

岩石矿物光谱分析

岩石矿物分析编写小组

地质出版社

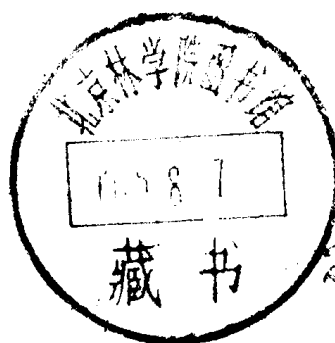
岩石矿物光谱分析

岩石矿物光谱分析编写小组编

1477/19



北林图 A00069653



202144

地质出版社

岩石矿物光谱分析

岩石矿物光谱分析编写小组编

地质局书刊编辑室编辑

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

*

1974年7月北京第一版 · 1975年4月北京第二次印刷

印数6,321—11,320册 · 定价 30元

统一书号: 15038 新 47

前 言

经过无产阶级文化大革命，地质系统从事光谱分析工作的同志，提高了路线斗争觉悟，他们遵照毛主席“抓革命，促生产”的教导。同全国人民一道，开展了群众性的技术革新运动，取得了一定的成绩。

发射光谱分析是地质系统应用较广泛的分析手段。经过长时间的实践，积累了不少有益的经验，制定了许多比较成熟的分析方法，对地质事业的发展起了一定的作用。

本书编写的主要目的是汇集、介绍地质系统的光谱分析方法和有关经验；同时，为了保持全书的完整性，还简述了发射光谱分析的基本理论。

由于编者水平有限，编写时间比较仓促，本书一定有很多错误和遗漏之处。敬希读者批评指正。

目 录

第一章 原子光谱与谱线强度	1
第一节 原子光谱	1
一、原子光谱的规律性.....	1
二、原子结构.....	3
三、原子能级.....	3
四、原子壳层结构及元素排列的周期律.....	7
第二节 原子的激发	8
第三节 谱线强度	10
一、谱线强度公式及影响谱线强度的因素.....	10
二、自吸和自蚀.....	14
第二章 光源	16
第一节 火焰	16
第二节 电弧	17
一、直流电弧.....	17
二、交流电弧.....	18
三、断续交流电弧.....	20
四、多用电弧发生器的线路.....	21
五、电弧的放电特性.....	21
第三节 火花	23
一、高压火花.....	23
二、控制火花线路.....	24
三、低压火花.....	24
第四节 激光器	26
一、激光器的一般工作原理.....	26
二、光谱分析的激光装置.....	27
第五节 光源的选择	28
第三章 光谱仪	29
第一节 棱镜摄谱仪	29
一、光的折射和棱镜的色散.....	29
二、摄谱仪的线色散率和分辨率.....	31
三、常用的棱镜摄谱仪.....	35
第二节 光栅摄谱仪	40
一、光的波动与干涉.....	40
二、单缝衍射.....	42

三、平面反射光栅	42
四、光栅的色散率与分辨率	44
五、光栅的质量	45
六、平面光栅的闪耀角	46
七、平面光栅摄谱仪(艾勃特装置)	46
八、凹面光栅	48
第三节 照明系统	49
一、不用透镜的照明方法	51
二、单透镜照明方法	51
三、使光源成象在准光镜上的照明方法	52
四、中间成象的照明方法	52
五、三透镜照明系统	53
第四节 摄谱仪的维护	53
第四章 相板的性质及其处理	55
第一节 相板的一般性质	55
一、相板的构造	55
二、卤化银的感光原理	56
三、黑度与曝光量的关系-乳剂特性曲线	57
四、互易律失效和断续照明效应	58
五、相板的灵敏度	58
六、相板的分辨率	60
七、相板的分类	60
第二节 乳剂特性曲线	60
一、乳剂特性曲线的绘制	60
二、特性曲线的应用	63
第三节 暗室处理	64
一、显影	64
二、显影的抑止	68
三、定影	68
四、水洗及乾燥	70
第四节 相板测光及测微光度计	70
一、作用原理	70
二、光路图	70
三、读数标尺	71
四、测光注意事项	72
第五章 将试样引入放电隙的方法及其特性	73
第一节 试样从碳电极孔穴中蒸发的方法	73

一、电极的形状	73
二、电极孔穴中试样的蒸发	74
三、元素从碳电极孔穴中蒸发的顺序	75
四、试样喷溅的消除	76
五、蒸发速度与谱线强度之间的关系	76
六、深孔分馏法和电弧浓缩法	78
第二节 水平电极装样法、撒样法和吹样法	81
一、水平电极的一般性质	81
二、水平电极装样法	81
三、水平电极撒样法	82
四、水平电极吹样法和喷雾法	83
第三节 其他方法	84
一、转盘法	84
二、纸条法	85
三、压饼法	85
第四节 溶液法	86
一、溶液引入放电隙的方法	86
二、溶液试样成分对谱线强度的影响	86
第六章 定量分析基础	88
第一节 基本关系式和原理	88
第二节 半定量分析方法	89
一、黑度比较法	89
二、显线法	89
第三节 定量分析的内标原理	90
一、基本原理和关系式	90
二、内标的选择	91
三、用背景作内标	93
第四节 缓冲剂	94
一、缓冲剂的作用	94
二、缓冲剂的选择	95
第五节 定量分析方法	95
一、三标准试样法	96
二、增量法	96
第六节 背景的来源、影响及扣除	98
一、背景的来源	98
二、背景对测定的影响	98
三、背景的扣除	99

四、氘带的消除	100
第七节 标准试样的制备	101
第八节 光谱分析误差的来源及其统计	102
一、光谱分析的准确度和再现性	102
二、误差统计的基本概念	102
三、光谱分析的误差来源	104
第七章 定量分析方法	106
第一节 难挥发元素的测定	106
一、铈和钽的测定	106
(一) 低含量——电弧浓缩法	106
(二) 常量及高含量——直接燃烧法	109
二、锆和铪的测定	113
(一) 低含量——电弧浓缩法	113
(二) 常量及高含量——直接燃烧法	114
三、钼的测定	115
(一) 低含量——电弧浓缩法	115
(二) 常量——直接燃烧法	116
第二节 稀土元素及铀、钍的测定	117
一、稀土元素的测定	117
(一) 直接光谱法	118
(二) 化学光谱法	128
二、铀的测定	139
(一) 微量铀和钍的电弧浓缩法	140
(二) 一般矿样中铀的直接燃烧法	140
三、钍的测定	141
(一) 低含量——电弧浓缩法	142
(二) 常量及高含量——直接燃烧法	143
第三节 分散元素的测定	144
一、镓的测定	145
二、铟和铊的测定	146
(一) 铟的测定	146
(二) 铟、铊的分别测定	147
(三) 铟、铊的同时测定	149
三、锗的测定	150
(一) 一般矿石及铁矿中锗的测定	150
(二) 铅锌矿中微量锗的测定	151
第四节 砷金属与碲土金属元素的测定	153

一、锂、铷、铯的测定	153
(一) 在紫外光域内测定锂的方法	154
(二) 在可见光域内测定铷和铯的方法	154
(三) 在红外光域内测定锂、铷、铯的方法	156
二、锶和钡的测定	158
(一) 一般岩石中锶和钡的测定	158
(二) 磷块岩和石膏中锶的测定	159
第五节 贵金属元素的测定	160
一、银的测定	160
(一) 以硫酸钾-硫磺为缓冲剂的方法	161
(二) 以氧化锌、氟化钠为缓冲剂的方法	162
二、金的测定	162
(一) 化学吸附光谱测定法	163
(二) 化学萃取——撒样法	165
三、铂族元素的测定	166
(一) 铂、钯的化学共沉淀光谱法	167
(二) 铂、钯的化学萃取光谱法	168
(三) 卤水中铂、钯、金的化学吸附光谱法	170
(四) 铑、铱的火试金——光谱法	171
第六节 多项元素的同时测定	173
一、铁锰矿、磁铁矿、赤铁矿和硅酸盐中铜、钼、铅、锡、银的测定	173
二、铬铁矿中钒、锰、钛、钴、镍的测定	175
三、石英岩中铁、铝、钙、镁、钛的测定	176
四、金红石中铁、铝、镁、锰、铬、硅的测定	177
五、铁矿石和磁铁矿中镓、铟、锗、铊的测定	178
六、铁矿石和磁铁矿中砷、锡、铋、锑的测定	179
第七节 其它元素的测定	180
一、铍的测定	180
(一) 以氧化亚铜为缓冲剂的方法	180
(二) 以氟化物为缓冲剂的方法	182
(三) 以砷土金属和砷金属元素为缓冲剂的方法	183
(四) 以砷土金属元素和硼砂为缓冲剂的方法	184
二、硼的测定	184
(一) 以硫酸钾、锌粉和氯化银为缓冲剂的方法	185
(二) 以碳酸钠、氧化铝、氧化锑为缓冲剂的方法	186
三、锡的测定	187
(一) 以硫酸钾为缓冲剂的方法	187

(二) 以碳粉、碳酸钠为缓冲剂的方法	188
四、碲的测定	189
五、铅和锌的测定	190
(一) 铁矿中低含量铅的测定	190
(二) 铬铁矿中低含量锌的测定	191
(三) 钴矿中锌的测定	192
六、钴的测定	192
七、汞的测定	193
第八章 半定量分析方法	195
第一节 标准	195
一、标准的配制方法	195
二、标准的组合	195
第二节 释谱	197
第三节 分析方法	197
一、垂直电极法	197
(一) 半定量全分析方法	198
(二) 难挥发元素的电弧浓缩法	199
(三) 单矿物分析法	199
二、水平电极撒样法和吹样法	202
(一) 水平电极撒样法	202
(二) 水平电极吹样法	202
第四节 元素概述	203
银(Ag)	203
铝(Al)	203
砷(As)	204
金(Au)	204
硼(B)	205
铍(Be)	205
铋(Bi)	206
碳(C)	206
硷土金属元素 钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)	206
镉(Cd)	208
钴(Co)	208
铬(Cr)	208
铜(Cu)	209
氟(F)	209
铁(Fe)	210

镓(Ga)	210
锗(Ge)	210
铪(Hf)	211
汞(Hg)	211
铟(In)	212
稀土元素 镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、 铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er) 铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)和钇(Y)	212
碱金属元素 锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)	215
镁(Mg)	217
锰(Mn)	217
钼(Mo)	218
铌(Nb)	219
镍(Ni)	219
磷(P)	219
铅(Pb)	220
铂族元素 铂(Pt)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)	220
铼(Re)	222
锑(Sb)	222
钪(Sc)	222
硒(Se)和碲(Te)	223
硅(Si)	224
锡(Sn)	224
钽(Ta)	224
钍(Th)	225
钛(Ti)	225
铊(Tl)	226
铀(U)	226
钒(V)	226
钨(W)	227
锌(Zn)	227
锆(Zr)	228
附 录	229
1. 元素的原子及其离子的电离势能(电子伏特)	229
2. 元素及其化合物的沸点	231
3. 光谱半定量分析元素灵敏度比较表	233
4. 化学元素在地壳内的含量	236

5. 稀有和分散元素在最常见矿物中的含量.....	239
6. 换值黑度 W	242
7. 换值黑度 P	245
8. 光谱背景的校正值 D	248

第一章 原子光谱与谱线强度

第一节 原子光谱

一、原子光谱的规律性

早在十九世纪，人们已经积累了原子光谱的一些实践知识，认识到线光谱是由原子发射出来的。对于看来似乎极为复杂的光谱线图，都可经过分析归纳而得到规律性的表示——可用某一函数形式写出其一组线的数学表达式。例如氢原子在可见光域的一组发射谱线于1885年由巴尔末(Balmer)概括成如下的表示式：

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

此式称为巴尔末公式。式中 λ 为某一条谱线的波长值， B 为一常数，其值为 3645.6 埃。 n 为一正整数，当其分别取 3、4、5、6、……代入时，求得的 λ ，即为该组谱线中的第一、第二、第三、……条谱线的波长值。见表(1.1)及图 1.1。

表 1.1 氢原子在可见光域中前几条谱线的波长值

谱线名称	$H\alpha$	$H\beta$	$H\gamma$	$H\delta$
波长值(埃)	6562.08	4860.80	4340.00	4101.30

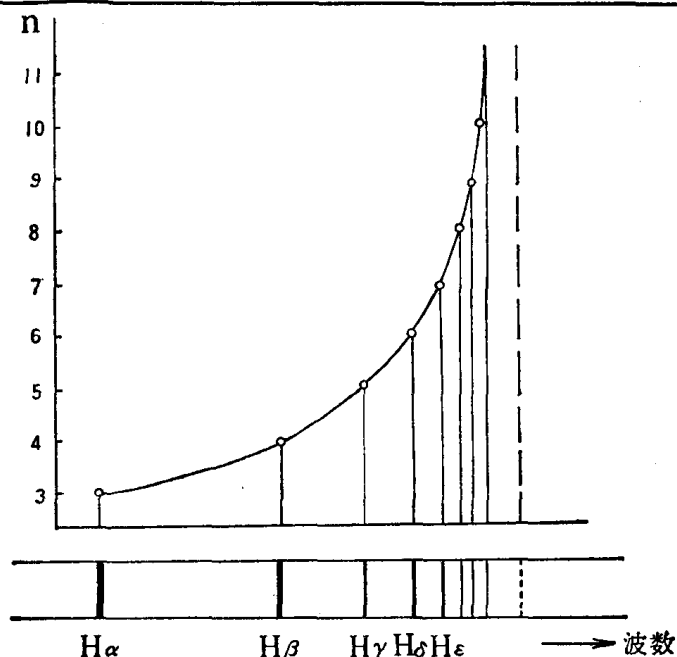


图 1.1 氢原子在可见光域的光谱分布图

上式可以改写，得：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1)$$

令 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ，称为波数，即单位长度上所具有该波长的数目(单位为厘米⁻¹)。引入此量在光谱学的计算上使用较为方便。以 $R = \frac{4}{B}$ ，称为里德堡(Rydberg)常数。对于氢原子来说 $R_H = 109,677.581$ 厘米⁻¹。R值随元素的不同略有变化。这样巴尔末公式便可由下式表示：

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=3, 4, 5, 6, \dots \quad (1.2)$$

式 1.2 所概括的氢原子在可见光域的一组谱线称为巴尔末线系。

分别观察其他光域的氢原子光谱，也发现一系列的线系均可用相似的公式表示，如：在远紫外光域的谱线系有

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{其中 } n=2, 3, 4, \dots \quad \text{赖曼系}$$

在红外光域的谱线可归纳于下列各线系中

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=4, 5, 6, \dots \quad \text{帕邢系}$$

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=5, 6, 7, \dots \quad \text{布喇开系}$$

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=6, 7, 8, \dots \quad \text{珀芬德系}$$

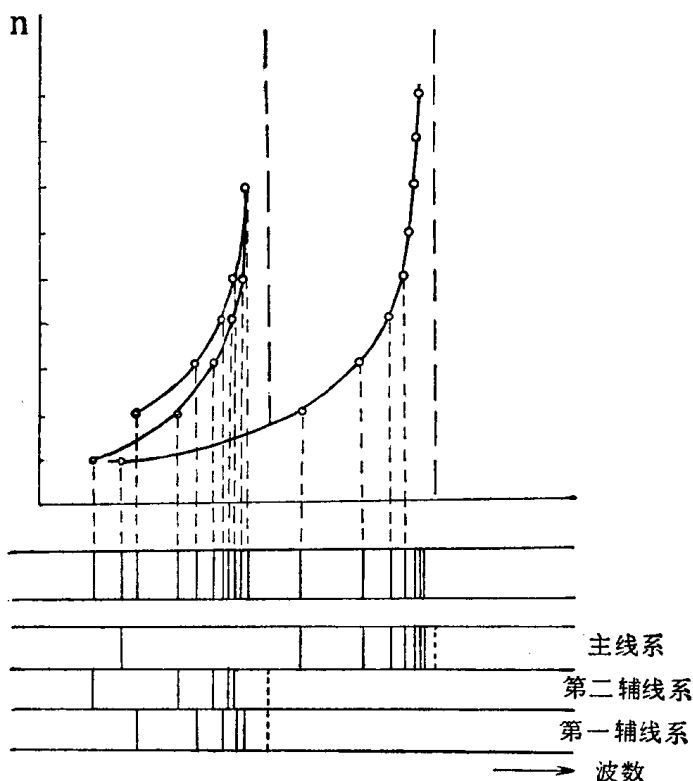


图 1.2 氢原子的部分谱线图及其分系

等等。由此可见，氢原子的所有光谱线，皆包括在下面公式中

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.3)$$

这里 m 可取 1、2、3……，每一个值即表示氢原子光谱中的一定线系。当 m 取定后， n 可取 $m+1$ 、 $m+2$ 、 $m+3$ 、……，分别表示某氢原子光谱线系中的各条谱线。

氢原子光谱线可用这样简单的公式表达出来，这说明公式准确地反映了氢原子内在的规律性。

1890 年，里德堡经过大量的实践后认为，不仅在氢原子光谱中，而且对于其他元素的光谱线图，也可以有规律地分成一些线

系，且可写出它们的线系公式。其中以碱金属元素最为简单。根据对碱金属元素谱线的研究，终于发现它们有和氢类似的线系公式。图 1·2 为锂原子的部分光谱线图。在复杂的谱线中，可参照谱线的外形分成三个系，其中有一个系由一些明亮的谱线组成，称为主线系，有一组谱线形状显得漫散，称为漫线系（或第一辅线系），还有一组的线较细锐，称为锐线系（或第二辅线系）。

以锂为例，这些线系可用下列线系公式表示

$$\text{主线系: } \bar{\nu} = R \left[\frac{1}{(2 + \Delta s)^2} - \frac{1}{(n + \Delta p)^2} \right], \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{漫线系: } \bar{\nu} = R \left[\frac{1}{(2 + \Delta p)^2} - \frac{1}{(n + \Delta d)^2} \right], \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{锐线系: } \bar{\nu} = R \left[\frac{1}{(2 + \Delta p)^2} - \frac{1}{(n + \Delta s)^2} \right], \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

其中 $\Delta s, \Delta p, \Delta d$ ，对一定的硷金属元素来说是一个近似的常数。如锂原子 $\Delta s = -0.41$ 、 $\Delta p = -0.04$ 、 $\Delta d = -0.001$ 。

这样，锂原子光谱线系公式也可写成普遍式

$$\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{(m + \alpha_1)^2} - \frac{1}{(n + \alpha_2)^2} \right] \quad (1.4)$$

同样，其他硷金属元素、硷土金属元素和卤族等元素的原子光谱线都有相似的线系公式。

总之，原子光谱中的任一条谱线的波数，都可用二个函数项之差来表示。我们可以借助于对原子光谱的研究而探索原子内部的运动状态。

二、原子结构

任何元素的原子，都是由带正电荷的原子核和围绕着它带负电荷的电子群所组成。原子核的结构是很复杂的，它包含带正电的质子和不带电的中子。由于电子电荷与质子电荷绝对值相等而电性相反，因此对中性的原子来说，核内的电荷数（即质子数）就是该原子所具有的电子个数。在自然界中所遇到的各种不同元素，是由于核内的质子数不同而各有区别的。氢原子是最简单的原子，它由一个质子（氢核）和一个电子组成。铀原子是较复杂的原子，它的核中包含有九十二个质子和一百四十六个中子，核外还有九十二个电子，一起组成了铀原子。

原子核的直径约为 10^{-12} — 10^{-13} 厘米，而一般原子的直径约为 10^{-8} 厘米，所以原子核只占原子体积的极小部分。因为质子和中子的质量都近似地为电子质量的一千八百多倍，故原子的质量几乎都集中在核内。

元素的一般物理、化学性质，主要是由核外的电子运动所决定的。而最外层电子的运动状态的改变，便产生了原子发射光谱或吸收光谱。因此对原子光谱的研究，可以获得原子结构的知识。反之，对于原子结构理论的理解，将有助于进一步研究原子光谱的特性。

三、原子能级

为了讨论上的简便，仍以最简单的氢原子为例：

以 hc 乘氢原子光谱的线系公式 $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ 的两边, 由于 $c = \lambda\nu$, 所以 $c/\lambda = \nu$, $c\bar{\nu} = \nu$, 代入可得

$$h\nu = hc\bar{\nu} = -\frac{Rhc}{n^2} - \left(-\frac{Rhc}{m^2}\right) \textcircled{1}$$

值得注意的是: 上式等号左侧是对应于某一波数的该谱线的辐射能, 它等于二项能量之差。由能量守恒和转换原理可知, 辐射能 $h\nu$ 只能是由于原子的能量状态(内能)改变所引起的。所以在这一公式的等号右侧的两项, 分别表示氢原子的两个内能值。这样, 从 1 开始取 n 的各正整数代入, 就可求得氢原子的 n 个内能数值, $-\frac{Rhc}{1^2}$ 、 $-\frac{Rhc}{2^2}$ 、 $-\frac{Rhc}{3^2}$ 、 $-\frac{Rhc}{4^2}$ 、 \dots 、 $-\frac{Rhc}{n^2} \rightarrow 0$ 。(m的取法已包含在 n 中, 故不再重复讨论)。显然氢原子的内能只能取一些不连续的分立的数值, 也就是说氢原子内能的变化只能是跳跃式的, 一级一级的, 所以我们把这组能量值, 称为氢原子的能级。图 1.3 所示, 即根据上列数值作出的氢原子的能级图, 图中纵轴表示氢原子可能具有的能量值。这样, 高能级与低能级间的垂直距离即表示谱线所对应的能量。图中能量单位为电子伏特^②, 由图容易看出构成赖曼线系中的各条谱线, 相当于各高能级(称为激发态, 对于氢原子来说, 也即 n 大于 1 的能级)到最低能级(称为基态, 对氢原子来说, $n=1$)的过渡。巴尔末线系的各线, 是由各高能级向 $n=2$ 的能级 $\left(-\frac{Rhc}{2^2}\right)$ 的过渡所致。依次类推, 可获得产生其他线系的解释。

可以用量子论推导出氢原子的能级公式及各线系公式, 其结果与上述结论极为一致, 有关这方面的演算可参阅一般的原子物理书籍。

作为直观的形象, 有人提出对应一个氢原子的能级有一个电子的运动轨道。例如 $n=1$ 为电子绕核运动的最内层轨道。这时电子(因为是单电子, 所以也就是原子)能量最低, 即为基态。 n 大时, 则轨道半径增大, 电子在此轨道上运动时, 原子处于激发态。原子吸收与辐射能量, 可想象成是由于电子分别自里层轨道过渡到外层轨道与由外层轨道跃迁到里层轨道所致。当 $n=\infty$ 时, 则可理解成电子脱离了原子系统, 称为电离。这时的‘原子’应叫做离子。

显然, 在上面讨论中, 正整数 n 有极重要的意义, 光谱学上称它为主量子数, 被用来表示原子能量的大小。对于同一原子, n 愈小, 原子能量愈小(原子所处的能级愈低), n 愈大, 则反之。主量子数的另一个意义, 在讨论原子的结构时, 它被用 n 来划分核外电子的壳层, 例如当 $n=1$ 时, 称为第一壳层, 或 K 壳层, 也即原子的最内壳层, 依次向外, $n=2$ 时称为 L 壳层, $n=3$, 称为 M 壳层 \dots , 如下表所示:

表 1·2

主量子数 n	1	2	3	4	5	6	7
壳层符号	K	L	M	N	O	P	Q

① 因原子内能级取负值。

② 电子伏特: 能量单位, 1 电子伏特等于一个电子经过电位差为 1 伏特的电场, 加速后获得的能量。

1 电子伏特 = 1.6×10^{-12} 尔格

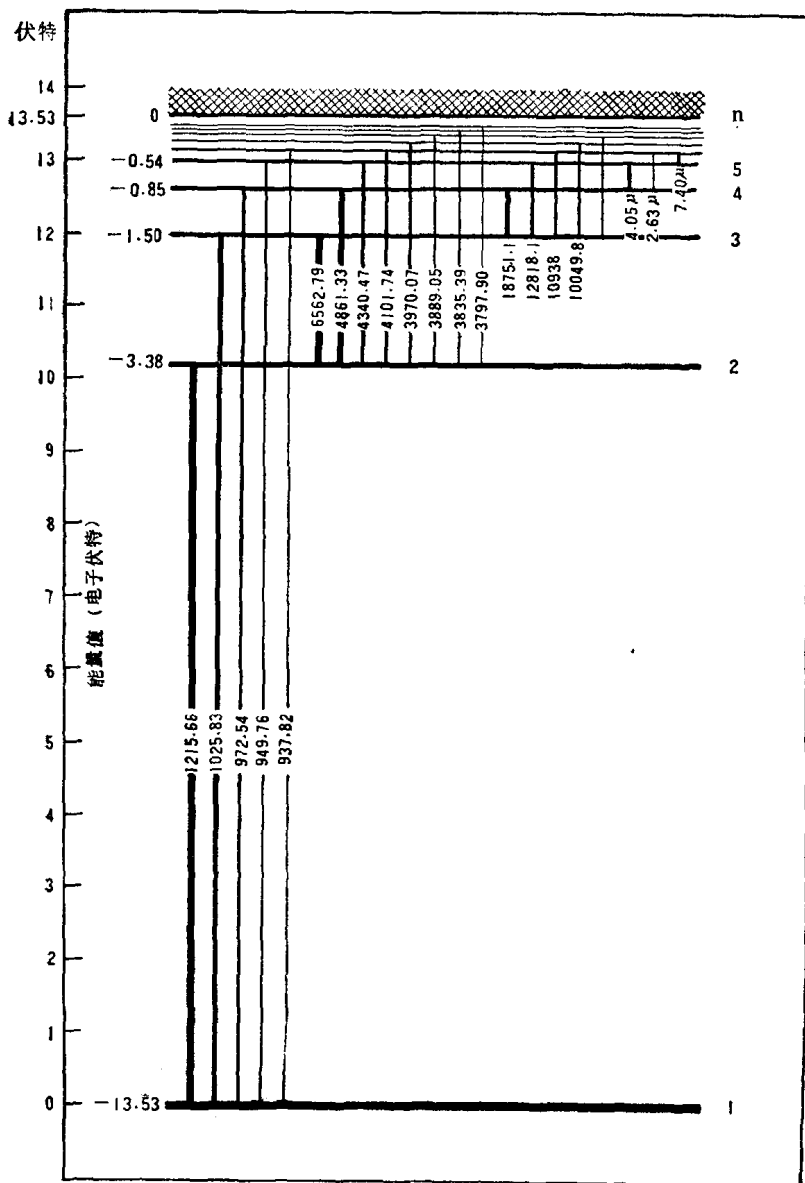


图 1.3 氢原子能级图

上面的讨论，对于象氢原子这样只有一个电子与核的简单力场来说，可以获得较为满意的结果，但当核外电子有两个或两个以上时，则不仅要讨论电子与核间的相互作用，而且还应考虑到电子间的相互作用问题。因此，仅有主量子数 n 尚不能决定原子的全部能量，也不能解释上述的问题。

如前所述，碱金属元素的光谱线系公式中，只用一个 n (主量子数) 是不够的，尚须引入改正数 Δ 。研究线系公式可知，对于主量子数 n ，只能引入 n 个改正数，而这些改正数都参与决定原子能级的能量值，由此，对于具有一定 n 值的能级就被分裂成 n 个支能级。例如， $n=1$ ，只有一个改正数，故只有一个能级。当 $n=2$ 时，有两个改正数，这就相应于二个支能级。依此类推。而这些支能级也是量子化的。在光谱学上用量子数 l 来表征它们间的区别。 $l=0$ ，表示改正数为 Δ_s 的支能级； $l=1$ ，表示改正数为 Δ_p 的支能级等