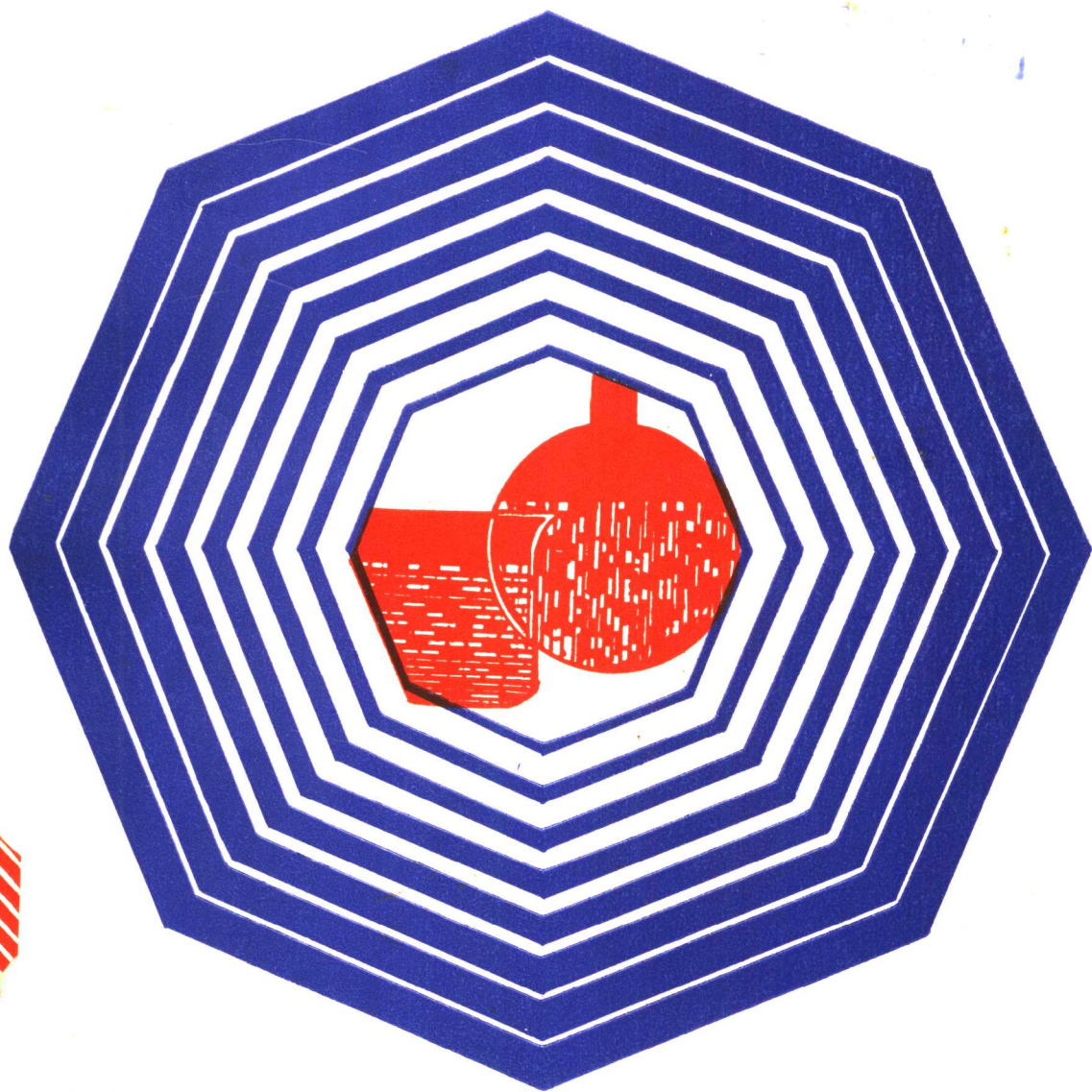


730858

高等学校试用教材

地球化学样品分析

张承亮 程德兰 编



地质出版社

地球化学样品分析

张承亮 程德兰 编

地 质 出 版 社

内 容 提 要

本书比较全面地介绍了用于地球化学样品分析的各种方法,内容兼顾原理、方法技术和应用。除了常用的发射光谱分析、原子吸收分析及离子选择性电极分析外,对于在常量及痕量物质分析中有广泛应用前景的气相色谱分析、X荧光分析、等离子源质谱分析及中子活化分析的原理和应用也作了简要的介绍。

本书可供地质院校有关专业做为教材或教学参考书,也可供地质专业科技人员及分析工作者参考。

本书由阮天健主审,经地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会于1988年11月召开的第三次全体会议审稿,同意作为高等学校试用教材出版。

高等学校试用教材 地球化学样品分析

张承亮 程德兰 编

*

责任编辑:周继荣 吴悦斌

地质出版社出版

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

*

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ 印张: 11.25 字数: 263000
1991年3月北京第一版·1991年3月北京第一次印刷
印数: 1—1505册 定价: 2.95元

ISBN 7-116-00777-6/P·661

前 言

近十年来,随着区域地球化学勘查计划在全国的推行,地球化学样品分析方法得到了迅速发展,加之不少矿山及地质队陆续开展了化探工作,地质学的许多分支也以微量元素测试手段解决本领域的某些专门问题。因此,有一本简明地介绍地球化学样品中痕量元素测定方法的原理、特点及应用现状的书,对从事上述工作的人员在了解并选择使用不同测试方法时是有益的。

本书是在“化探样品仪器分析”、“地球化学样品分析”讲义的基础上,根据1986年修定的“地球化学样品分析”课程教学大纲编写的。本书既可供地球化学与勘查专业本科生作教材使用,也可供地质院校有关师生作教学参考书。

全书共十章。第一、二、六、七、八、九、十章由张承亮编写,第三、四、五章由程德兰编写。本书在内容上兼顾原理、方法技术与应用,以常用的分析方法为主,同时也介绍在地球化学样品分析中有应用前景的新型仪器分析方法。书稿经主审人阮天健教授审定,于1988年杭州地球化学专业教学指导委员会上审查通过,根据会议提出的补充意见,作者又进行了部分修改。

本书自1986年在地球化学教材编委会上提出初稿以来,南京大学刘英俊教授、北京科技大学黎彤教授、桂林冶金地质学院刘成湛教授、长春地质学院戚长谋教授、成都地质学院王崇云副教授、西安地质学院戴问天副教授对初稿提出了许多宝贵的意见。在编写过程中得到中国地质大学地化系的支持和帮助,校绘图室协助绘制了全部图件,在此表示衷心的感谢。

由于编者学术水平及经验有限,书中肯定存在不少错误和不当之处,恳请有关专家、读者及使用本教材的师生指正。

张承亮 程德兰

1989.6.

目 录

第一章 绪论	1
第一节 地球化学和分析技术.....	1
第二节 有关地球化学样品分析的某些术语.....	3
第三节 地球化学样品的特点.....	7
第四节 地球化学样品对分析技术的要求.....	9
第五节 地球化学样品仪器分析概述.....	12
第二章 发射光谱分析	15
第一节 概述.....	15
第二节 原子结构和原子光谱.....	19
第三节 激发光源.....	23
第四节 光谱仪.....	29
第五节 试样引入激发光源的方法.....	35
第六节 谱线强度.....	41
第七节 光谱定性分析和半定量分析.....	43
第八节 光谱定量分析.....	47
第九节 光谱分析质量控制.....	52
第十节 地球化学样品光谱定量分析方案举例.....	55
第三章 原子吸收光谱分析	62
第一节 概述.....	62
第二节 原子吸收光谱分析的基本原理.....	64
第三节 原子吸收光谱分析仪器装置.....	67
第四节 原子化过程.....	75
第五节 原子吸收光谱分析仪器调节.....	78
第六节 定量原子吸收光谱分析方法.....	81
第七节 测汞仪.....	85
第八节 原子荧光光谱分析.....	88
第九节 原子吸收光谱分析及原子荧光光谱分析的应用.....	89
第四章 电化学分析	93
第一节 离子选择性电极分析.....	93
第二节 极谱分析.....	102
第五章 气相色谱分析	107
第一节 气相色谱分析的原理和特点.....	107
第二节 色谱柱的制备和使用.....	108
第三节 检测器.....	111

第四节	气相色谱的定性和定量分析	113
第五节	气相色谱法在样品分析中的应用	114
第六节	离子色谱法	118
第六章	X 射线荧光光谱分析	120
第一节	概述	120
第二节	X 射线荧光光谱分析原理	120
第三节	X 射线荧光光谱仪	122
第四节	扫描电镜分析	126
第五节	携带式放射性同位素 X 射线荧光光谱仪	129
第七章	核子物理分析	131
第一节	天然核反应和人工核反应	131
第二节	γ 能谱仪 及其应用	132
第三节	中子活化分析 及其应用	133
第八章	质谱分析	137
第一节	概述	137
第二节	质谱分析仪器装置	137
第三节	等离子源质谱分析	138
第四节	火花源质谱分析	139
第九章	试样预处理与元素赋存状态研究	141
第一节	样品制备	141
第二节	样品分解方法	141
第三节	样品中痕量组分的分离和富集	145
第四节	元素相态分析	149
第五节	部分元素分相顺序提取方法举例	152
第十章	几种野外快速分析方法	156
第一节	试样的预处理	156
第二节	比色分析	156
第三节	纸上色层分析	163
第四节	环炉技术在样品分析中的应用	166
附表 1	我国八件水系沉积物元素定值使用的分析方法	169
附表 2	我国水系沉积物标准样常量元素氧化物全分析结果	170
附表 3	我国水系沉积物标准样微量元素可用值表	170
附表 4	我国金标准样的定值	172
附表 5	不同仪器分析的检出限	172
附表 6	我国区域化探对 39 种元素分析检测下限的要求	172

第一章 绪 论

第一节 地球化学和分析技术

一、测试技术是地球化学研究的基本手段

地球化学样品分析是以现代精密、灵敏的化学分析和仪器分析为手段，测定系统采集的各种自然物质中，常量及微量元素组分的含量、同位素组成及元素在介质中赋存状态的一门应用学科。

自从常量及微量元素定量测试数据进入地学各研究领域之后，应用物质成分的变化解决地质与找矿问题已成为一种重要的研究内容，于是各种地球化学分支应运而生。岩石地球化学、矿床地球化学、地层地球化学、构造地球化学、区域地球化学、勘查地球化学、水文地球化学、环境地球化学等分支学科的产生和发展无一不是以分析测试技术的进步为基础的。质谱仪及痕量无机和有机气体分析仪器的的发展并引入地学领域，已成为同位素地球化学及油气地球化学研究的支柱就是一例。

同样地，各种高精度、高灵敏度的化学、物理、核物理分析技术的引入，揭示了常量、微量元素及其同位素在各种地质作用中的行为，为地球化学研究成岩成矿机制、物质来源、地质时代、找矿标志、内生及表生条件下各种地球化学作用等，开阔了新的思路，提供了新的途径。

80年代，我国金矿化探取得了重大突破，发现了十多个大、中型金矿床，这不是因为化探在找金的理论上有所突破，而是我国化探分析人员把金的检测下限降低了三个数量级，使金成为主要指示元素的结果。当然，地球化学与分析技术的发展是相互促进的：新的测试技术研制成功可以促进某些地球化学理论的产生和发展；地球化学各分支在发展应用过程中，又会不断地对分析测试技术提出新的要求，从而也促进了某些测试技术的改进和新型仪器的研制。

二、地球化学样品分析的任务和手段

1. 地球化学样品分析的任务

地球化学样品是指用于各地球化学分支研究目的而采集的各种自然物质，如岩石、矿石、单矿物、岩石裂隙充填物、表层膜状物、土壤、河湖及海洋底沉积物、降尘及漂尘、大气、壤中气、地表水及地下水、陆生生物及水生生物等。地球化学样品分析的任务包括试料制备（破碎、过筛等），化学预处理（试料分解、浓缩和分离），送入仪器，根据产生信号的特征与强度定出待测元素的含量值。

2. 地球化学样品分析的手段

在地球化学样品分析中，化学分析和仪器分析都是常用的分析手段。

化学分析是以化学反应定律为基础，检测试样中待测元素的方法。由于化学分析通常是在溶液中进行化学反应的分析方法，因而也称“湿法分析”。它包括重量法（GR）、容量

法(VOL)和比色法(COL)。重量法及容量法是经典的分析方法,检测下限较高,只适用于试样中常量组分的测定。比色分析由于应用了分离、富集技术及高灵敏显色剂,可用于地球化学样品中部分微量元素的测定。

化学分析的特点是:在工作曲线线性范围内,测定的精度及准确度较高,适用于矿石原料等高含量样品的定量分析;设备器材比较简单,易于购置;但分离干扰的步骤比较复杂、测定周期长,不适宜大量样品快速分析。

仪器分析是以物理定律为基础,应用仪器检测试料物质成分的方法。不少仪器方法可以将试样粉末直接送入仪器进行分析,即所谓的“干法分析”。如发射光谱分析(ES)、X射线荧光光谱分析(XRF)、中子活化分析(NA)等。目前,可用于地球化学样品分析的仪器方法有十余种,它们是:电弧发射光谱分析(AES)、ICP等离子炬光谱分析(ICP-ES)、原子吸收光谱分析(AAS)、无火焰原子吸收光谱分析(AAN)、氢化法原子吸收光谱分析(AAH)、原子荧光光谱分析(AF)、离子选择性电极分析(ISE)、极谱分析(POL)、气相色谱分析(GC)、离子色谱分析(IC)、X射线荧光光谱分析(XRF)、电子探针分析(EPX)、中子活化分析(NA)、质谱分析(MS)等等。

仪器分析的特点是:检测下限低,可以检测试样中微量组分的含量;干扰较少,通常无需化学分离;分析速度快,每个样品测试时间通常不到1分钟,有的仪器方法甚至在数秒之内就可完成测定;不少仪器方法如AES、XRF、IC、NA、MS等可实现多元素同时测定,在数分钟之内,可同时报出10—30多种元素的测定数据,但是,大型仪器(ICP-ES, XRF, GC, MS, NA)设备十分昂贵,难以普及。

虽然目前AAS, ICP-ES, XRF分析常量元素的精密度相当好,已有取代某些经典化学方法的趋势。但在地球化学样品分析中,化学分析和仪器分析仍然是相互结合的。这是因为某些仪器方法在进行痕量-超痕量分析时,需要化学方法配合,例如,待测组分的富集,干扰组分的分离,尤其是在研究待测组分在样品中赋存状态时,经常要采用不同的化学试剂进行选择提取。实际上,对于多数仪器方法而言,仪器的作用只不过是样品经复杂的化学预处理后,对元素含量进行最终定值,而前者耗费的时间可能为后者的几倍至几十倍。

三、化探工作者应掌握的测试技术

目前我国的地球化学工作者大多数没有条件自己作出分析数据,但是他们对实验室报出数据所使用的方法应该有足够的了解。例如,各种方法应用的原理,可以测定的元素、检测下限、精密度、分析成本、工作效率及制样要求等。掌握这些知识,化探人员在与实验人员商定分析任务、讨论分析数据存在的问题时,就能有共同语言。实际上,在进行工作设计时,确定分析元素、选用分析方法、提出元素检测下限、精密度要求和预算投资时,都要求技术人员对所用分析方法有透彻的了解。只有这样,设计才能合理、有效、经济。

实际上,化探工作者的任务是缩小勘探工程的靶区,指导勘探工作的进行。因此根据实际地质情况,灵活多变地改变工作设计,有时是十分必要的。只有这样,才能获得最佳的地质效果与经济效益。化探人员如果只能按照“采样—送样—等待数据—编写报告”的工作方式行事,不仅工作周期加长,地质效果也受影响。化探人员如能象物探人员那样,当天就能获得测试数据,情况将大为改观。所以化探工作者应该掌握一些常规的仪器分析

方法,尤其是能在野外作出数据的快速分析方法(测汞仪、冷提取分析、快速比色法等)。

第二节 有关地球化学样品分析的某些术语

一、地球化学标准参考物质

1. 地球化学标准参考物质的作用

标准参考物质是国家标准局或高级研究机构联合研制发行的,化学组成经精密测定,十分均匀和稳定的一组样品。它和计量局发行的用于检验衡器的标准米尺的作用一样,用于对分析仪器、分析方法及分析数据的质量进行检验,并实行标准化。

分析技术进入痕量 0.1% — $0.1\mu\text{g/g}$ 及超痕量($<0.1\mu\text{g/g}$)分析以来,同一件样品,不同实验室报出的数据相差数倍的情况是经常发生的。例如美国在研制W-1和G-1标样时,美国和英国两个有名的实验室报出的Cu、Zn光谱分析数据竟相差8倍。产生误差的原因是,所使用仪器的性能、工作参数、分析方案、配制的标准等不同所致。

标准参考物质在地球化学样品分析中有重要意义。这是由于仪器分析本质上是一种比较分析法,即把待测样品产生的讯号与待测组分含量已知的标样讯号进行对比,从而确定试样中待测组分的含量。如果没有公认的统一标准进行检验,不同实验室报出的数据就无法对比,区域地球化学图幅就难以拼接。

标准参考物质的作用除了评价某一实验室分析数据的质量外,在地球化学样品分析中,国家级(一级)标准参考物质还可用于解决下列问题:

- (1) 鉴定分析仪器;
- (2) 鉴定分析方法;
- (3) 研制新的分析方案;
- (4) 控制省际实验室间分析数据一致性和准确度;
- (5) 制备二级或三级标准物质,供日常分析质量检测之用。

最早研制地球化学标样的是美国地质调查所。他们在40年代末,与麻省理工学院地质系合作制备了G-1(花岗岩)及W-1(辉绿岩)标准样。目前国际上研制标准参考物质比较著名的有美国标准局(NBS),美国地质调查局(USGS),英国化学标准局(BCS),法国岩石和地球化学研究中心(CRPG),日本地质调查所(GSI)等十余个机构。

标准参考物质的研制中,暴露了现行痕量分析技术的不少缺陷,它已成为完善痕量及超痕量分析技术的一个重要的推动力量。标准参考物质研制的意义实际上已超出了分析领域,它还为当前极为活跃的地球化学研究提供了许多微量元素新的信息。例如通过标样的定值,发现某些微量元素的地壳丰度值可能存在某些问题,因而也引起了地球化学家和岩石学家的关注。

2. 标准参考物质的制备方法

标准参考物质的研制是一项费时、费力、费钱的项目。样品的采集、运输、破碎、混合、过筛、分装、测试,每一步骤都要在无沾污的条件下进行,由于每组标样要求使用20年以上,所以每件标样重量都在300kg以上,贵金属标样甚至多达数吨。使这么多的样品无污染的粉碎并混合均匀,是一项极其细致、耐心、花时间的工作。

标样的微量元素定值更是一项繁重的任务,需要组织各研究机构广泛地协作。我国研

制第一批水系沉积物标准参考物质时,就联合了全国48个水平较高的实验室对标样的组分进行测试。

标准样品中某元素含量的定值要求至少使用两种原理不同的分析方法进行测试。我国八件水系沉积物标样用包括中子活化、火花源质谱、同位素稀释法在内的17种方法进行测试(附表1)。最后汇集48个实验室报出的参与定值的分析数据就有11680个。各元素含量的定值是应用数据处理方法进行的。某标样某元素的测试数据汇集后,先剔出离群值,计算出算术平均值、几何平均值、选择平均值($\pm 1\sigma$ 内的数据平均值)、众值及中位值。再按某一规则计算出元素的可用值(推荐值)。可用值经国家标准局公布后,具有法律效力,它是商品检验、仪器质量、环境污染发生争执进行仲裁的主要依据。

元素推荐值是某一时期分析水平的体现,并不是元素含量真值。随着分析技术的进步,某些元素推荐值可能要进行修正。美国1951年公布了G-1、W-1标样分析值后,曾先后修改了5次,某几个元素的定值在十多年内甚至有几倍的变化。

3. 我国的地球化学标准样

我国地矿部系统自1975年以来,已研制了四批地球化学标准样,其中二件超基性岩($D_2\Sigma$),二件铬铁矿(D_2Cr)(1975年),十二件水系沉积物(GSD)(1981,1986)(附表2,附表3),三件岩石(GSR)(1986),七件土壤(GSS)(1984)和七件含金地球化学标准样(GAu)(1986)(附表4)。其中超基性岩、铬铁矿和八件水系沉积物标准样已被列入国际标准参考物质。这些地球化学标准样,对我国的化探样品分析起了重要的推动作用。

二、检出限(A)

元素的检出限可定义为分析方法能可靠地检测出试样中某元素的最小重量(μg 或 ng)。分析方法的检出限仅受检测仪器内部噪音的影响。所谓“噪音”是指仪器内部一系列偶然因素引起观测值的变动。仪器的激发源、传感元件以及电路参数的微小变化都会引起观测值不稳定。大讯号观测时,这种不稳定对观测值的影响很小,可以忽略。而小讯号观测中,噪音的影响相当明显。考虑到小讯号观测值的可靠性,国际分析化学会议规定:重复分析($n > 10$ 次)元素含量产生的讯号相当于10倍噪音水平的试样(或试液),其标准偏差三倍对应的元素的量,定义为该方法的检出限(A)。即:

$$A = 3\sigma$$
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

式中: n —— 同一个样品重复分析的次数, $n \geq 10$;

x_i —— 含量相当于10倍噪音水平样品的第 i 次分析数据;

$\bar{x}$ —— 该样品 n 次分析的算术平均值。

仪器检出限的优劣与仪器的结构、所用元器件的质量有关。检出限是仪器出厂时证书上附有的主要质量指标,也是分析工作者制定分析方案的主要依据。应当指出,不少厂家在质量证明书中给出的检出限往往是在无干扰或干扰很小时测定的。实际应用中其数值往往高数倍。不同分析仪器的检出限见附表5。

三、检测下限

检测下限也称相对灵敏度(S), 它可定义为分析方法在某一确定分析条件下能够可靠地检测出试样中元素的最低含量 ($\mu\text{g/g}$ 、 $\mu\text{g/ml}$ 、 ppm 或 ppb)。分析人员有时称之为测定下限。

分析文献上通常只给出某方法检出限, 而不给出该方法的检测下限, 而检测下限正是地球化学工作者所关心的, 即分析方法能否达到工作区的元素背景值要求。

显然, 检测下限与分析方案有关, 同一台仪器, 使用的分析方案不同, 样品分析的检测下限就不同。也就是说, 如果某元素分析检测下限过高时, 在一定范围内, 可通过改变分析方案予以改善。例如在摄谱法中可以通过增加样品的重量, 延长曝光时间, 使累积讯号增强; 在原子吸收分析中, 既可以加大样品称量提高试液的浓度, 也可用萃取浓缩的方法提高试液的浓度, 降低分析方法的检测下限。不过这种改善通常只能在一个数量级之内, 要想大幅度地降低元素检测下限, 只有采用预富集或换用检出限更低的仪器。

应该注意, 文献给出的AA、ICP-ES检测下限为试液的浓度, 单位为 ng/ml 。如换算成粉末样品的含量, 应乘以分解样品的稀释因数, 通常稀释因数为50—100。

还应指出, 有些检出限很低的仪器方法, 如电子探针、离子探针, 其检出限可达 10^{-12}g , 但由于是微区分析, 一次进入仪器的试样量只有 10^{-9}g , 检测下限只能达到 $n \times 10\mu\text{g/g}$ 。

由于使用的仪器型号不同, 应用的分析方案不同, 该数值可能在一定范围内变动。不同分析方法在标准分析方案下可以达到的检测下限见附表6。

四、精密度

精密度又称再现性或重现性。它可定义为某一样品在相同条件下多次观测, 各数据彼此接近的程度。分析工作者通常用相对标准偏差($RSD\%$)来表示方法的精密度。

$$RSD\% = \sigma / \bar{c} \times 100\%$$

式中: σ 是 n 次测定的标准偏差 ($n \geq 10$); $\bar{c}$ 是 n 次测定的算术平均值。

相对标准偏差又称变异系数, 它是衡量元素分析质量的重要指标。

影响样品测定精密度的因素很多, 短期或同批样品测定的精密度主要受仪器的噪音、操作水平及样品均匀性的影响, 长期或不同人员观测数据的精密度受实验室环境、试剂、观测人员的技术水平的影响。在进行微量元素分析时, 元素在样品中均匀程度往往是影响精密度的重要因素。

化验工作者通常用两次分析值的相对误差来衡量分析数值的精密度。即:

$$\text{相对误差 } RE\% = \frac{c_2 - c_1}{(c_1 + c_2)/2} \times 100\%$$

常量元素(含量大于等于0.1%)分析中, 根据要求达到的分析相对误差的大小, 对分析数据精密度作如下划分:

定量分析	$RE\%$	$< \pm 5\%$
近似定量分析	$RE\%$	$\pm (5-20)\%$
半定量分析	$RE\%$	$\pm (20-50)\%$
定性分析	$RE\%$	$> \pm 100\%$

定量分析要求主要是对常量组分测定而言的, 微量组分测定要达到小于 $\pm 5\%$ 的相对误差比较困难。因为分析精密度是受仪器的检测极限及元素在样品中赋存状态的限制。考

考虑到分析效率、分析成本和地质效果，我国区域化探规定金的分析精密度要求是按金的含量分级的（表1—1）。

文献上经常报导的“微量元素定量光谱分析”其分析精密度 $RSD\%$ 通常为8—15%，低含量部分可达30%，与其对应的相对误差 $RE\%$ 为 $\pm(30—50)\%$ 。微量元素测定精密度与元素含量的关系如图1—1所示。

表 1—1 我国区域化探中金的分析质量要求

金含量 (ppb)	$RE\%$
1—10	$\leq \pm 100\%$
10—100	$\leq \pm 66.7\%$
100—1000	$\leq \pm 40\%$

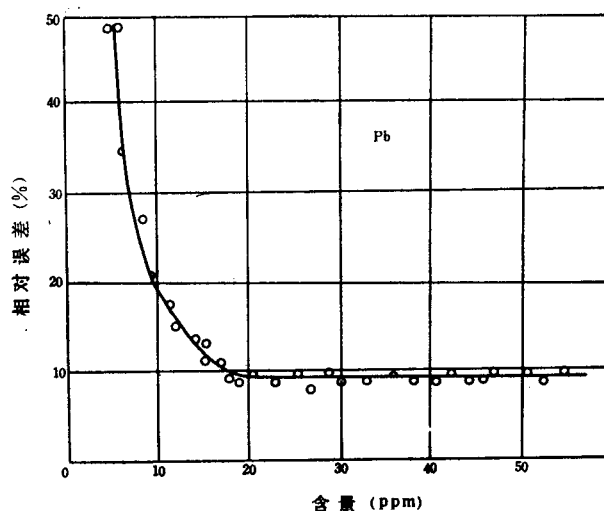


图 1—1 相对误差与含量的关系

五、准确度

准确度指观测含量与元素含量真值之间的差异程度。样品的真实含量是不可能确切地测出的，要做到无误差的分析是不可能的，只能把误差控制在允许范围之内。经典的化学分析法对样品中常量元素可以测得比较准确。但是对微量元素的测试，由于组成样品的基本成分变化较大或分析环境不清洁，尽管样品重复分析再现性可能十分好，但测定值与真实值之间仍有一定的距离。表1—2列出了试剂及容器中微量元素的含量值，它们往往是超微量元素分析准确度不好的重要原因。因此分析工作者制定仪器分析方案时，除了满足检测下限及再现性的要求外，还应把准确度控制在某一允许的范围之内。

检验分析方案准确度的方法是分析地球化学标准样（即标准参考物质）。分析一组国家级地球化学标样，每个标样要重复分析12次以上，求出平均观测值 $\bar{c}$ ，再和国家公布的该样品某元素的推荐值 c 对比。结果可用含量的对数差 $\Delta \lg c$ ，或相对误差 $RE\%$ 表示，具体规定如下：

$$\Delta \lg c = \lg \bar{c} - \lg c, \leq 0.2$$

表 1—2 试剂及容器材料中微量杂质含量

ng/g

物 质	Ag	Ca	Cu	Pb	Zn	Mg	Au	Na	Fe	备 注
双蒸馏水	1	50	50	50	10	8	—	1	0.1	金属蒸馏器
双蒸馏水	—	0.1	1	—	0.5	0	—	—	0.1	石英蒸馏器
盐酸AR	5	50	4	50	50	50	—	20	20	北京化工厂产品
硝酸AR	—	50	5	20	20	40	—	—	20	北京化工厂产品
硅硼玻璃		>0.1%		2960		>0.1%		>0.1%	>0.1%	
石英		1200	100	100	50	2000	<100	4000	5000	
聚乙烯	4	200	4	5	400	80	5	170	600	
聚四氟乙烯		2	2	0.4	93		<0.4	100	35	

或

$$RE\% = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \leq \pm 60\%$$

各元素满足上述要求，可以认为合格。如果偏差太大，在找出原因与规律后，应改进分析方案或对数据进行校正。

分析数据精密度好，准确度并不一定好，但是准确度高的分析数据，其精密度一定好。当然，精密度很差的数据，其准确度也不会高。精密度与准确度的关系可由图1—2示之。灵敏度与精密度间的关系在于：含量在检测限附近的样品，测试精密度较差。另外也要明确，要求微量元素定量分析精密度达到常量元素分析精密度水平是困难的。少量样品，不惜工本也许能够做到，但成批样品就很困难。通常 $RSD\%$ 达到 8—15%， $RE\%$ 达到 $\pm (20-30)\%$ ，对于地球化学样品分析而言，就是相当好的了。

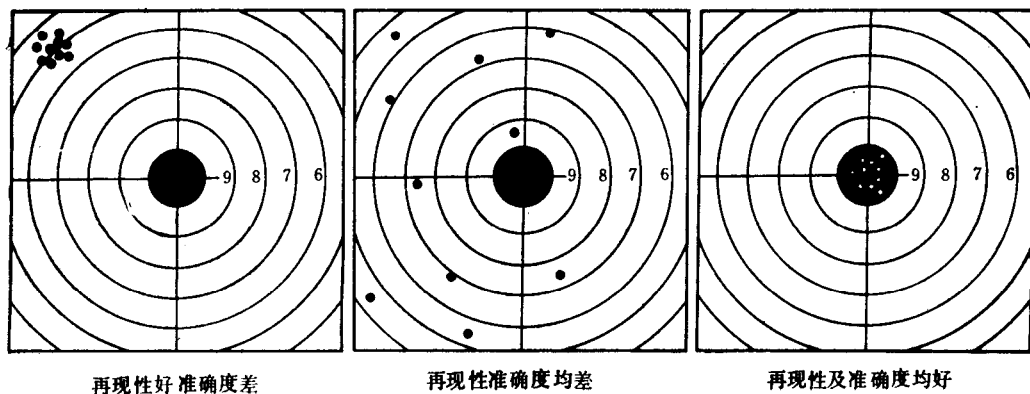


图 1—2 精密度与准确度的关系

第三节 地球化学样品的特点

地球化学样品是为解决各种地球化学问题而采集的自然物质，它与为检验产品质量而送交化验的工业产品有很大的不同。

一、采集样品的数量大

工业产品例行分析，通常只要抽取少量样品进行化验就具有足够的代表性，这是由于

样品在生产过程中就已充分均匀了。地球化学样品是自然物质，其均匀性要差得多。例如研究一个面积不大的岩体的平均化学成分，在地球化学研究中取样是比较少的。但考虑到岩体边缘、中心及过渡相样品的代表性，采集样品通常也要多于20件。如果研究元素在某地区的空间分布特征，样品就要多得多。在各种地球化学工作中，勘查地球化学样品是最多的。我国规定1:20万水系沉积物测量，采样密度不少于(1—4)件/km²，1:5万不少于(8—20)件/km²。因此完成一幅1:20万区域化探图，要采集近万件样品。

二、分析测试项目广而多

工业产品例行分析只要求测试几个常规项目。而送交实验室的地球化学样品，由于研究任务不同，测试项目在元素周期表上几乎一半以上的元素都能被选中。矿区化探工作，测试元素较少，但每个样品至少也要测试3—5种元素，多者可达十多种。例如，为确定化探异常与矿体空间关系的样品，除测定成矿元素外，还要测定多种伴生元素；为确定地质体生成时代，物质来源，成矿物理化学环境的地球化学样品，要求测定某些元素的同位素含量或含量比、稀土元素含量、包裹体的物质成分；为研究元素在内生及表生条件下迁移富集机制的样品，要测定试样中元素的价态及其赋存状态；环境地球化学样品除了分析有毒元素外，还要求分析有机化合物（农药、多环芳烃等），并要测定元素的赋存状态，因为价态及化合物组成不同的元素，毒性有很大差异。区域化探样品分析数据对农业、林业、矿产资源及环境保护部门有广泛的利用价值，测试项目更多。1:20万区域化探样，我国规定至少分析39种元素，有的国家已分析了50—60个项目。

三、元素含量变化范围大

工业产品检测中，产品有益成分含量通常很高，并且波动不大，有害组分测定通常规定某一界限，不超过这一界限即认为合格，无需确定其数值。而送交实验室的地球化学样品，就某一元素而言，包括含量大到 $n \times 10\%$ 的矿样以及含量低到 $n \times 10^{-5}\%$ 的背景样品。要求测定的元素从常量元素 Si、Al、Fe($n \sim n \times 10\%$)，到超微量元素 Au、Pt、Pd ($10^{-7}\%$)。元素含量变化范围可达儿至十个数量级。测定水及生物体中的微量元素，含量甚至低到 ppt($10^{-10}\%$) 级。

四、样品性质多种多样

与工业产品化验室收到的样品大为不同。地球化学样品是一切可能采集到的自然物质：矿石、岩石、土壤、大气、水、植物等。这些样品的制备、化学预处理、保存的技术要比工业产品复杂得多。

五、样品基质成分多变

仪器分析测定试样中微量元素是受基体成分影响的，一般来说基体不同的样品要用不同的分析方案。工业产品中微量元素的测试，由于其基质成分是稳定的，可以制定标准化的测试方法。但是岩石、土壤微量元素的测定，基质成分是经常变化的。如果测定单矿物中杂质元素，各样品的基质甚至完全不同。因此对于送交分析的同一批样品很难建立标准化的测试方案，有时为了几件样品，就要专门进行方法试验，确定分析方案，使分析难度增大。

地球化学样品的上述五个特点，决定了地球化学样品分析不同于一般的工业产品分析技术，它对分析技术有某些特殊的要求。

第四节 地球化学样品对分析技术的要求

随着地球化学各分支研究工作的迅速发展和逐步深入, 地球化学样品数量日益增多, 测试项目愈来愈复杂。它对分析技术的要求概括起来, 有如下几方面:

一、检测下限要达到自然物质中微量元素的背景

虽然从40年代到80年代, 一些主要指示元素的检测下限已由 $10^{-2}\%$ 改善到 $10^{-5}\%$, 但是仍有相当多的元素, 其检测下限与背景值之间相差甚远。随着分析技术的进步, 还发现某些自然物质中元素的背景值似乎定高了。例如60年代发表的河、湖、海水中Cu、Pb的背景含量是 $0.2 \mu\text{g/ml}$ 数量级。现在发现这是由于试剂不纯及容器污染造成的。实际的背景比该数值低两个数量级以上。岩石和土壤样品的分析, 常用指示元素Cu、Pb、Zn、Ag、Ni、Mo等的检测下限, 目前已达到其背景值, 数据报出率可达90%以上。但是我国1:20万区域化探要求作39种元素的分析, 某些元素检测下限还达不到要求, 不少省局只能作33种, 有的省局甚至只能作二十多种元素。而国外已经作到五十多种元素。水、气体和生物体中, 元素的含量更低, 所以水文地球化学、气体地球化学、环境地球化学样品, 对检测下限要求更高, 能达到元素背景含量的方法更少。

目前, 我国还没有一种仪器分析方法能同时满足39种元素对检测下限的要求(见附表

表 1—3 区域化探样品39种元素分析方法组合

分析方法	陕西地矿局	辽宁地矿局	湖北地矿局	最佳方案
ES			氩气氛发射光谱测定 B、Ba、Be、Co等17种元素	Bi、Be、Sn、Ca, 化学 光谱测定Au、Ag
ICP-ES	端视 ICP 溶液法测 Ba、Be、Co 等16种元素	ICP 粉末法测定B、 Ba、Be等14种元素		
AA	Ag、Cd、Pb、Zn(Ca、 Mg)	Ca、Cu、Fe、K、Li、 Mg、Mn、Na、Ni、Pb、 Zn	Ca、Fe、K、Mg、Mn、 Na	Li、Cd
AF	As、Bi、Hg、Sb	As、Bi、Hg、Sb		As、Sb、Bi、Hg
XRF				Si、Al、Mg等8个常 量元素, Cu、Ni、Co、 Pb等16种微量元素
COL	P	P	As、P	
POL	Mo、W、U	Cd、Mo、U、W	Mo、W	W、Mo、U
其它	Li (Na、K)	AAN: Au		
总计	30(34)	36	28	40

6)。表1—3列出了部分省局分析1:20万水系沉积物采用的组合式分析方法。应该指出,化学光谱测定金(0.3ng/g)、氢化法原子吸收或原子荧光测As、Se、Bi(0.0n μg/g)、催化极谱测W、Mo(0.5μg/g)、离子选择电极测F(50μg/g)、冷原子吸收测汞(1ng/g)、X射线荧光测定八种常量元素及十六种微量元素是目前检测下限精密度最好、成本最低、速度最快的测试方法。

二、经济、快速

地球化学样品采样数量大、测试项目多,降低每一样品的分析成本有很大的意义。化探工作在地质找矿中的作用不是最终确定矿床的品位、储量,而是圈定勘探工作的有利地段,目的在于降低勘查费用。如果每种元素分析费用过高,最终将导致应用部门放弃或减少使用这一方法。矿区化探工作者在进行工作设计时应注意:在满足地质效果的前提下,分析元素尽可能少些,分析精密度不宜要求太高。分析成本和分析周期随精密度要求增高呈指数关系增长。分析精密度由半定量提高到近似定量,分析成本和分析周期要增加四倍以上。

当然,在研究性的工作中,为达到某一研究目的,选送少量样品进行专项分析仍然是必要的。不同分析方法分析费用、工作效率列入表1—4。

表 1—4 不同分析方法分析费用及工作效率

方 法	装备价格 (元)	粉末进样	多元素分析	精 密 度	分析效率 元素数/人·日	参考费用 元/元素	备 注
ES	$n \times 10^4$	✓	✓	较好	150	1	多元素同时测定时费用
ICP-ES	$n \times 10^5$	×	✓	好	100	2	一份溶液多元素测定
AA	$n \times 10^4$	×	×	好	100	2	同 上
COL	$n \times 10^3$	×	×	好	100	0.5	
POL	$n \times 10^3$	×	×	好	100	4	
ISE	$n \times 10^3$	×	×	好	50	4	单元素分析
XRF	$n \times 10^5$	✓	✓	好	100	2	多元素测定
MS	$n \times 10^6$	×	✓	好	—	50—150	同位素测定
NS	$n \times 10^7$	✓	✓	好	—	50—200	

注:表中✓表示可以,×表示不可以。

三、多元素同时测定

地球化学样品测试项目多,如果选用的分析方法能同时报出各种元素的分析数据,或者制备一份试液,能依次测定所有的待测元素,这将使分析费用大大下降,分析效率成倍提高。多元素同时分析技术是地球化学样品分析方法发展的趋势之一。

电弧发射光谱分析、X射线荧光光谱分析、中子活化分析能将粉末试样直接送入仪器进行测定，可以同时报出试样中20—40种元素数据。X射线荧光光谱已被确定为我国区域化探样品中八种常量组分及十二种微量组分的主要分析方法。

四、要有足够的精密度与准确度

以圈定异常为目的的矿区化探工作，在指示元素衬度较大的情况下，分析精密度要求可适当降低；研究元素空间分带、元素比值、矿与异常空间关系和成因关系时，数据精密度要达到近似定量。实验室对数据精密度的检验是通过管理样（二级或三级标准参考物质）分析进行的，即每批样品（50件），插入五个含量不同的管理样。管理样中微量元素的标定值 c_s 是经过多种方法精密测定的，测定值为 $c_i (i=1-5)$ ，以下式计算分析数据的精密度

$$\text{平均对数偏差 } \Delta \lg c = \frac{\sum_{i=1}^5 (\lg c_i - \lg c_s)}{5}$$

$$\text{对数标准偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (\lg c_i - \lg c_s)^2}{5-1}}$$

我国对微量元素近似定量分析精密度规定见表1—5。

表 1—5 微量元素定量分析精密度要求

监 控 限 含 量	项 目	$\Delta \lg c$	σ
	检出限 3 倍之内	≤ 0.3	0.2—0.3
	检出限 3 倍以上	≤ 0.2	0.1—0.2
	0.1%—1%	≤ 0.2	0.1—0.2
	1%—10%	0.1—0.2	0.05—0.1
	>10%	≤ 0.1	≤ 0.05

矿区化探对分析数据准确度无明确规定。区域化探对分析数据准确度规定下述要求：

$$\Delta \lg c = |\lg \bar{c} - \lg c_s| \leq 0.2$$

或

$$RE\% = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \leq \pm 60\%$$

式中： $\bar{c}$ 为一级标样12次分析平均值； c_s 为一级标样推荐值。

五、轻便、小型化

化探工作者，尤其是矿区化探工作者如果能像物探工作者那样，当天做出分析数据，这将对异常追索和成果解释带来极大的好处。因此小型化，能在基地甚至测点上做出数据的仪器十分受欢迎。测汞仪、放射性同位素X射线荧光光谱仪、离子选择电极、冷提取比色分析等，可在野外测定Hg、Cu、Pb、Zn、K、Cr、As、Ag、F等十余种元素。1978年