子，温度不应太高，否则铬易损失。如样品含有机物较高时，可增加硝酸量。某些样品高氯酸难以冒尽，应及时摇动坩埚，使之冒尽。

2、关于缓冲液和内标使用问题

（1）现行六家方法中，辽宁冶金地质研究所和冶金部物探公司不用缓冲液和内标，节省了试剂，辽宁在高标溶液中加入基体元素以图消除组份影响，其余四家均用缓冲液和内标。采用加缓冲液和内标是为了尽可能的减少仪器漂移以及组份造成的影响。

（2）使用内标时，必须严格检查基准通道狭缝与各被测元素通道狭缝的同步性，否则将得到比不用内标更坏的结果。样品分析时，内标比值一般应控制在0.9—1.10之间，否则需重新校正。样品和高标中的内标量必须一致。

3、关于铅钨干扰的校正问题

（1）样品中钙的散射光使铅结果偏高，若CaO含量小于2%，Pb在30PPM以上时，钙的影响可以忽略，但CaO高于2%，Pb又很低时，则需进行校正，目前西北和江苏采

用系数校正法予以校正,西北的方法适用于CaO含量低于10%的样品。CaO高于10%的样品在系统(I)中发现测定不稳,内标比值变化很大,已不属于干扰校正问题,需进一步做试验工作。

(2) 钼受铁、钙的干扰,辽宁以单通道测Mo,西北则在11个元素测定的同时测定Mo,校正钙铁的干扰。

4、光源用氩气流量可根据各单位具体情况予以适当改变。

5、锌铜等元素易受沾污,需注意容器、试剂、去离子水的污染。

6、为保证仪器的稳定工作除工作人员应严格遵守操作方法外,必须保证:

(1) 工作室恒温 $\pm 1^{\circ}\text{C}$,昼夜空调,至少也应在工作前3—4小时开始空调。

(2) 雾化系统应每周清洗一次。

(3) 蠕动泵管应每周更换一次。

(4) 潜水泵冷却水应每月更换一次。

(5) 倍增管检测室内应放干燥剂,每两天换一次。

西北冶金地质研究所

湖南冶金地质研究所

西南冶金地质研究所

辽宁冶金地质研究所

冶金部物探公司

江苏冶金地质研究所

附录一, 标准贮备液的制备方法

一、Ba1毫克/毫升: 称1.4369克高纯碳酸钡, 缓慢加入1:1HCl至溶解完全, 以1% HCl稀至1000毫升。

二、Be0.5毫克/毫升: 称0.5000克高纯金属铍, 以20毫升1:1HCl加热溶解之, 冷后, 以1% HCl稀释至1000毫升。

三、Cd0.5毫克/毫升: 称0.5000克纯金属镉, 以20毫升1:1HCl加热溶解, 冷后, 以1% HCl稀至1000毫升。

四、Co1毫克/毫升: 称1.0000克高纯金属钴, 以50毫升1:1HCl加热溶解之, 冷却后, 以去离子水稀至1000毫升。

五、Cr1毫克/毫升: 称2.8290克基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 以去离子水溶解后, 稀释至1000毫升。

六、Cu1毫克/毫升: 称1.0000克高纯金属铜, 以30毫升1:1 HNO_3 加热溶解之, 冷后, 以去离子水稀至1000毫升。

七、Ge1毫克/毫升: 称1.0000克高纯金属锗, 加20—30毫升 H_2O_2 和少许氢氧化钠, 在水浴上加热溶解, 以去离子水稀至1000毫升。

八、Mn2毫克/毫升: 称2.0000克高纯金属锰, 以20毫升1:2 HNO_3 加热溶解之, 冷却后, 以1% HCl稀释至1000毫升。

九、Mo1毫克/毫升：称 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.8402克，以100毫升1% NH_4OH 溶解，稀释至1000毫升。

十、Ni1毫克/毫升：称1.0000克高纯金属镍，以30毫升1:1 HNO_3 加热溶解之，冷后，以去离子水稀至1000毫升。

十一、Pd1毫克/毫升：称1.0000克光谱纯钯粉，加20毫升王水溶解，蒸至湿盐状，以30毫升1:1 HCl 加热溶解，用去离子水稀至1000毫升。

十二、Pb1毫克/毫升：称1.0000克高纯金属铅，以30毫升1:1 HNO_3 加热溶解之，冷后，用去离子水稀至1000毫升。

十三、Sr1毫克/毫升：称1.6848克基准碳酸锶，缓慢加入1:1 HCl 至溶解完全，以1% HCl 稀至1000毫升。

十四、Ti2毫克/毫升：称2.0000克高纯海绵钛，以50毫升 HCl 加热溶解之，冷后，以1:1 HCl 稀至1000毫升。

十五、V1毫克/毫升：称1.0000克高纯金属钒，以30毫升 HNO_3 加热溶解之，冷后，用1% HNO_3 稀至1000毫升。

十六、Zn1毫克/毫升：称1.0000克高纯金属锌，以20毫升1:1 HCl 加热溶解之，冷后，用去离子水稀至1000毫升。

光电直读光谱法测定十七个微量元素

一、方法提要

应用光电直读光谱仪和直流电弧光源测定十七个微量元素。

谱线间的相互干扰问题甚为突出，好在仪器本身具有自动进行校正元素间的干扰的性能，只要事先求得合适的干扰系数，送入计算机，则最后所得为校正过的分析结果，但对某些受干扰特别严重的元素（如Mo、Sn），本法只得放弃。铁是最主要的干扰元素，为抑制铁的蒸发，试样装好后滴一滴硫酸钾溶液。

由于采用的是常规的垂直电极法，不需分解样品，则分析手续简便。

与等离子光源相比，用气量少，也不需很多化学试剂，故成本较低。

十七个元素的分析范围如表1：

表1

分 析 元 素	测 定 范 围 (PPM)
Pb、Cr、V、Sr、Co、B、Ga、	3—1000
Zn、Mn、Ni	10—1000
Ba	3—3000

In、Be	1—300
Bi	1—1000
Cd	1—100
Ag	0.05—90
Cu	3—600

相对标准偏差: Ga、B、In、Sr、Ni、Mn、Ba 为 10—15%, 其余元素为 5—10%。

二. 标准配制及测定条件

1. 配制标准

(1) 按表2组分配成人工合成基体

表2

试剂名称	SiO ₂ (石英粉)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
规格	高纯	高纯	高纯	光谱纯	高纯	光谱纯	光谱纯
含量(%)	65	6	15	4	4	3	3

(2) 基体混匀后, 加入光谱纯各元素氧化物, 配成的标准内各元素的含量如表3

表3:

含量 (PPM)	元素						
100	Be、In、Cd、Ag						
1000	Cu、V、	Pb、Sr、	Zn、B、	Co、Mn、	Ni、Bi、	Cr、Ga	
3000	Ba、As						

(3) 将配好的上述标准, 用基体按1, 3系列逐渐稀释成1000、300、100、30 (PPM)一套标准。

2. 缓冲剂

纯石墨粉中含0.05% GeO₂, 0.02% PdO, 0.05% Yb₂O₃。

3. 测定条件

ATOMCOMP—750 II 型光谱仪, 直流电弧光源。

入口狭缝25微米, 遮光板100微米。

气体: 70%氩和30%氧的混合气。

其压力为电弧室内的流量计的浮

漂在“8”位置。

抽风: 0.02呎³/小时。

摄谱电流及曝光时间:

预燃1秒,

3安培曝光3秒,

8安培曝光10秒,

14安培曝光至结束。

碳电极: 下电极形状如图1。

上电极为普通圆锥形平头。下电

极伸出瓷圈上方1毫米, 上下电

极隙为4毫米。

试样: 缓冲剂=2:3。

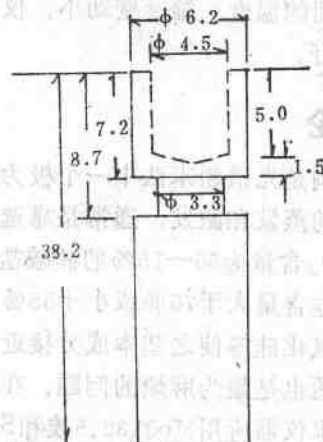


图1 下电极规格 (单位mm)

三、分析手续

1. 建立并编辑一个矩阵

(1) 初建的矩阵包括分析元素、各元素分析线的物理通道、各分析元素选定的内标、曝光时间等。

(2) 将标准(系列)与缓冲剂按2:3混匀, 装入电极后, 滴一滴硫酸钾溶液, 置80—100°C下烘二小时(不得超过120°C), 用设计好的矩阵摄标准系列, 求得各元素强度比(分析元素强度/内标元素强度)。

(3) 摄标准三—四次, 取强度比的平均值作各元素的强度比——浓度曲线(即工作曲线)。

(4) 将工作曲线数据及试验求得的干扰系数输入计算机, 即编入设计好的矩阵内。至此, 矩阵基本编好, 可用于分析。把此矩阵写入磁盘, 需用时可随时调出, (矩阵名称A2AA)。

2. 试样与缓冲剂按2:3混匀, 装入电极, 滴一滴硫酸钾溶液, 烘干, 在上述矩阵下摄谱, 得到分析结果。

四、注意事项

1. 设计编辑一个合适的矩阵是分析结果准确可靠的核心, 所以事先要作大量的试验工作, 以选择合适的内标、确定曝光时间、弄清干扰情况并求得校正系数等等, 根据试验的结果, 反复修改矩阵, 以求其切实可行。