

DIQIU HUAXUE YANGPIN FENXI

地球化学样品分析

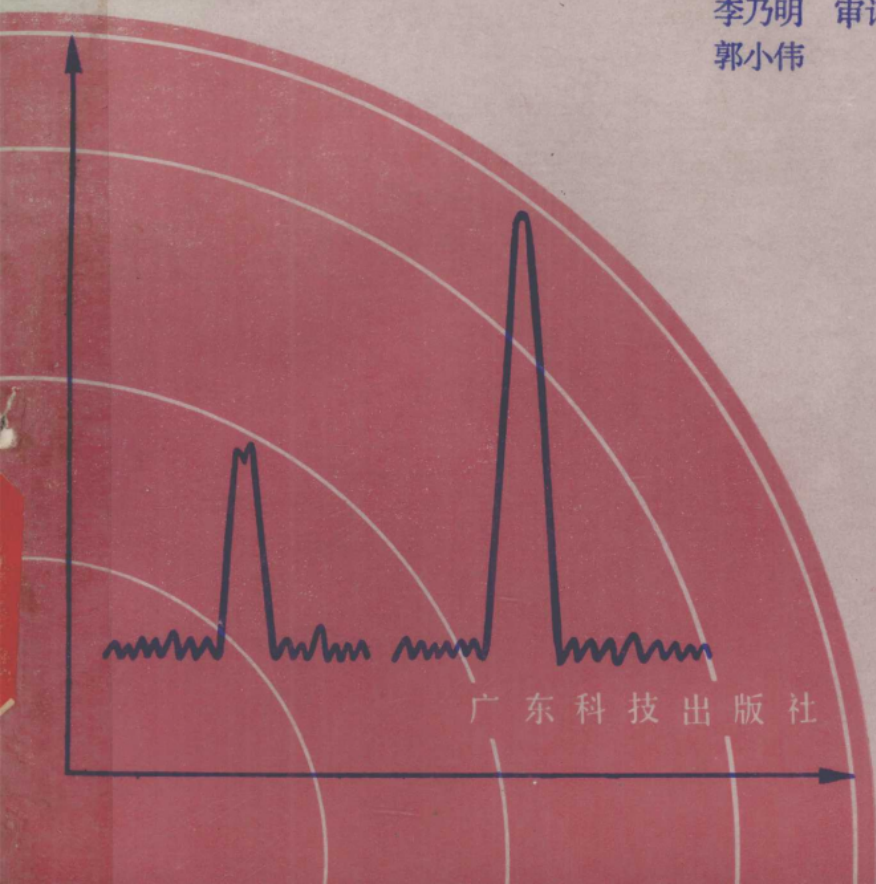
特

林明静 李淑兰 编

谢楠柱

李乃明 审订

郭小伟



广东科技出版社

统一书号 13182·123
定 价 2.20 元

地球化学样品分析

林明静 李淑兰 编

谢楠柱 李乃明 郭小伟 审订

广东科技出版社

内 容 简 介

本书是根据高等地质院校教学计划的要求和实际的需要而编写的教学用书。

全书共十章，内容包括定量分析概论、滴定分析、比色分析和分光光度分析、发射光谱分析、原子吸收分光光度分析、电位分析、极谱分析、色谱分析、现代仪器分析和化学物相分析等。

本书可供高等地质院校作教材用，也可供有关专业的师生和化验工作人员及地球化学、化探、地质、水文、土壤、环境保护等工作 人员作参考或自学用书。

序 言

根据高等地质院校地球化学及地球化学探矿专业开设《地球化学样品分析》课程的需要, 在我院各级领导的支持鼓励下, 我们以1979及1982年编写的讲义为基础, 进行了修改、补充, 编成《地球化学样品分析》这本书, 供高等地质院校作教学用书, 也可供有关专业工作者作参考或自学用书。

本书比较系统地介绍当前国内外地质、地球化学及地球化学探矿工作中所采用的各种分析测试方法, 简要阐述化学分析和各种仪器分析的基本原理、仪器设备的结构和应用范围及特点。编写的内容力求反映现代分析测试技术的最新进展, 力求深入浅出, 说理清楚, 联系生产实际, 便于自学。本书可供约120学时的教学使用(包括实验教学)。标*号的内容供教师选讲或学生自学。

本书全稿由冶金部地质研究所翁吉生副所长及徐纪宏、舒柏崇、苏惠娴、侯荷祥、庄丽亨、吴万侯等工程师作初审, 广州医学院物理学副教授谢楠柱、化学副教授李乃明及西北冶金地质研究所副所长、高级工程师郭小伟作全面审订。桂林冶金地质学院何惠乾工程师绘制了全书的插图, 广州医学院物理教研室黄大同、梅秉强、梁海南、张启芳等同志参加本书的抄稿、审图、编辑、校对等工作。我们对上述同志的支持帮助, 谨表示衷心的感谢。

由于编者水平所限, 本书的缺点在所难免, 希望读者提出宝贵意见, 以便改进。

编者

1984年4月于桂林冶金地质学院

目 录

绪 论

- 一、分析技术在地球化学及地球化学探矿中的作用和地位 1
- 二、地球化学样品的特点及对分析技术的要求 2
- 三、分析技术方法的分类 4

第一章 定量分析概论 8

§ 1-1 试样的分解 8

- 一、溶解分解法 9
- 二、熔融分解法 12
- 三、试剂的品级 16

§ 1-2 定量分析的误差 17

- 一、误差的分类及产生的原因 17
- 二、误差的表示方法 19
- 三、提高分析结果准确度的方法 22

§ 1-3 有效数字和计算规则 24

- 一、有效数字 25
- 二、有效数字的计算规则 26

§ 1-4 分析结果的质量要求与检查方法 28

- 一、分析结果的质量要求 28
- 二、分析结果的质量检查方法 29

第二章 滴定分析 30

§ 2-1 滴定分析概述	30
一、滴定分析的特点和主要方法	30
二、滴定分析对化学反应的要求和滴定方式	32
三、标准溶液和基准物质	34
四、滴定分析的计算	37
§ 2-2 酸碱滴定法	40
一、酸碱指示剂	40
二、酸碱滴定曲线和指示剂的选择	46
三、滴定误差	53
四、标准溶液的配制和标定	54
五、酸碱滴定法的应用实例	56
§ 2-3 络合滴定法	57
一、概述	57
二、乙二胺四乙酸的性质及其络合物	58
三、络合滴定曲线	63
四、金属指示剂	65
五、络合滴定的方式和结果计算	70
§ 2-4 氧化还原滴定法	73
一、氧化还原反应的方向和完全程度	74
二、氧化还原滴定曲线	79
三、氧化还原指示剂	82
四、氧化还原滴定结果的计算	87
五、一些重要的氧化还原滴定方法	89
§ 2-5 沉淀滴定法简介	93
第三章 比色分析和分光光度分析	96
§ 3-1 概述	96
一、比色分析和分光光度法的特点	96

二、物质的颜色和光的选择性吸收	97
§ 3-2 光吸收的基本定律	103
一、朗伯定律	104
二、比尔定律	105
三、朗伯—比尔定律	106
四、偏离朗伯—比尔定律的原因	109
§ 3-3 比色分析法	112
一、目视比色法	112
二、光电比色法	113
§ 3-4 分光光度分析法	118
一、分光光度分析法的基本原理和特点	118
二、分光光度计	120
三、分光光度定量分析的方法	126
§ 3-5 显色反应及其影响因素	135
一、显色反应和对显色剂的要求	135
二、显色反应的类型	136
三、影响显色反应的因素	138
§ 3-6 光度测量误差及测量条件的选择	144
一、仪器测量误差	144
二、测量条件的选择	148
三、提高比色和分光光度分析灵敏度和准确度的方法	149
第四章 发射光谱分析	152
§ 4-1 光谱分析的一般介绍	152
一、光谱的种类与光谱分析的内容	152
二、发射光谱分析的特点	154
三、发射光谱分析在地质、地球化学工作中的应用	156
§ 4-2 光谱谱线的产生	157

§ 4-3 发射光谱分析的主要仪器设备	161
一、光源	161
二、光谱仪	171
三、感光材料及其处理	182
四、谱线观测设备	189
§ 4-4 光谱定性和半定量分析	191
一、光谱定性分析	191
二、光谱半定量分析	195
§ 4-5 光谱定量分析	200
一、光谱定量分析的基本原理	200
二、内标法和分析线对	201
三、光谱定量分析的方法	204
四、光谱定量分析对标准样品的要求	205
§ 4-6 光谱定量分析的检出限、灵敏度和准确度	207
一、光谱定量分析的检出限	207
二、光谱定量分析的灵敏度	208
三、光谱定量分析的准确度	209
§ 4-7 火焰光度分析	212
一、基本原理	213
二、火焰光度计	213
三、火焰光度分析的定量方法	215
四、火焰光度分析的误差来源和减小误差的方法	216

第五章 原子吸收分光光度分析 218

§ 5-1 基本原理	218
一、光的发射与吸收	218
二、火焰中基态原子与激发态原子的分配	221
三、原子吸收测量方法	222

§ 5-2 仪器装置	227
一、光源	230
二、原子化系统	234
三、分光系统	249
四、检测系统	252
§ 5-3 定量分析方法	254
一、标准曲线法	255
二、标准加入法	256
§ 5-4 干扰及其消除方法	258
一、光谱干扰	258
二、物理干扰	262
三、化学干扰	263
§ 5-5 原子吸收分光光度分析的特点和方法的选定	265
一、原子吸收分光光度分析的特点	265
二、灵敏度、检测限和测定下限	266
三、原子吸收分光光度分析方法的选定	272
第六章 电位分析	273
§ 6-1 电位分析的基本原理	273
一、指示电极	274
二、参比电极	276
§ 6-2 pH值的电位测定法	279
一、pH值电位测定法的基本原理	279
二、玻璃电极	280
三、pH值的电位测定方法	284
四、pH标准缓冲溶液	285
五、酸度计	287

§ 6-3 离子选择性电极分析法	289
一、离子选择性电极的测量原理	289
二、离子选择性电极的性能	291
三、离子选择性电极的类型	293
四、离子选择性电极分析的方法	295
五、离子选择性电极法的特点及其应用	299
§ 6-4 电位滴定	299
一、电位滴定的基本原理	299
二、电位滴定的应用	303
第七章 极谱分析	304
§ 7-1 极谱分析概述	304
一、极谱分析的概念	304
二、极谱分析的特点	306
§ 7-2 极谱分析的基本原理	307
一、几个有关的电化学基本概念	307
二、半波电位及极谱定性分析原理	308
三、扩散电流及极谱定量分析原理	309
四、干扰电流及其消除方法	311
§ 7-3 极谱定量分析的方法	315
一、底液的选择	315
二、波高的测量	315
三、极谱定量分析的方法	316
§ 7-4 示波极谱法及其它极谱分析技术	318
一、示波极谱法	318
二、固定电极溶出法	321
三、催化极谱法	323

第八章 色谱分析 326

§ 8-1 色谱分析的分类 326

§ 8-2 气相色谱分析法 328

一、气相色谱分析的一般流程 328

二、气相色谱分析的基本原理 329

三、气相色谱流出曲线有关的术语 336

四、分离操作条件的选择 338

五、气相色谱定性分析方法 340

六、气相色谱定量分析方法 341

七、气相色谱分析的应用 346

§ 8-3 高效液相色谱分析法简介 348

一、高效液相色谱分析法的特点 348

二、高效液相色谱分析的基本原理 348

三、高效液相色谱仪与工作流程 349

四、定量分析方法 351

第九章 现代仪器分析 354

§ 9-1 荧光光度分析 354

一、荧光光度分析的基本原理 354

二、测量荧光强度的仪器 358

三、荧光定量分析方法 360

四、影响荧光强度的因素 361

五、无机化合物的荧光分析 363

§ 9-2 原子荧光光度法 364

一、原子荧光光度法的基本原理 365

二、原子荧光光度法的仪器装置 367

三、原子荧光光度的定量分析及其应用	369
§ 9-3 X射线荧光分析	370
一、X射线荧光分析的基本原理	370
二、X射线荧光光谱仪简介	376
三、X射线荧光定量分析方法	380
四、X射线荧光分析的优缺点	382
§ 9-4 电子探针X射线微区分析	383
一、电子探针X射线微区分析的特点及其应用	384
二、电子探针分析的仪器结构	385
三、电子探针X射线定性和定量分析	389
§ 9-5 离子探针微区分析	391
一、离子探针微区分析的特点	391
二、离子探针分析的基本原理	392
三、离子探针分析的仪器	393
四、样品的制备与分析	395
§ 9-6 质谱分析	395
一、质谱分析的基本原理	395
二、质谱的定性和定量分析	398
三、质谱分析的特点	400
四、质谱分析在同位素地质学中的应用	400
§ 9-7 活化分析	403
一、活化分析的特点	403
二、活化分析的基本原理	404
三、活化分析的工作步骤	406
四、活化分析的应用	407
第十章 化学物相分析	409
§ 10-1 化学物相分析的内容及其作用	409

一、化学物相分析的内容	409
二、化学物相分析的作用	410
§ 10-2 选择溶剂的理论基础	411
一、溶剂和选择性溶剂的概念	411
二、决定矿物溶解性的内在因素	412
三、影响矿物溶解速度的外在因素	414
四、各类矿物化学性质及其溶解性简述	415
五、矿物溶解过程中的化学反应	417
附 录	421
表一、地球化学样品分析中常用的含量单位	421
表二、化探分析主要元素在岩石、土壤、水中平均最低含量与 化探分析主要方法目前达到的灵敏度	422(下)
表三、成矿区(带)地球化学普查中某些元素允许误差范围	423
表四、光谱半定量分析元素灵敏度比较表	425
表五、发射光谱法的检出限量	434
表六、原子吸收分光光度法测定元素的波长、特征浓度 与检测 限量	436
表七、石墨炉分析的检出限量	439
表八、氢化物原子化法与火焰原子化法特征浓度比较	440
表九、氢化法的检出限量	440
表十、原子荧光氢化法检出限量和测定限量	441
表十一、感耦等离子发射光谱分析的检出限量与其它原子光 谱分析法检出限量比较	442
主要参考书目	448

绪 论

一、分析技术在地球化学及地球化学探矿中的作用和地位

分析技术是研究物质的化学组成和成分的分析方法及有关理论的一门科学。在只要涉及化学现象的各科学领域中,分析技术都谓之现代社会生产和科学研究的“眼睛”。随着生产和科学研究的不断发展,一方面向分析技术提出了分析痕量组分的要求,另一方面也日益丰富和发展了分析技术的内容。

地球化学样品分析是根据地球化学及地球化学探矿工作的需要而发展起来的一门应用学科。它是地球化学及地球化学探矿工作者取得地球化学样品物质组成、成分或存在形式等数据资料的必要手段。没有现代分析技术,地球化学及地球化学探矿工作的发展将是不可能的。

大家知道,地球化学是研究地球的化学成分和化学元素的分布、分配、组合和迁移规律的科学。地球化学探矿是在地球化学理论指导下,使用现代分析技术测定系统采集的样品(岩石、矿物、矿石、土壤、淤泥、水、生物体、气体等)中特征元素的含量、组合及其存在形式,通过发现与评价地球化学异常而达到找矿目的的找矿方法。它需要用灵敏、精确、简便、快速的分析方法,揭示各种微量、超微量元素在成矿作用中的地球化学行为,扩大找矿信息“视野”,确定有效的地球化学找矿指

标, 才能提高找矿的地质效果。因此, 作为地球化学及地球化学探矿的整体而言, 地球化学样品分析是其中的一个重要组成部分。

本书的内容主要包括地球化学样品分析工作中所采用的分析技术方法, 介绍各种分析方法的基本原理与特点, 仪器结构和操作方法, 应用条件及范围, 以便合理地运用这些分析方法。

二、地球化学样品的特点及对分析技术的要求

1. 地球化学样品的特点

(1) 样品数量大: 由于地球化学及地球化学探矿工作, 需要系统地采集大批的样品, 经过分析测定取得分析数据, 才能了解测区范围内特征元素的空间分布规律, 地球化学异常模式。因此, 一个化探队(或地质队、物探队)的分析站每年要担负几万至十几万件样品的分析工作任务。

(2) 分析项目多: 由于地球化学样品成分复杂, 要了解地球化学异常与成矿作用、矿体的时间、空间的关系, 需要测定样品中成矿的特征元素、伴生元素、矿化剂元素等的含量或存在形式, 部分样品还要测定同位素含量及其比例, 有时还要进行微区分析等项目。因此, 往往一件样品要测定几种至二十多种元素或项目。

(3) 元素含量低, 变化范围大: 作为地球化学探矿的指示元素, 绝大多数是微量、超微量元素, 含量都很低微(百万分之几, 或千万分之几), 而且含量变化范围大, 相差有几个数量级。同一种元素在不同样品中, 富集时含量达到百分之几十, 分散时含量低至十亿分之几($n \times 10^{-7}\%$)。同一件样品中的各

种元素含量高低也十分悬殊。

(4) 样品性质多样复杂：地球化学及地球化学探矿工作所采集的样品是天然物质。如岩石、矿石、单矿物、矿物包裹体、岩石风化面薄膜、土壤、冲积物、淤积物、大气漂尘、大气、土壤中气、地下水、地表水、生物体等。它们不但具有不同的物理性质，而且化学性质有显著的差别，化学组成十分复杂。同一种元素在不同性质的样品中，有着不同的存在形式，含量差别也很大。

根据上述特点，地球化学及地球化学探矿工作对分析技术必须有特殊的要求，才能解决特定的分析项目及完成其任务。

2. 地球化学及地球化学探矿对分析技术的要求

(1) 灵敏度要高：所谓灵敏度，就是指分析测定的灵敏性大小，以数值形式来表示，这些数值称为灵敏度。具体内容有检出限量和最低浓度。

一般地说，检出限量是指在一定条件下，利用某反应所能检出某离子的最小重量，常用微克(μg)、毫微克(ng)来表示。最低浓度是指在一定条件下，被测定离子能得到肯定结果的最低浓度。常用ppm或ppb表示。检出限量越小、浓度越低，反应灵敏度越高。

化探工作要求分析灵敏度高，一般都要达到各元素的克拉克值(元素在地壳中的相对平均含量)，甚至有更高的要求。这是因为化探工作是通过发现微量元素的地球化学异常而追索矿体的，为了有效地发现地球化学异常，分析方法的灵敏度一定要达到该元素的背景含量。否则就不能发现异常或导致异常规模的缩小，直接影响找矿的地质效果。因此，有针对性地提高分析方法的灵敏度，是地球化学样品分析工作的一项重要任务。