

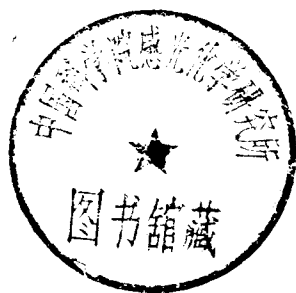
稀有元素 及其 矿物量 的 光谱分析

沈瑞平 著

江苏科学技术出版社

稀有元素及其 矿物量的光谱分析

沈瑞平 著



江苏科学技术出版社

内 容 简 介

本书分上下两篇。上篇为稀有元素的光谱分析，详细地介绍电弧浓缩法、电弧蒸馏法、稀释法和加罩电极法的原理及其应用。下篇为矿物量的光谱分析，系统介绍其基本原理、分析方法和实际应用。书中对电极孔穴中原子蒸气的扩散作用，以及电弧光源中临界浓度的问题也作了比较详细的论述。

本书可供地质、选矿、冶金、化工、土壤和环境保护等部门，以及有关科研单位的分析工作者参考。

稀 有 元 素 及 其 矿 物 量 的 光 谱 分 析

江 瑞 平 著

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：丹阳人民印刷厂

开本787×1092毫米 1/32 印张9.75 插页2 字数220,000

1983年6月第1版 1983年6月第1次印刷

印数：1—3,000册

书号：15196·111 定价：1.20元

责任编辑 黄元森

序

本书是在近二十年关于光谱分析方法研究成果的基础上总结写成的，包括稀有元素分析和矿物量的测定两方面内容。

在稀有元素光谱分析方面，1961年提出了电弧浓缩法，到1964年基本完成了该方法的两个分析体系，即以氧化铬和氧化铈 - 氧化铝为指示剂，分别测定微量的典型难挥发元素和较难挥发元素。

鉴于微量易挥发元素在地球化学探矿及其它领域中所处的重要地位，本书对电弧蒸馏法、载体作用以及电极孔穴中原子蒸气的扩散作用也作了适当的介绍。

稀释法作为难熔金属矿物中主要组成元素的光谱分析法已使用了多年，但只是在有关电弧光源中元素临界浓度的研究取得进展之后，才有了初步的理论根据。由此我们可以从理论上规定某些元素的光谱分析最高含量极限；可以清楚地了解难挥发元素在谱线强度方面相互影响的规律；也才有可能发现并解释矿物粒度对谱线强度的影响机理，等等。

为了适应当前区域地球化学探矿工作的展开，本书还写入了最近提出的痕量多元素加罩电极光谱连续测定的方法。该法对于各种岩石类型中微量元素分布规律的研究以及对环境科学研究会有所帮助。

本书以将近一半的篇幅介绍了矿物量光谱分析的原理、基本实验、操作方法及其应用情况。光谱矿物定量方法有两个主要特点：一是通过本方法可以快速地提供岩石或矿物中

伴生元素赋存状态的可靠线索；二是它不但可以测定矿物的含量，而且可以测定各种类质矿物（有的称为系列矿物）的分量。这些对于矿产综合利用研究和矿床地质研究都是很有价值的资料。

最后，作者谨对一贯支持本研究工作和写作本书的江苏省地质局实验室同志们表示衷心的感谢。

南京大学化学系田笠卿副教授和本室徐子培高级工程师仔细地审阅了本书，作者向他们致以深切的谢忱。

作 者

1980年12月于南京

目 录

上篇 稀有元素的光谱分析

第一章 微量难挥发元素的电弧浓缩法光谱分析	1
§ 1 概述	1
§ 2 方法原理及其特点	3
§ 3 电弧浓缩过程的控制	4
§ 4 难挥发元素的富集	10
§ 5 基体的分离度与难挥发元素的浓缩度	12
§ 6 方法的灵敏度和准确度	22
§ 7 方法应用	26
第二章 微量易挥发元素的电弧蒸馏法光谱分析	61
§ 1 概述	61
§ 2 电弧蒸馏法的一般性能	62
§ 3 电极孔穴中原子蒸气的扩散作用	64
§ 4 熔珠蒸馏时贵金属的蒸发特性	69
§ 5 电弧蒸馏法中载体作用机理的讨论	72
§ 6 方法应用	75
第三章 单矿物的稀释法光谱分析	91
§ 1 概述	91
§ 2 稀释法及其特点	92
§ 3 标准曲线的非自吸弯曲与临界浓度的概念	93

§ 4	难挥发元素光谱分析的临界含量	104
§ 5	难挥发元素之间的相互作用规律	108
§ 6	矿物粒度的影响机理及其消除方法	113
§ 7	稀释法光谱分析的再现性和准确度	118
§ 8	方法应用	121

第四章 区域化探样品的加罩电极法光谱分析 142

§ 1	概述	142
§ 2	加罩电极的作用原理及设计	143
§ 3	缓冲剂的选择及试样制备	148
§ 4	元素蒸发曲线与浓缩终点的控制	151
§ 5	内标的选择	153
§ 6	摄谱方式的确定	156
§ 7	标准的配制	159
§ 8	样品组分和存在状态的影响及其消除方法	161
§ 9	分析条件及操作步骤	163
§ 10	方法的灵敏度、精密度和准确度	168

下篇 矿物量的光谱分析

绪言 173

§ 1	矿床物质成分研究的意义和内容	173
§ 2	光谱法测定矿物量的设想	174
§ 3	光谱矿物定量方法的特点	176

第一章 方法概论 180

§ 1	方法基本原理	180
§ 2	研究元素赋存状态的方法	181
§ 3	类质矿物的鉴别	185

§ 4	矿物量的测定	187
§ 5	矿物粒度分布的统计	188
第二章 试样制备		190
§ 1	概述	190
§ 2	样品的破碎与分级	190
§ 3	矿物的富集与分离	192
§ 4	试样的称量与缩分	196
第三章 光谱测定		201
§ 1	概述	201
§ 2	将组合试样引入光源的方法	202
§ 3	组合样品成分的影响及标准的配制	203
§ 4	内标问题及谱线黑度的测量方法	205
§ 5	提高矿物颗粒光谱灵敏度的方法	206
§ 6	矿物粒度的影响及其消除方法	210
§ 7	矿物量光谱分析的基本工作条件	215
第四章 数据处理		218
§ 1	概述	218
§ 2	矿物定量结果的计算	219
§ 3	矿物粒度分布的统计及表示法	225
§ 4	元素的分散量及平衡计算	229
第五章 方法应用		232
§ 1	概述	232
§ 2	在稀有金属矿床地质评价方面	234
§ 3	在铁矿评价方面	243
§ 4	在硫化矿伴生元素的赋存状态研究方面	250
§ 5	在粘土类样品中伴生元素的赋存状态研究方面	259

§ 6 在重砂分析方面.....	265
§ 7 在配合选矿试验方面.....	269
§ 8 在矿物学研究方面.....	275
附录	286
1. 元素的电离势能	
2. 元素电离势能与弧温的关系表	
3. 元素及其化合物的沸点	
4. 元素的电弧象颜色	
5. 地壳中元素的平均含量	
6. 稀有和分散元素在某些常见矿物中的含量	
7. 元素灵敏线表	
8. 常见矿物表	
参考文献	305

上篇 稀有元素的光谱分析

第一章 微量难挥发元素的 电弧浓缩法光谱分析

§1 概 述

随着地质普查勘探和冶金工业的迅速发展,对岩石矿物中稀有元素分析的要求愈来愈高。这种要求,主要是指方法的灵敏度和准确度。

光谱分析工作者总是期望建立一种不经过繁杂费时的化学处理手续,而直接将样品引入弧焰中燃烧的测定方法。但迄今为止,在有关期刊或专著[1, 2]中报道的光谱灵敏度,对于许多元素来说仍然很低。这些元素大多属于难挥发元素,如铌、钽、锆、铪、铀、钍以及若干稀土元素等。它们在一般中型棱镜光谱仪上的测定灵敏度仅达0.01%左右。虽然其中也有灵敏度较高者,但均属于半定量性质,或只有在大色散的光栅摄谱仪上才能达到。另一方面,样品组成不一致所造成的系统误差是极为明显的。为了消除这种影响,许多人利用“空矿”作为标准试样的基体,或者利用已获得真实含量的该矿区样品作为标准试样,而更多的人则是配制与样品组成基本一致的人工标准。这些方法在一定程度上也能得到

良好的分析结果，但却限制了样品的适应范围。电弧缓冲剂有助于消除这种影响，但对于组成变化较大的样品仍然感到无能为力。

为此，许多人仍然采用化学处理与光谱测定相结合的分析方法。经过化学方法的富集，就有可能采取较大量的样品进行分析。这时，光谱测定灵敏度将有较大幅度的提高。而且，化学富集的过程也伴随着分析元素与基体元素（特别是干扰元素）的分离，因此，组成的影响便可大为减轻。此外，微量元素在样品中的分布往往是不均匀的，有时由此而引起的分析误差也相当可观。加大样品的取量可保证其代表性。但由于化学处理过程的繁杂与费时，特别是对于难溶矿物的分解，使光谱分析失去了快速的特点。尤其重要的是，由于化学处理过程本身所产生的误差（如微量元素的富集完全与否，再现性如何，有无玷污，等等，这在随后的光谱测定中是无法弥补的），加上光谱法本身所固有的误差，使化学光谱法的分析准确度受到一定的影响，并且往往因此而失去了与化学分析法之间的相互验证作用。

鉴于上述情况，建立一种不经过化学处理手续而能直接进行光谱分析的方法，便成为岩石矿物中微量稀有元素，其中主要是难挥发元素光谱分析技术的新的研究课题。

为此，作者于1961年提出了一种充分利用元素分馏效应，以光谱直接测定岩石中微量难挥发元素的新方法^[3]。由于此法系将粉末样品直接置于电弧中进行基体的分离和微量难挥发元素的积累，使样品基体的蒸发过程与欲测元素的激发过程得以分开，故称之为“直接粉末-电弧浓缩法”。本章将就此法的原理、基本实验以及元素分析条件的选择等进行系统的介绍。

§ 2 方法原理及其特点

直接粉末-电弧浓缩法的基本原理如下：在保证电弧燃烧具有高度稳定的情况下，充分利用样品物质的分馏效应，将基体元素预先蒸发出来，欲测难挥发元素则在电弧浓缩过程中逐渐渗入载体而得到充分的富集。最后将此载体用一般摄谱条件加以测定。

此法具备如下特点：

1. 基体元素的蒸发过程与欲测元素的激发过程在时间上成功地分离开。因此，基体元素的分离与欲测元素的积累便成为样品分析前的一个准备阶段。在测定难挥发元素的直接燃烧法中，应用了“空烧”过程，先将一部分基体元素蒸发出来，然后进行摄谱。因此在某种程度上也使基体元素的蒸发与难挥发元素的激发得到分开。但由于没有对“空烧”——实际上是浓缩过程加以严格的控制，也没有给予分离基体元素和富集难挥发元素以有利条件，因而仍然不能使微量难挥发元素的光谱灵敏度得到显著的提高，组成的影响也不能得到有效的消除。与直接燃烧法不同，电弧浓缩法应用“缓冲-指示元素”在弧烧过程中的稳定作用，并借它的电弧象颜色的变化，有效的控制了由于组成不一致或弧烧条件不稳定而引起的不同浓缩终点。因此，即使矿样的组成变化很大，仍然能够保证基体物质与欲测元素分离完全。这样，样品组成的影响便可大为减轻，甚至被消除。

2. 具有欲测元素的积累过程，并且欲测元素的积累是借浓缩物逐渐渗入载体来实现的。由于浓缩富集下来的难挥发元素是如此微小（一般不超过1毫克），因此曝光时间便

可大大缩短，以获得背景浅、谱线清晰的光谱。此时元素的光谱测定灵敏度可借样品取量的增加得以提高，并可选择最适宜的激发条件进行分析。这与直接燃烧法有显著的区别。

但必须指出，在此方法中富集元素即难挥发元素之间对谱线强度的相互影响是不能消除的。

§ 3 电弧浓缩过程的控制

欲测难挥发元素在电弧中的蒸发行为是不尽相同的。按其蒸发性质的差异，可将它们分为两类：

第一类为典型的难挥发元素，如铌、钽、锆、钨、钼和铼等。这类元素的沸点最高，最难蒸发，在电弧中位于蒸发顺序的末尾。

第二类为较难挥发元素，如钛、铀、钍、钷、钷及稀土元素等。这类元素的沸点较前一类元素为低，其蒸发顺序介于基体元素（硅、铁、铝、钙、镁和锰等）与典型难挥发元素之间。

据此，上述两类难挥发元素可分别选择两种与之相适应的浓缩条件。现分述如下：

（1）典型难挥发元素浓缩条件的选择及浓缩终点的控制

根据方法原理，加入一种所谓“缓冲-指示剂”，以稳定浓缩过程中的弧烧情况和指示样品的浓缩终点。实验表明，氧化铬（ Cr_2O_3 ）是比较合适的终点指示元素，若将其与碳粉按 1 : 4 混合，可使弧烧情况大为改善。

① 铬的电弧象颜色（蓝绿色）甚鲜明，浓缩终点容易辨认。当铬的电弧象颜色消失时，电弧电流相应减小（从13

安降到11安左右)，电极端电压相应升高（从40伏左右升到70伏左右），如图1-1所示。

② 大量铬存在下，样品中的基体元素，如硅、铁、铝、钙、镁、锰、钾、钠和大部分钛等与铬一起从电极孔穴中蒸发出来，故能有效地分离基体元素，使难挥发元素达到浓缩的目的。浓缩过程中元素的蒸发情况如图1-2所示。

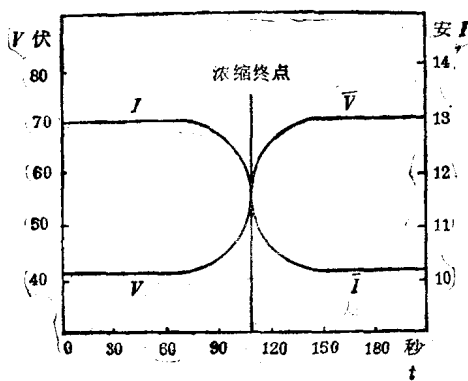


图1-1 电弧浓缩过程中电流与端电压的关系曲线

③ 铬及其氧化物的沸点比较相近（约2500℃），故只要电极温度达到它们的沸点时，铬及氧化铬便能同时蒸发出来。铬的另一个特点是与碳粉混合后在电弧中容易形成熔融体^[4]，并能够均匀地蒸发出来。这就使铬离子在弧焰中得到均匀分布，使电弧电流和电极电压保持基本恒定，从而提高了弧烧的稳定性。难挥发元素也因此有可能得到充分的富集。

④ 缓冲-指示剂与样品按重量 1 : 2 比例混合。实验表明,这个混合比例是最适宜的。加大缓冲-指示剂的混合量会破坏基体与难挥发元素的分馏;减少其混合量则将削弱它对浓缩过程的控制,降低基体的分离度。在样品中混入适量的缓冲-指示剂,还能够有效地缩小由于组成不同或弧烧条件不稳定所引起的浓缩时间的差异。为了保证浓缩过程和光谱激发过程的高度稳定,首先必须使弧烧过程中电极的几何形状有良好的再现性,而浓缩后的电极形状则在很大程度上取决于浓缩时间的长短。因此,缩小每次浓缩时间上的差异便有着重要的实用意义。

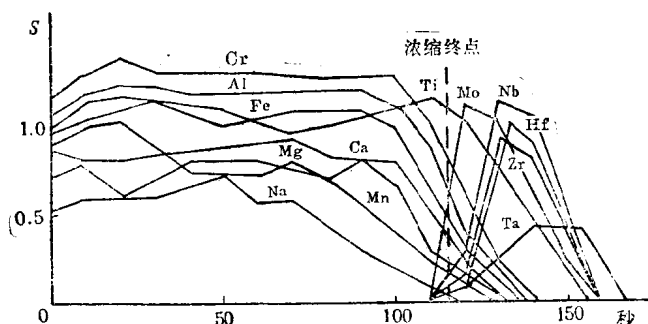


图1-2 电弧浓缩过程中元素的蒸发曲线

除此以外,初始的电极形状也是很重要的。为了提高弧温和改善弧烧过程,特别是光谱激发过程的稳定性,将装有碳粉的碳棒作为上电极,并采用具有双层孔壁的杯状电极作

为下电极。这是为了使样品在浓缩到达终点时电弧象颜色的变化明显，在终点过后欲测元素的蒸发不致过于剧烈，以便掌握终点而设计的。电极系统见图1-3。有时为了提高工作效率以及减轻电极加工的负担，也可采用平头圆柱状（直径3.4毫米）碳棒作为上电极。实验表明，此时摄谱的再现性略为差些，对某些典型难挥发元素的灵敏度也稍有降低。

（2）较难挥发元素浓缩条件的选择及浓缩终点的控制

根据资料[5]和实验可知，这类元素的沸点比较低，多数处于3000~

4000℃。它们与基体元素之间在蒸发速度方面的差别不很明显，故在一般弧烧条件下难以将它们分离开来。为此，必须严格控制电弧温度，以加强它们之间的分馏效应。我们曾采用氧化锆与碳粉按1：4比例混合作为缓冲-指示剂，并与样品按1：2比例混合，制成试样，装入如图1-3所示的下电极孔穴中，以交流电弧12安燃弧摄谱，所得的元素蒸发曲

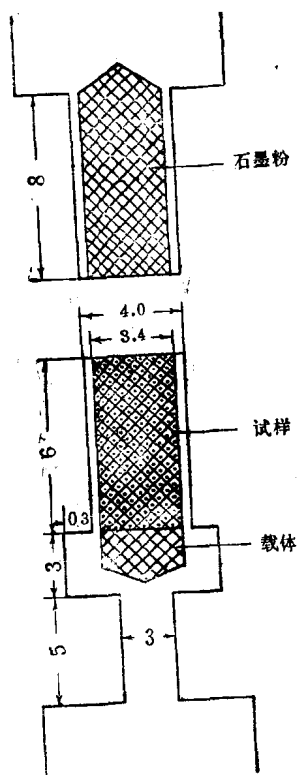


图1-3 电弧浓缩法的电极系统

线如图 1-4 所示。

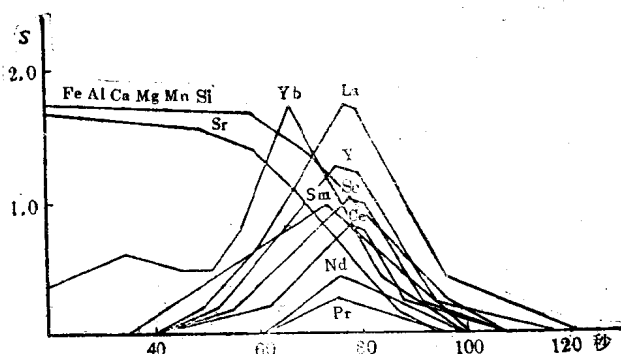


图 1-4 以氧化铈-碳粉为缓冲-指示剂时元素的蒸发曲线

由图 1-4 的蒸发曲线可以看出，缓冲-指示元素铈与基体元素铁、铝、钙、镁、锰等的蒸发行为基本一致，而比大多数稀土元素及钪、钇等明显地提前蒸发。由此可以认为，在大量碱土元素铈的存在下，电弧温度下降（按铈的电离电位为 5.69 电子伏时，弧温可控制在 4000℃ 左右），电极温度相应降低，这样便能有效地抑制此类难挥发元素在浓缩过程中的蒸发，从而得到充分的富集。

但从上述蒸发曲线尚可看出，单独采用氧化铈作为缓冲-指示元素时，浓缩终点不明显，即没有所谓“突跃”现象；随着指示元素铈的逐渐消失，欲测难挥发元素也慢慢蒸发出来。此时由于电弧象颜色（红色）的变化很缓慢，故浓缩终点不易为肉眼所鉴别。

实验表明，当样品中含有 10% 氧化铝（ Al_2O_3 ）时，铝的蒸发比铈稍为滞后一些，当铈蒸发完后，铝的蒸发尚可持续 10~20 秒。而欲测难挥发元素却由于铝的存在，不是在铈消失时即蒸发出来，而是在铝消失后出来。这样，在铈消失与稀