

黄铁矿中微量元素的光谱测定

吴景铎 陈燕敏* 王宗花*

(中国地质科学院岩矿测试技术研究所)

本文对黄铁矿、磁黄铁矿单矿物做了研究,充分利用这两种硫化矿本身的特性,在盖帽电极中加入大量的 $K_2S_2O_7$,促使被测元素充分起硫化反应,使十多个与其伴生的易挥发元素能均一地提前蒸发,与主体元素分离,降低背景和避免干扰,用80毫克样品,一米光栅摄谱仪,DC电弧,就能同时

测定Ga、In、Ge、Tl、As、Sb、Bi、Cd、Pb、Sn、Mo、Ag等十二个元素,测定下限Ga、In、Ge、Tl、Bi、Mo、Ag为1 ppm; Sb, Cd 3 ppm; As 10 ppm; Pb, Sn* < 10 ppm, 单次摄谱20次, RSD除

* 陈燕敏、王宗花为武汉地院80届毕业生

Mo外, 都在9—19之间, 效率比化学法提高几倍。

实验部分

一、缓冲剂的选择

黄铁矿磁黄铁矿的主要组份是Fe, S, 其测定的杂质元素多以硫化物状态存在, 比较容易蒸发。因此, 缓冲剂的选择主要是如何抑制Fe元素的蒸发, 降低测定限和均一各元素的蒸发行为, 达到一次曝光同时测定, 为此做了如下试验。

参照文献[1]先以C:K₂S₂O₇:Kx (F, Cl, Br, I) = 50:40:10做试验, 选用该缓冲剂的目的是以大量碱金属抑制Fe的蒸发, 而以卤化物促其杂质元素蒸发, 不致于拖后, 其结果是KI这组缓冲剂较好, 能抑制Fe大量蒸发, 但Ga蒸发拖后, 对Cd, Sb的测定限没有降低; 采用C:K₂S₂O₇ (K₂SO₄)体系, 其中以C:K₂S₂O₇ = 1:1配量较好, 弧温~5000°K, 谱线强度高, 所测杂质元素能在70秒大部分蒸发, 特别是对Ga的蒸发, 用K₂S₂O₇比K₂SO₄好, 显著地改善了Ga测定的再现性, 这可能是由于K₂S₂O₇的活性较大之故。但Cd, Sb的测定限仍然不够, 后来在电极装样前、后滴加几滴碘酒, 使Cd, Sb的测定下限降低到3ppm, 碘酒的作用可能在于: 一是减少蒸气向外壁扩散; 二是碘能提高这两个元素的谱线强度⁽²⁾。

二、内标的考虑

在黄铁矿单矿物中, Fe是主体元素, 但用作内标补偿性不好, 再现性差, 用背景作内标, 补偿性比Fe线内标稍好, 但直流电弧辐射的连续光谱多, 不易找到测量背景的位置, 容易出现随机误差。发现采用绝对黑度作图, 测定结果与再现性比前两者好。为了检验用绝对黑度可能造成的误差, 采用准确称量装入每支电极与按一定规格要求不称样装入电极(都留空2—2.5毫米), 所取得的RSD接近。因此, 本文采取称样80毫克, 缓冲剂280毫克, 混匀后近似地分成两份全部装入两支电极(约180毫克), 取其两份的黑度平均值计算含量。装样电极留空量与谱线黑度的关系是装样后的电极留空量应保持在2—2.5毫米, 装样量170—180毫克, 能取得最大的谱线强度。

三、标准样品的制备

黄铁矿的组成为FeS₂, 磁黄铁矿为Fe₇S₈—Fe₁⁶S₁₇, 都是硫、铁的化合物。因此, 采用两种基体制备标准, 一是用化学试剂FeS, 二是用较纯的天然黄铁矿, 所含的被测元素以增量法求出, 在选用

的工作条件下, 工作曲线基本重合, 表明组份结构的影响很小。又以几个含量较大的元素如Pb, Sn, Zn以硫化物形态加入, 其蒸发行为与测出的结果与氧化物形态相一致, 说明被测元素的化合物形态影响也很小。最后选用化学试剂FeS作为基体, 被测元素以氧化物形态加入制备标体, 其系列为:

As, Pb, Sn, Zn
Ga, Ge, In, Tl, Sb, Bi, Cd, Mo, Ag

1.0, 0.3, 0.1, 0.03, 0.01, 0.003, 0.001%
0.1, 0.03, 0.01, 0.003, 0.001, 0.0003, 0.0001%

由于样品中As含量较大, 可单独制备一个3.0%的标准。

四、工作条件

仪器: WPG-100光栅摄谱仪, 三透镜照明系统, 中间遮光栏3.2毫米, 狭缝11微米, 光栅刻线1200条/毫米, 中心波长3050 Å, 二级光谱。

激发光源: 直流电弧, 200伏, 11安, 装样电极为阳极, 曝光70秒。

电极: 直径6毫米石墨电极, 下电极孔径4.5毫米, 深11毫米, 小帽长5毫米, 小孔直径1.5毫米; 上电极为圆柱形, 直径3毫米, 长12毫米;

暗室处理: 天津II型紫外板, A, B显影液, 显影3分钟, 用指定配方定影液;

测光: Zeiss-II型黑度仪, 狭缝150微米, 以P—logC作图。

分析线及测定范围

Tl I 2767.9 Å	1—300ppm
As I 2780.2 Å	10—1000ppm
As I 2860.5 Å	100—3000ppm
Sb I 2877.9 Å	10—1000ppm
Pb I 2833.1 Å	10—300ppm
Pb I 2873.3 Å	30—3000ppm
Sn I 2840.0 Å	10—300ppm
Sn I 2850.6 Å	100—1000ppm
Bi I 2898.0 Å	10—1000ppm
Bi I 3067.7 Å	1—100ppm
Ge I 3039.1 Å	1—300ppm
Ga I 2943.6 Å	1—300ppm
In I 3256.1 Å	1—300ppm
Mo I 3170.3 Å	1—300ppm
Cd I 3261.1 Å	3—1000ppm
Ag I 3280.7 Å	1—300ppm

样品处理: 缓冲剂为C:K₂S₂O₇ = 1:1 取样品80毫克

* Pb, Sn检出限较低, 但基体中含量高, 故测定限定为10ppm

分 析 结 果 (ppm)

Analytical results (ppm)

样品	方 法	Pb	Sb	Bi	Ga	Mo	In	Ag	Sn	As	Cd	Tl	Ge	
黄 铁 矿	本 法	202	152	82	4.0	13.3	3.2	49	24	1325	1.7	<1	<1	
	I C P	酸	203	142	104	<6	9.8	4.12	54		1342	2.5	1.9	2.5
		碱	221	144	104	<6	10.4	4.12	60	27.7	1342	2.5	1.9	
	火花源质谱			116	4.0	27.1	3.9	59.3	25		4.2	0.68	2.3	
	化 学	220							67		1700			
磁 黄 铁 矿	本 法	296	63	19	<1	<1	<1	4.1	457	240	<3	<1	<1	
	I C P	酸	221	85	20	<6	<6		3.3		287			
		碱	239	89	22	<6	<6		3.2	527	316			
	化 学	300	90					5	570	245				

与缓冲剂 280 毫克混合，分成两份全部装入两支电极并用锥形棒压紧，装样之前先在电极内滴入 3 滴碘酒，装样后再滴加两滴，凉干，盖上小帽。

15.0%，Sb 15.9%，Pb 13.2%，Sn 18.4%，B 17.0%，Ga 15.2%，In 16.6%，Mo 24.6%，Cd 13.1%，Ag 9.0%。

分析结果与误差

由于缺乏推荐值的标准样品，仅与化学分析和 ICP 分析做了比较，结果见表。取一个样品摄谱 20 次，求得单次摄谱相对标准偏差为：Tl 16.3%，As

参 考 文 献

1. 吴景铤等：岩石矿物及测试 2,2,133(1983)
2. 18th Colloquium Spectroscopicum internationale III, 1975, p856