

以  $P_1=150$  在表 1 查出  $Z_1=0.456$ , 而在表 2 查到  $Z_2=0.0174$

$$Q'=Q \times Z_1=0.082 \times 0.456=0.0374$$

$$\bar{Q}=Q' \times Z_2=0.0374 \times 0.0174=0.00065$$

$$K_3=\frac{0.00065}{4.30} \times 1000=0.15 \text{ 毫达西}$$

将查表和气渗透系数的计算结果以表格的形式记录下来得如下形式:

$P_1$ —样品压力计划度	90	120	150
$P_2$ —毫米水柱	23	31	43
Q—流量, 厘米 <sup>3</sup> /秒	0.043	0.058	0.082
$Q'=Q \times Z_1$	$0.043 \times 0.058$	$0.058 \times 0.512$	$0.082 \times 0.456$
$\bar{Q}=Q' \times Z_2$	$0.025 \times 0.0289$	$0.0297 \times 0.0217$	$0.0374 \times 0.0174$
$K=\frac{Q}{F} \times 1000$	0.17	0.15	0.15

用记录的方法计算渗透系数较本来计算是经济的, 根据表格的方法, 在一天内能够分析计算三十多个。

### 参考文献(略)

(地球化学文集 №.7. 1961 許河源譯)

## 岩石、矿物和有关物质的光谱分析

O. I. 久安修 J. H. 修尔

### 引言

有时, 在对有些矿物作化学全分析时, 不易获得足够的试样。常常需要采用一个可靠而又正确的方法来分折大量的试样。在下面的报导中介绍了一些由前辈作者在前一时期所采用过的技术资料。对于少量样品而言, 这些分析方法已被修改, 因此产生了要求从变化较大的地质材料中, 了解其高含量元素和低含量元素的分析方法的精确度。对于直流电弧, 采用了由凯咽泊<sup>[1]</sup>设计并经过改进的史塔瓦达型吹风机<sup>[1]</sup>, 使分析成果有了很大的进展。二氧化碳被用来代替空气方面而熔化技术采用了汉斯勒和巴兰<sup>[2]</sup>所描述的相似的分法。二氧化碳—史塔瓦达电弧的优越性可参阅文选<sup>[1]</sup>而很少采用文选<sup>[3]</sup>中所描述过的类似的方法。这是事实, 就是在使用二氧化碳时, 某些元素的灵敏度是不高的, 而当采用适量的氯和氧的混合物或氩气时<sup>[6-8]</sup>, 某些元素的灵敏度可以提高很多。尽管这样, 现用的二氧化碳的方法已被发展于 0.01 到 100% 这一浓度范围。

### 实验

#### 试样制备:

在岩石分析中, 不必过分考虑合理采样的重要性。收到试样即压碎之并在玛瑙研钵中研磨至 200 孔

大小, 随后反复混和, 对于光谱化学分析而言, 应该采取的粉末至少为 50 毫克, 因为少量的副矿物例如锆石、钛铁矿、铬铁矿和金红石在它们的硬度和高比重的作用下, 很容易被孤立少量的试样中, 这对相应元素会给出不稳定的和错误的结果。当对合成试剂或矿物进行工作时, 由于它们通常是均匀的, 故常可取用很少量的试样(采样问题也可避免), 这时, 完成一个光谱化学全分析, 取样 3 或 4 毫克是可能的。

假使试样中含有硫化物或自然元素, 例如黄铜矿或铜, 就应该先以 500℃。焙烧(为使试样完全熔化, 这是必要的)。不采取这个预防方法, 自然元素和硫化物将以单个的微粒状保留于熔化了的产品中, 分析结果的再现性, 将会非常不好。分析的测定值可以依靠研究重量的变化和计算正确值来校正。可以改用一氧化剂来焙烧试样, 例如将硝酸钾加到熔熔混合物中, 这也将使硫化物和自然元素氧化。

#### 步骤:

试样与内标混合物和无水硼酸锂或硼砂以 1:1:5 的比率混和后熔化。内标混合物由具有 7% 四氧化三钴的偏硼酸锂组成, 但是这一四氧化三钴的量值并不是临界值, 选择 7% 是因为当二氧化硅约为 60% 时(这一个百分数在硅酸盐岩石和矿物中通常可以发现), Co 2532.175 和 Si 2532.38 两线具有相等强度之故。

熔化是在一些石墨坩堝中完成的，这些石墨坩堝是利用2"×12"的高純石墨棒制成的，切取一部分約2吋长的碳棒，并在这碳棒的扁平表面上鉗上6个或者7个小洞（直径为 $\frac{3}{16}$ 吋，深度为 $\frac{1}{8}$ 吋）。将試样——内际——硼酸盐的混合物放入小洞中，并利用电炉以850℃熔化15分钟。遮盖坩堝用的一些石墨盖子也是从2"×12"的石墨棒上切取而来的。对于与其它試样有显著不同的試样可以鉗取一个或較少数量的直径为 $\frac{3}{16}$ 吋的小洞。冷却以后，用镊子取出凝珠，压碎、研磨并与高純度石墨以1:2的比率混和。将混和所得的混合物挤塞到深度为 $\frac{1}{8}$ 吋的小孔中去（由46号鉗子对直径为 $\frac{1}{16}$ 吋的电极鉗取而得）。将装有試样的电极作为阳极，并用史塔瓦达型电弧作全燃烧。测定要做上两次或者叁次。当燃弧时电极被連續調節，因为电极对于吹风机装置要始終保持一个相似的关系，吹风机应和电极的調節无关。图一（略）显示了吹风机被装在电弧室的壁上，于是允許自由地調節电极。分析条件可見表I。

仪器和摄谱条件 表 I

电极：装样用	用46号鉗子鉗取直径为 $\frac{1}{16}$ 吋的高純度石墨棒 $\frac{1}{2}$ 吋深。
上电极	直径 $\frac{3}{16}$ 吋，用鉛筆刀車削高純度石墨棒成錐削状。
分析間隙，毫米	4。
激发源	国家光譜实验室110—91型光源，直流电弧。
电流强度，安培	12。
摄谱仪	Jarrel-Ach 21米光柵摄谱仪，1500綫/吋，第一級。
波长范围，埃	2500—3500。
狭縫寬度，微米	20。
扇板	4阶，阶梯对数系数为0.4，每一阶高1.2毫米。
摄谱用乳剂面	依斯曼柯达SA No.1型。
显影剂	柯达D-19，20℃4分。
相板校正	两阶梯方法。鉗綫在試样光譜中。
气氛	二氧化碳
流速(升/分)	4。

熔珠在研钵中压碎，并用坚韧的碳鋼（含錳、鉻、釩甚少），搗碎之。采用碳鋼是为了减少染污，然而当分析低含量鉄时（鉄少于1%），最好不用任何含鉄研钵而用多鋁紅柱石研钵或金剛石研钵。用大小合适的玻璃漏斗或是塑料漏斗使試料容納于电极小孔中，并用白金棒填塞在电极小孔中的試料。通过一个小的实践可知每一电极的可載量是較一致的，差別不超过1毫克或2毫克，而每一电极可装的总量为60毫克。

偏硼酸鋰和硼砂已被用作熔剂（它俩制成的玻璃不会吸水）。鈉可以用偏硼酸鋰熔化后进行測定（Na 3303/Co 3334，大于0.5%）。但是采用硼砂熔化和燃烧試样效果較好，因为它对于鉀和鈉是同样适用的。用火焰光度法来分析硷金属是較为方便的。硷金属用硼砂熔化。分析时提供足够的試样是有效的。电流强度为12安培。对于用偏硼酸鋰熔化的試样燃烧時間約为1分45秒，而对于用硼砂熔化的試样，燃烧時間約为2分10秒。現行的步驟以及所有下述的数据。都是以硼砂为依据的。

#### 摄谱用标准試样：

随时都可能，将已經化学分析过的試样用来作为标准試样。最好的标准試样是矿物或者玻璃，因为它们通常是均匀的而不是分布不定的。假使标准試样还不够，可以进一步小心地将标准試样用純的二氧化硅或水晶、三氧化二鉄、三氧化二鋁等等以1:1的比例，逐步稀释标准。要获得低含量元素（例如鉻、釩或鋁）的标准常是困难的。例如用化学方法分析鉻时，成果常会偏低，这是因为在分析步驟中没有把少量的鉻完全溶解之故。鋁是用不同的方法測定的，有时会产生較大的相对偏差（特别是当鋁的浓度低于5%时）。依靠对标准試样的稀释，可以作出上述各元素的許多很好的工作曲綫。

在白金皿中熔化并制备适量的内标元素混合物，压碎混合物，使它通过200号篩子几次。因为鉗的百分含量，在前面没有作过精确的重复測定，因此必須，制备足够的至少能做1000次測定的内标元素的混合物，因此工作曲綫也可不需經常制作了。

#### 光譜設備：

实际上使用十分不同的設備可以获得同样的分析結果。只要摄谱仪具有足够的分辨率和分析綫始終清晰可見，光源可以穩定在12安培，显象密度計是可靠的，并按照上面所述的方法行事，将会得到相差不多的分析結果。

#### 分析綫：

表II列出了所选用的分析綫，这些譜綫是有把握呈現的。在可能的情况下，当Mg2782或Mg2779受干时，可以使用Mg3336。有一些綫是很少用的，例如Yb3289和Be3130。但是对某些矿物經常选用这些綫，往往是令人滿意的。这些綫頗为灵敏，使用它們可以觉察0.005%或者更小的量。因为在这个工作条件下Fe2599比Fe3020更为灵敏，故在分析低含量鉄时，取用Fe2599来代替Fe3020。測定低含量的銀和鋇（0.005%和較大一些的），可以将光譜域扩大到Ba4554.042和Sr4607.331，而用Co4110.54作为

标线。对应这个光谱域，可以选用依斯曼 III-F 或 IV-F 型光谱相板。通常，这些元素是同微量元素一起测定的。如果所使用的摄谱仪不可能在 2532 处分辨钴和硅，则就需减少四氧化三钴在内标混合物中的含量，并采用不同的线对，例如

$$\frac{\text{Si } 2532}{\text{Co } 2587} \quad \text{或} \quad \frac{\text{Si } 2532}{\text{Co } 2544.3}$$

分析线与内标线线对 表 II

内 标 线 (A)	分 析 线 (A)	适用的分析范围 %	浓度指示 %	
Co I 2532.175	Si I 2532.380	5—100	62.00	
Co II 2587.221	Mn II 2576.104 <sup>b</sup>	0.01—0.5	0.07	
	Mn 2672.586	1.5—0.5	15.00	
	Fe II 2592.290	10—50	14.00	
	Fe II 2599.396	0.01—2.0	1.32	
	Zr II 2571.391	0.08—4.0	1.40	
	Cr II 2843.262	0.01—2.0	0.65	
Co I 2648.635	Al I 2652.490	1.5—75	14.00	
	Mg I 2782.974	0.05—5.0	3.80	
	Mg 2779.834	0.3—10	1.00	
Co 2989.588	Mn 2949.205	0.1—4	0.25	
Co 3086.777	V 3102.072	0.01—1.0	0.25	
	Ti 3106.299	0.4—10	3.70	
	Ti 3088.025	0.02—0.8	0.31	
	Al 3082.115	0.03—4	0.60	
	Fe 3067.244 <sup>b</sup>	1.5—25	6060	
	Ni 3050.812	0.01—4	0.48	
	Ca 3179.330	0.1—4	0.75	
	Ca 3180.516 <sup>b</sup>	2.0—45	7.00	
	Ca 3006.856	10—100	65.00	
	Be 3131.072	0.005—0.2	0.03	
	Co I, II 3388.173	Sr II 3464.456	0.05—2.0	1.00
		Yb 3289.370	0.005—0.2	—
	Co I 3334.137	Zr II 3391.975	0.01—0.4	0.18
		Cu I 3273.960	0.005—0.2	0.07
Mg 3336.680 <sup>b</sup>		3—50	24.00	
	Y II 3327.875	0.005—0.2	—	

a. 此适用范围的数值对氧化物有效（氧化铁除外）。

b. 该元素的最佳分析线（对应表 II 上所给出的适用范围是最佳的一译者）。

c. 用对数图表时，分析曲线的斜率为 45°

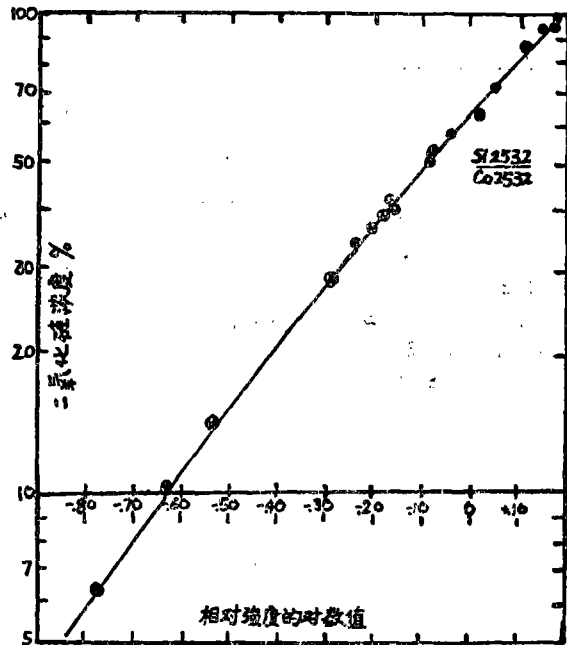


图 2 二氧化硅的工作曲线

图 2 显示了一个被化学方法测定过的各种主要类型的岩石和矿物试样中的二氧化硅的工作曲线。含量为 6.3、33、61.6 和 94% 的各点都和 NBS69 铝土矿、黑云母、花岗片麻岩和 NBS 氧化硅砖对应。钆和镍的定标曲线是依靠已知数量的五氧化二钆和氧化镍同不含镍的矿物混合，并用水晶以 1:1 的比例连续稀释而得。在 0.01—1% 这一浓度范围内，工作曲线具有 45° 斜度。在对所有的工作曲线作背景校正后，找到了一根和其它曲线相似的曲线，这一曲线已被应用于所有的硅酸盐和碳酸盐、氧化物等化合物上。

锰、钛、钒、铬和锆的化学测定值和光谱测定值的比较

表 III

试 样	MnO		TiO <sub>2</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ZrO <sub>2</sub>	
	化学	光谱	化学	光谱	化学	光谱	化学	光谱	化学	光谱
W1., U.S.G.S.	0.18	0.20 0.18 0.18 0.165 0.17	1.08	1.00 1.10 1.15 1.08 1.05	0.043	0.040 0.042 0.042 0.041 0.037	0.018	0.020 0.022 0.022 0.021 0.020		
铝的耐火材料 塑性粘土 NBS 98	0.005	<0.01	2.30	1.90 1.45	0.02	0.03 0.022			0.07	0.07
铈铁金	0.28	0.31	0.58	0.54	0.23	0.26	44.53		0.04	0.037
纯橄岩	0.13	0.15	0.12	0.093			0.46	0.37		

硅、铝、铁、钙和镁的化学测定值和光谱测定值的比较

表IV

試 样	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		FeO		CaO		MgO	
	化学	光谱	化学	光谱	化学	光谱	化学	光谱	化学	光谱
G-1, U.S.G.S.	72.65	71.0	14.23	14.0	1.37	1.35	1.36	1.50	0.39	0.39
		73.0		15.0		1.40		1.35		0.40
		74.0		14.5		1.42		1.32		0.38
W-1, U.S.G.S.	52.64	52.0	15.00	15.0	7.77	7.90	10.94	11.00	0.61	6.60
		51.0		15.0		8.00		10.50		6.50
		51.0		15.0		7.80		10.50		6.50
		50.0		14.5		7.90		11.00		6.50
		53.0		16.0		7.90		10.20		6.70
		53.0		15.0		7.70		11.00		6.70
石灰岩	14.11	13.5	4.16	4.2	1.15	1.15	41.32	42.50	2.19	2.30
NBS 1a		14.0		4.0		1.10		40.00		2.10
铝的耐火材料 NBS 76	54.70	55.0	37.70	39.0	1.68	1.50	0.27	0.21	0.58	0.54
塑性粘土 NBS 98	59.10	59.0	25.50	25.5	1.44	1.50	0.21	0.21	0.72	0.69
磷酸盐 NBS 56 b	10.10	10.2		3.5		2.10	44.06	43.00		0.31
铬铁矿	2.39		17.12	17.5	18.60	18.30	0.07		10.00	10.60
纯橄岩	43.90	42.0	4.04	3.7	6.06	6.00	2.84	2.80	38.48	40.00

### 結果和討論

表III和表IV是两个不同試样的光谱和化学测定值的比較表,它俩给出了可能获得的正确度的某些概念。由对W-1进行多次分析所得的测定值,可以指出本方法的再现性。統計研究工作也指出了对大多数元素作一次测定所得的量值的变动系数的范围为2—4%。鉄和硅通常最好而鎂和鈦最差。由一研究得出鉄、二氧化硅、鎂和鈦的变动系数各自为1.5、2.4、3.5和6.7%。在表II中列出了最可靠的分析綫对。在

表III和表IV中列出了三次测定的平均值。

这个方法的优点是,它几乎可以分析任何类型的岩石、矿物或合成材料。用硼酸盐熔矿既可稀釋試样又可消除基物效应。采用了同一工作曲綫分析了金紅石、鈦鉄矿、鎂鉄矿和各种玻璃,得到的精确度和准确度是相同的。对石灰岩、磷酸岩或铝耐火材料的分析結果也都是同样地好。

参考文献(略)

(应用光谱学 6卷3期, p101—104, 1962.

金有光譯)