

岩石矿物分析

第二分册

(第三版)

地质出版社

(京)新登字085号

内 容 提 要

本书系1974年版《岩石矿物光谱分析》第三版，作为保留性出版物《岩石矿物分析》的第二分册。本书除对第二版中目前仍广泛使用的方法加以修订外，增加了X-射线荧光光谱分析。全书共十四章，除对原理、仪器作简要介绍外，主要介绍我国所有矿产（不包括惰性气体及铀、钍除外的锕系元素）的发射光谱及X-射线荧光光谱的分析方法，其中包括常量、微量及痕量元素的分析方法。全书体现了我国大量光谱和X-射线荧光光谱分析工作者的新的科研成果，是我国建国以来地质样品光谱和X-射线荧光光谱分析的经验总结，被地矿部指定为指导性规程。

本书适合于从事光谱和X-射线荧光光谱分析的科技人员及大专院校、科研单位有关专业人员阅读。

岩石矿物分析

第二分册（第三版）

岩石矿物分析编写组

•

责任编辑：许大兴 龚心若

地质出版社出版

（北京和平里）

地矿部西安地矿所印刷厂印刷

（西安友谊东路166号）

新华书店总店科技发行所经销

•

开本：787×1092 1/16·印张：29 3/4·字数：680 000

1974年第一版·1991年12月修编第三版

1991年12月第三次印刷

印数：6321—8321·国内定价：20.00元

ISBN 7-116-00836-5/P·718

《岩石矿物分析》(第三版)编委会

(以姓氏笔划为序)

主 编	编	李连仲			
	委	马光祖	王家圻	区祖鉴	卢巽珍
		冯家积	邓维群	许大兴	许嘉绩
		关英	朱玉伦	李家熙	李维华
		何铭慈	何振书	吴景钵	沈慧君
		陈隆懋	陈耀惠	金秉慧	林玉南
		张佩桦	张世瑾	姚修仁	袁玄晖
		殷宁万	钱德孙	徐子培	盛建豪
		储亮倌	程寿森	曾家松	

《岩石矿物分析》(第三版)编写组名单

(以姓氏笔划为序)

才书林	马光祖	毛本相	王家圻	王毅民	邓永桃	邓维群
卢巽珍	区祖鉴	朱月英	朱玉伦	朱仲书	何振书	何铭慈
李其英	李国会	李家熙	沈治家	沈瑞平	沈毓璉	沈慧君
吴纯斌	吴淑琪	吴景铤	肖清书	张佩桦	陈子芳	陈隆懋
陈耀惠	林玉南	林建甫	罗津新	邵明智	金秉慧	杨乐山
杨静勤	赵寿驹	周殿琴	胡久宝	郑 尧	钟展环	梁 造
梁国立	钱 程	钱德孙	姚修仁	殷宁万	袁玄晖	徐子培
符廷发	郭居媛	黄宁兰	黄荣级	盛建豪	程寿森	储亮侪
舒朝滨	渠荣箴	詹秀春	廖 霞			

前 言

岩石矿物分析在地质勘查中占有重要地位。不断提高岩石矿物分析技术水平是提高地质勘查工作效果的重要环节之一。为了不断总结地矿系统岩石矿物分析技术的经验,推动测试技术的发展,1959年由原地质部矿物原料研究所主编,出版了《矿物原料分析》一书;1974年又由原地质科学院实验管理处组织各地质实验单位组成“岩石矿物分析编写组”,在前书的基础上补充、修订,出版了《岩石矿物分析》、《岩石矿物光谱分析》二书。这两个版本在推动岩石矿物分析技术的进步和发展方面,起了很大作用。

1978年以后,随着地质勘查工作的发展,提出了许多新的复杂的分析测试任务,如1:20万区域化探扫面样品多元素分析,复杂矿产的综合评价、综合利用,非金属矿开发应用等。因此,全国各地地质实验室经过几年的努力,进行了多种新技术、新方法研究,在痕量元素分析、单矿物多元素分析、极谱催化波的应用以及非金属矿物物化性能测试等方面,都取得了很大的进展,积累了丰富的经验;与此同时,对引进国外的一些先进技术,如X-射线荧光光谱分析、等离子体发射光谱分析、原子吸收光谱分析等,经过消化吸收后,也有许多改进和创新。有鉴于此,地质出版社关英同志于1985年向地矿部岩矿测试技术研究所等单位提出建议,重新修订1974年版本,并将新版本作为第三版出版;以后,每隔一段时间,根据发展的情况,重新修订,使之成为我国岩石矿物分析工作的保留性出版物。此建议得到同年10月在青岛召开的全国岩矿分析交流会议的广大与会者的赞同。1986年春,地质矿产部科技司实验管理处邀请部分地质实验单位召开会议,正式组成《岩石矿物分析》(第三版)编委会(名单另列),并确定由岩矿测试技术研究所李连仲同志任主编。会后,根据不同专业分为三个编写组:化学分析组由李连仲负责;发射光谱分析组由陈隆懋负责;X-射线荧光光谱分析组由马光祖负责。参加《岩石矿物分析》编写组的成员名单见前。

本版《岩石矿物分析》由于篇幅大,分为两个分册出版。第一分册包括化学分析、电化学分析、原子吸收光谱分析和非金属矿物物化性能测试等。前版,第一章是理论基础与定义,内容比较简单,是一般定量分析的内容,不少教科书中均有介绍;水分析部分,已由地矿部水文地质工程地质研究所编著专册出版;煤分析部分已有国家方法标准,故在本版中将这些内容删去。同时,增加了从地矿部门近年来所使用的新方法中优选出一些应用较为广泛的方法。有些虽然行之有效但在各实验单位尚未全面开展的方法,如中子活化分析法、等离子体质谱分析法,以及有机地球化学样品分析方法等,将有待于下次修订时予以考虑。为了适应对非金属矿评价和开发利用的需要,增加了非金属矿物物化性能测试方法一章。第二分册为发射光谱分析和X-射线荧光光谱分析。发射光谱分析部分,对原子发射光谱分析的基础理论、新光源、新仪器介绍及计算机译谱应用等方面的内容均有较大幅度的增加;还将电感耦合等离子体直读光谱分析单列一章。X-射线荧光光谱分析是本版新增加的内容。《岩石矿物分析》(第三版)是从事岩石矿物分析工作者的一部有用的工具书,对所有从事无机分析工作者均有参考价值。

本书完稿后,1989年地矿部科技司在西安召开了审稿会议。与会者有关英、李连仲、

许嘉绩、钱德孙、许大兴、戈治昌、袁玄晖、储亮伋、杨 政、曾家松、周金生、秦大章、龚心若等。会议建议，此书可作为地矿部系统实验室的指导性规程。

本书初稿完成后，在修改过程中，秦大章、陈德勋、张宗纯、赵寿驹、梁国立、詹秀春诸同志付出了辛勤劳动；《地质实验室》编辑部许大兴、龚心若、邓永桃、黄仲洲在本书印刷校改、出版过程中作了大量工作，特致谢意。

由于参加编写的人员较多，全书仍有许多不统一的地方，甚至有些读者希望编入的内容而未能如愿，只有留待第四版再加改进，希望读者见谅。

编 者

目 录

前 言

第一章 原子光谱的理论基础 1~28

一、原子光谱的规律性	1
二、原子的结构与光谱的产生	3
三、原子的能级	6
(一) 单电子原子的量子数及其物理意义	6
(二) 电子的核外排列	7
(三) 多电子原子中的能级及原子的光谱项	7
四、原子的激发与电离	10
(一) 等离子体的概念	10
(二) 激发过程	11
(三) 激发能级的分布	12
(四) 谱线强度	13
(五) 原子的电离	15
(六) 元素激发和电离与周期表的关系	17
五、谱线的强度及其影响因素	18
(一) 温度及电离度的影响	18
(二) 解离平衡的影响	19
(三) 诸影响因素的综合考虑	20
(四) 试样组成对谱线强度的影响	21
(五) 激发温度的测量	22
(六) 电子浓度的测量	24
六、谱线的轮廓与增宽	24
(一) 谱线的轮廓	24
(二) 谱线的自然宽度	25
(三) Doppler增宽	25
(四) 碰撞增宽	26
(五) 场致增宽	26
(六) 谱线的自吸增宽	27

第二章 激发光源 29~69

一、火焰光源	29
二、火花光源	30
三、电弧光源	33
(一) 直流电弧	33

(二) 交流电弧	34
(三) 多用电弧发生器	35
(四) 可控硅电弧光源	36
(五) 电弧放电的特性	38
四、等离子体光源	41
(一) 直流等离子体光源 (DCP)	41
(二) 电感耦合等离子体光源 (ICP)	43
1. ICP 光源的优缺点	43
2. ICP 光源的装置及其形成	44
3. ICP 光源的特性	46
4. ICP 光源的气流	47
5. ICP 光源的重要工作参数	48
6. 水平放置的 ICP——端视法	49
7. 高频发生器	50
8. ICP 光源的激发机理	58
9. ICP 光谱分析的干扰	61
(三) 微波等离子体光源 (CMP 与 MIP)	66
五、辉光放电光源	67
第三章 光谱仪器	70~124
一、棱镜摄谱仪	70
(一) 棱镜的分光原理	70
(二) 棱镜摄谱仪的主要性能	71
1. 色散率	71
2. 摄谱仪的分辨率	73
3. 摄谱仪的集光本领	75
4. 波长范围	76
(三) 常用棱镜摄谱仪装置	77
1. 棱镜种类	77
(1) Cornu 棱镜	77
(2) Littrow 棱镜	77
(3) Rutherford-Browning 复合棱镜	77
(4) Abbe 式恒偏向棱镜	77
2. 典型光路示意图	77
(1) 中型水晶摄谱仪	77
(2) 大型自准式摄谱仪	77
(3) 玻璃棱镜摄谱仪	77
二、光栅摄谱仪	79

(一) 光的波动与干涉	79
(二) 光的衍射	80
(三) 衍射光栅	83
(四) 平面反射光栅	84
1. 平面反射光栅的光栅方程	84
2. 平面反射光栅的特点	85
3. 平面反射光栅摄谱仪的主要性能	86
4. “理想”光栅的缺陷	88
5. 闪耀光栅	89
6. 平面光栅摄谱仪装置	91
(五) 阶梯光栅	93
1. 阶梯光栅	93
2. 谱级分离	94
3. 中阶梯光栅	95
4. 机刻光栅的缺点——鬼线	97
(六) 全息光栅	98
1. 原理	98
2. 全息光栅的制造	98
3. 全息光栅的特点	98
(七) 凹面光栅	99
1. 凹面光栅及其装置	99
(1) Rowland 圆	99
(2) Rowland 圆的聚焦原理与成象条件	99
(3) Paschen-Range 装置	100
(4) Wadsworth 装置	101
2. 凹面光栅的主要性能	102
三、照明系统	103
(一) 单透镜照明	103
(二) 三透镜照明系统	104
(三) 交叉圆柱面透镜照明系统	105
四、其他辅助仪器	106
(一) 映谱仪	106
(二) 测微光度计	106
(三) 光电译谱自动测量装置	108
1. 光栅定位全光谱扫描	108
2. 标志谱线法分段自动扫描	110
(四) 比长仪	111

五、光电直读光谱仪	111
(一) 光电记录的原理	111
1. 光电检测器	111
2. 光电倍增管的基本特性	111
3. 光电检测原理	114
4. 电子计算机的应用	116
(1) 确定校正曲线	116
(2) 校正曲线偏移的校准	116
(3) 光谱背景和空白值的扣除	117
(4) 元素间干扰的校正	117
(5) 机电控制	117
(6) 数据的统计和存储、打印	117
(7) 仪器操作的自动化	117
(8) 资料贮存	117
(二) 光电直读光谱仪的类型	118
1. 多道光量计	118
2. 单道扫描光量计	120
3. 分光系统	122
(1) 典型的Czerny-Turner 平面光栅单色器	122
(2) 复式单色器	122
(3) 中阶梯光栅分光装置	122
(4) 凹面光栅分光装置	122
4. 单道扫描光量计的功能	122
(三) 联合型光量计	123

第四章 相板的性质及其处理.....125~141

一、相板的一般性质	125
(一) 乳剂及卤化银的感光原理	125
(二) 相板的灵敏度	125
(三) 相板的分类	128
(四) 黑度与曝光量的关系——乳剂特性曲线	128
(五) 互易律失效和断续照明效应	130
二、乳剂特性曲线	130
(一) 乳剂特性曲线的绘制	130
(二) 特性曲线的应用	132
三、暗室处理	133
(一) 显影	134

(二) 显影的抑止	138
(三) 定影	138
(四) 水洗及干燥	139
四、谱线的测量	140
(一) 测微光度计的读数标尺	140
(二) 测光注意事项	141

第五章 发射光谱定量分析基础.....142~173

一、基本原理	142
二、基体干扰与内标原理	143
(一) 基体干扰影响	143
1. 元素的蒸发行为	144
2. 对谱线激发的影响	144
(二) 内标原理和内标元素的选择	145
1. 内标原理	145
2. 内标的选择	146
3. 用背景作内标	149
三、缓冲剂及载体	150
(一) 缓冲剂和载体的作用	150
1. 控制及稳定电弧温度	150
2. 改善弧烧状况及消除试样的喷溅	151
3. 控制元素的蒸发行为	151
4. 增加弧焰中的原子浓度, 降低元素的检出限	152
5. 控制光谱背景的发射	152
6. 稀释分析样品	152
(二) 缓冲剂及载体的选择	153
四、定量分析方法	153
(一) 三标准试样法	153
(二) 增量法	154
1. 直线外推法	154
2. 曲线逼近法	156
五、背景的来源、影响及扣除	156
(一) 背景的来源	156
(二) 背景对测定的影响	157
(三) 扣除背景的方法	158
(四) 氰带的消除	159
六、元素的干扰影响及分析数据的校正	160

(一) 干扰元素对分析通道的干扰情况	161
1. 谱线重叠干扰	161
2. 干扰元素产生的“背景”干扰	162
(二) 校正因数 K 值和分析数据的校正	163
1. 校正因数 K 值的测算	163
2. 分析数据的校正	164
七、标准试样的制备	167
(一) 粉末标准试样的制备	167
(二) 标准溶液的制备	168
八、发射光谱分析的误差及统计方法	168
(一) 光谱定量分析误差的来源	168

第六章 岩石矿物的光谱半定量分析.....174~186

一、概述	174
二、标准的配制	175
三、元素含量的判别——谱线黑度的估计方法	177
(一) 黑度比较法	177
(二) 谱线呈现法	178
(三) 匀称线组法(看谱镜法)	178
(四) 阶梯减光器法	179
(五) 标准黑度纸法	179
(六) 黑度测量法——光电译谱、计算机联机的近似定量方法	180
四、译谱	180
(一) 译谱的基本技术	180
(二) 鉴别谱线干扰的经验	181
五、摄谱	181
(一) 岩石、矿物的半定量全分析	182
(二) 化探样品的半定量分析	182
(三) 水样的半定量分析	182
(四) 单矿物的半定量分析	183
(五) 水平电极撒样法或吹样法半定量分析	183
六、元素的地球化学性质和蒸发、激发特性	184

第七章 地质样品的电弧光谱分析方法.....187~231

一、试样从电极孔穴中蒸发的方法	187
(一) 电极形状的选择	187
(二) 电极孔穴中元素的蒸发特性	188

(三) 电极孔穴中元素的蒸发顺序	189
(四) 电极孔穴中原子蒸气的扩散作用	190
(五) 蒸发速度与谱线强度	190
二、水平电弧撒样法和吹样法	191
(一) 水平电弧的一般性质	191
(二) 水平电弧撒样法的特点及应用	191
(三) 水平电弧吹样法的特点及应用	192
三、转盘法、纸条法和压饼法	193
(一) 转盘法	193
(二) 纸条法	193
(三) 压饼法	194
四、溶液法	194
(一) 将溶液直接引入电弧的方法	194
(二) 溶液转化为固体状态引入电弧的方法	195
(三) 溶液成分对谱线强度的影响	196
五、地质样品的电弧光谱分析法	196
(一) 中等挥发及难挥发元素的直接燃烧法	196
1. 硼、铜等 19 个元素的同时测定	196
2. 硼、铍等 17 个元素的同时测定	197
3. 铈、锆、铬、钒、钨、钽、钼、铌及钛的测定	199
4. 铍的测定	201
5. 钡和锶的测定	202
(二) 痕量易挥发元素的载体蒸馏法	202
1. 银、砷、铋、镉、铟、锗、铅、铈、锡、铊和锌的测定	203
2. 砷、金、铋、镉、镓、锗、铟、铅、铈、锡、铊和锌的测定	204
3. 银和锡的测定	206
4. 硼和锡的测定	206
5. 镓的测定	207
6. 铟和锗的测定	208
7. 锗的测定	209
(三) 痕量难挥发元素的电弧浓缩法	210
1. 铈、钽、锆、钨、钼和钨的测定	210
2. 稀土元素及钽、钼的测定	213
(四) 痕量多元素的加罩电极法	215
(五) 化学光谱法测定金、银和铋	220
1. 金的测定	220
2. 银和铋的测定	224

(六) 某些单矿物分析法	225
1. 铌钽矿物中铌、钽的测定	225
2. 锆和铪的测定	227
3. 锆铪比值的测定——匀称线对法	227
4. 稀土矿物中稀土元素及钍的测定	228

第八章 ICP 光谱分析方法..... 232~273

一、ICP光源的试样引入方法	232
(一) 气动雾化器	232
(二) 超声波雾化器	234
(三) 去溶装置	237
(四) 氢化物发生法	238
(五) 微量溶液进样法	238
(六) 粉末样品直接进样	240
(七) 固体样品间接进样	241
二、地质样品的ICP光谱分析方法	242
(一) 化探样品中多元素 ICP 多道光电直读光谱分析方法.....	242
1. ICP 多道光电直读光谱法测定钡等 37 个元素.....	242
2. 化探样品中钡等 28 个元素的 ICP 光电直读光谱法测定.....	243
3. PAN 沉淀富集—ICP 摄谱法测定镉等 31 个元素.....	246
4. 端视 ICP 摄谱法测定化探样品中钡等 20 个元素.....	249
5. 砷、锑、铋、镉、锡、锗的碘化铵挥发—ICP 光谱分析测定.....	252
6. 阳离子交换树脂分离富集—ICP 光谱分析测定铌和钽	253
7. 阴离子交换富集—ICP 光谱分析法测定铀和钍	254
(二) 硅酸盐等样品及单矿物分析	255
1. 硅酸盐样品中二氧化硅等 10 个项目的 ICP 光谱法测定.....	255
2. 石灰岩中三氧化二铝等 7 个项目的 ICP 光谱法测定.....	256
3. 天青石中氧化钡和氧化锶的测定	257
4. 黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等硫化矿单矿物 的 ICP 光谱分析.....	258
5. 方钍石和晶质铀矿的 ICP 光谱分析.....	261
(三) 水样中痕量多元素的 ICP 光谱法测定.....	262
(四) 稀土元素分量及钍的 ICP 光谱法测定.....	263
1. 超痕量稀土元素分量及钍的测定方法 (A)	263
2. 超痕量稀土元素的测定 (B)	267
3. 超痕量稀土元素的测定 (C)	269
4. ICP 多道直读光谱仪测定稀土元素	270

5. ICP 单道扫描光电直读光谱分析测定稀土元素	271
---------------------------------	-----

第九章 X-射线的物理基础 274~286

一、X-射线的基本性质	274
(一) 概况	274
(二) X-射线的性质	275
(三) 连续光谱与特征光谱	275
(四) Auger效应	278
(五) 荧光产额	279
(六) X-射线的吸收与散射	280
(七) X-射线的衍射	282
二、X-射线的产生	283
(一) X-射线的激发	283
(二) 质子激发X-射线光谱分析	283
三、X-射线荧光光谱的激发	284
(一) 一次、二次、三次荧光的含义	284
(二) 一次荧光强度的一般表达式	285
(三) 厚试样荧光强度的表达式	286
(四) 薄试样荧光强度的表达式	286

第十章 仪器装置 287~298

一、X-射线发生器	287
(一) X-射线发生器	287
(二) 高压发生器的技术要求	287
(三) 高压发生器的安全保护电路	288
二、X-射线管	288
(一) 结构特点和类型	288
(二) 侧窗型X-射线管	288
(三) 端窗型X-射线管	289
(四) 靶元素与分析元素的关系	289
(五) 使用X-射线管注意事项	290
三、分光计	290
(一) 准直器	290
(二) 分析晶体	291
(三) 探测器	294
(四) 测角器	296
(五) 分光计的其他装置	296

四、测量记录仪器	296
五、常用波长色散X-射线荧光光谱仪	297
(一) 单道自动光谱仪	297
(二) 多道自动光谱仪	297
第十一章 定量分析基础	299~316
一、基体效应	299
(一) 吸收效应	299
(二) 增强效应	300
(三) 物理效应	300
二、定量分析方法	301
(一) 外标法	301
(二) 内标法	301
(三) 散射线内标法	302
(四) 峰背比法	303
(五) 可变内标法	304
(六) 稀释法	305
(七) 增量法	306
(八) 薄样法	306
(九) 化学预富集法	307
三、基体效应的数学校正法	307
(一) 经验系数法	307
(二) 基本参数法	309
(三) 基本参数法与经验系数法相结合的方法	310
(四) 等效波长法	311
四、X-射线光谱分析的误差统计	313
(一) 累加计数的计数误差	313
(二) 强度计数误差	314
第十二章 XRFA 法在地质工作中的应用	317~370
一、硅酸盐分析和其他岩石分析	317
(一) 概述	317
(二) 仪器设备和试剂	317
(三) 制样方法	317
(四) 操作手续	320
(五) α 系数	325
1. 理论 α 系数的计算	325

2. 不同稀释比的 α 系数表	327
3. α 系数的转换公式	327
二、化探样品中多元素的分析	338
(一) 仪器设备	338
(二) 试样的制备	338
(三) 试样的分析	340
1. 仪器条件	340
2. 仪器漂移的校正	341
3. 背景校正	342
4. 谱线重叠的校正	345
5. 吸收-增强效应的校正	345
6. 检出限	349
7. 分析精密度	350
8. 准确度	350
9. 分析步骤	351
三、稀有和稀土元素的分析	352
(一) 稀土氧化物中15个稀土元素的测定	352
(二) 地质样品中15个痕量稀土元素的测定	355
(三) 高含量铈、钽、锆和铪的测定	358
(四) 硅酸盐中低含量铈、钽、铷、锶、镓、钍、钇、锆和铪等元素的 测定	360
四、单矿物分析	360
(一) 硅酸盐矿物分析	360
(二) 锆英石单矿物分析 (A)	362
(三) 锆英石单矿物分析 (B)	364
(四) 钨单矿物中主要组分的测定	365
(五) 铌铁矿和钽铁矿单矿物中Nb、Ta、Fe、Mn、Ti的测定	366
五、氟、氯、溴、碘的分析	367
(一) 磷矿中碘的测定	368
(二) 岩盐中氯和溴的测定	369
(三) 磷矿石中氟的测定	370
第十三章 化学预富集的XRFA	371~383
一、概述	371
二、仪器设备及制样装置	371
(一) 仪器设备	371
(二) 制样装置	371