

加拿大铁建造岩国际标准样品分析*

湖北省地质实验室

胡理华 储亮侨

由加拿大地质调查局实验室主持, 多国实验室参加的铁建造岩国际标样 (FeR1-4) 的研制工作, 我室已于1982年6月应邀参加此项工作。1982年10月底, 我们报出了14个主体元素的分析数据, 1983年5月下旬又报出了31个痕量元素的分析数据。1983年10月上旬加拿大地质调查局寄来一份公开发表的, 本批标样研制总结, 其中有我室、美国、英国、德国、法国、加拿大等12个国家的32个实验室的分析数据、定值数据和对各参加实验室分析质量的评

价。

从发表的上述资料看来, 我室的分析质量是名列前茅的, 报出的项目 (45个) 和数据 (N为222个) 之多也居首位。而且此项工作主持人、加拿大地质调查局实验室主任、国际地球化学标样专家阿贝 (Sydney Abbey) 的两次来信中也认为, 我室

* 参加分析测试主要有张丕训、董梅英、黄秀英、邹骏城和陈仁逊等同志。

第一次报出的14个主体元素的分析结果“除了 H_2O^+ 外,有极好的质量”。第二次报出的“痕量元素分析数据,少数和别的实验室略有偏差,而绝大多数则在各组份范围内的靠近中间处,特别有价值的是您

提供了我们数据很少的或没有数据的某些组份的测试结果。您的某些稀土元素的数据与中子活化结果对照,非常吻合。……您的数据将使我们有些已得到的结果的质量升级。……”

表 1 实验室质量判分

Table 1 Laboratory rating

Lab	N _g	N _f	N _p	N	ΣN	R
25	2	0	0	2	2	100.0
85*	54	5	1	60	62	83.3**
33	79	13	5	93	155	75.3
20	13	3	1	17	172	70.6
42	70	19	5	94	266	69.2
40	29	9	3	41	307	63.4
84	37	4	7	48	355	62.5
43	64	24	7	95	450	60.0
18	63	21	10	94	544	56.4
60	36	12	6	54	598	55.6
16	69	22	13	104	702	53.8
15	37	9	9	55	757	50.9
70	83	41	21	145	902	42.8
41	24	13	6	43	945	41.9
46	61	40	14	115	1060	40.9
56	37	20	10	67	1127	40.3
Lab	N _g	N _f	N _p	N	ΣN	R
53	67	20	25	112	1239	37.5
26	20	16	5	41	1280	36.6
61	63	32	21	116	1396	36.2
55	20	11	8	39	1435	30.8
01	44	21	19	84	1519	29.8
19	15	14	5	34	1553	29.4
74	38	9	20	67	1620	26.9
31	91	48	45	184	1804	25.0
51	28	16	15	59	1863	22.0
50	0	1	0	1	1864	0.0
45	22	7	24	53	1917	-3.8
06	6	11	7	24	1941	-4.2
07	17	8	25	50	1991	-16.0
10	7	17	14	38	2029	-18.4
05	10	21	27	58	2087	-29.3

* 85为湖北省地质实验室;

** R质经复算后为88.3%;

*** N_g为优、N_f为良、N_p为次、N为报出数据数, ΣN为表中的累计数

*** $R = (N_g - N_p) / (N_g + N_f + N_p) \times 100$

一、数据比较

参加实验室分析数据质量判分见表1, 我室分析数据与定值结果比较见表2—4。

二、分析方法要点

采用分析方法的要点见表5

三、分析方法选择

在分析这四个富铁岩石标样时, 虽然我们采用的都是一般的分析方法, 但是根据标样分析的精确要求以及这些铁建造岩样品中含磁铁矿和硅酸盐的特点, 对样品分解、分离富集和测量等技术方法的选择和组合, 相应地采取了一些针对性的、有效的办法。

1. 样品分解

由于样品中含有较多的磁铁矿, 直接碱熔效果并不好。一般均先以盐酸溶, 残渣用氢氟酸、硫酸或高氯酸处理, 对难熔项目, 还用碱熔或焦硫酸钾熔, 以保证待测元素全部进入到试液中。

2. 尽量地单独取样

单独取样的分析方法对某一元素的测定均有其最佳条件, 而在同一流程中测定几个元素一般均为兼顾的折衷条件, 难免顾此失彼。

3. 分离富集

在原子吸收光谱法和等离子体光谱法中, 基体的影响确实或多或少地存在, 铁矿标样中铁的干扰比较明显, 按精确分析要求, 消除和校正的都不能令人满意, 一般均采用甲基异丁基酮在盐酸溶液中萃取除去铁。不仅分离铁的效果好, 锂、钠、钾、铷、铯、钙、锶、钡、镁、锰、钴、镍、钒、铜和锌等许多元素均没有损失, 在此溶液中可以直接测定这些元素。

稀土元素采用选择性的阳离子交换色谱分离, 不仅分离得很彻底, 而且可制备成5毫升试液, 降低了实际样品检出限和提高了准确度。

银和铋经巯基棉选择性分离, 将共存元素几乎全部除去, 用发射光谱法也能获得好的效果。

4. 合理地适当地采用一些校正方法

钠含量低、在原子吸收光谱法中采用标准加入法; 重铬酸钾容量法测定铁, 使用指示剂校正; 铬天青S比色法测定铝, 在空白和标准系列中加入相应量的铁等都是有效的。

表 2 主成分分析结果对照表 (%)

Tabl 2 Comparison of analytical results of major component (%)

项 目	Fe R-1			Fe R-2			Fe R-3			Fe R-4			本室采用的分析方法
	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	
SiO ₂	16.95	16.99	+0.04	49.21	49.06	-0.15	53.61	53.54	-0.07	50.07	50.03	-0.04	碱熔重量法
TiO ₂	0.03	0.02	-0.01	0.18	0.18	0.00	0.01	0.003	-0.007	0.07	0.06	-0.01	碱熔光度法
Al ₂ O ₃	0.52	0.50	-0.02	5.16	5.12	-0.04	0.09	0.08	0.01	1.70	1.64	-0.06	碱熔萃取容量法或光度法
Fe ₂ O ₃	49.88?	49.86	-0.02	22.50	22.53	+0.03	29.40?	29.30	-0.01	22.70	22.77	+0.07	酸溶容量法
FeO	23.36?	23.34	0.00	15.24	15.28	+0.04	13.63?	13.57	-0.06	15.54	15.48	-0.06	酸溶容量法
MnO	0.22	0.23	+0.01	0.12	0.12	0.00	0.03	0.08	0.00	0.19	0.19	0.00	酸溶原子吸收光度法
MgO	0.30	0.29	-0.01	2.10	2.10	0.00	1.02	1.02	0.00	1.41	1.40	-0.01	酸溶原子吸收光度法
CaO	3.29	3.28	-0.01	2.17	2.16	-0.01	0.84	0.83	-0.01	2.23	2.19	-0.04	酸溶原子吸收光度法
Na ₂ O	0.03	0.01	-0.02	0.51	0.49	-0.02	0.03	0.003	-0.027	0.05	0.03	-0.02	酸溶原子吸收光度法
K ₂ O	0.02	0.03	+0.01	1.33	1.34	+0.01	0.03	0.02	-0.01	0.29	0.29	0.00	酸溶原子吸收光度法
H ₂ O ⁺	0.41	0.49	+0.08	0.98	1.13	+0.15	0.20?	0.36	+0.16	0.72	0.82	+0.10	重量法
CO ₂	1.39	1.40	+0.01	0.07	0.08	+0.01	1.20	1.18	-0.20	4.86	4.90	+0.04	非水滴定容量法
P ₂ O ₅	2.39	2.44	+0.05	0.27	0.27	0.00	0.07	0.07	0.00	0.13	0.13	0.00	酸溶光度法
F	0.06?	0.055	-0.005	0.04?	0.32	-0.008	0.01?	0.010	0.00	0.02	0.019	-0.001	碱溶离子选择电极法
S	0.26	0.26	0.00	0.17	0.17	0.00	0.03?	0.03	0.00	0.11	0.12	+0.01	碱熔重量法、燃烧法
TFe ₂ O ₃	75.86	75.80	-0.06	39.21	39.51	+0.30	44.50	44.47	-0.03	39.92	39.97	+0.05	酸溶容量法

注: 误差为绝对误差

表3 痕量元素分析结果对照表 (ppm)

Table 3 Comparison of analytical results of trace element (ppm)

分析项目	Fe R-1			Fe R-2			Fe R-3			Fe R-4			本室采用的分析方法
	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	
Ba	1000	1060	+6.0	240	222	-7.5	11	11	0.0	43	38	-11.6	酸溶, 分离铁直读光谱法
Bi	6?	3.9	-35.0		0.17			0.03			0.06		酸溶催化极谱法
		3.7	-38.3		0.23			0.06			0.10		酸溶氢化物原子吸收法
		4.4	-26.7		0.22			0.03			0.06		化学光谱法
Co	12	10.8	-10.0	7	7.0	0.0	2?	1.3	-35.0	2?	1.9	-5.0	酸溶, 分离铁, 光度法
		13.7	14.2		9.0	28.6		1.6	-20.0		2.7	35.0	酸溶, 分离铁, 催化极谱法
		11.0	-8.3		5.4	-22.9		1.3	-35.0		1.5	-25.0	酸溶分离铁原子吸收法
Cr	7	11.9	70.0	47	41.9	-10.9	6	6.4	6.7	9	9.3	3.3	碱熔光度法
		8.9	27.1		44.5	-5.3		6.7	11.7		9.2	2.2	酸溶分离铁 ICP照相法
Cs				5?	5	0.0				0.8	1.0	25.0	酸溶分离铁原子吸收法
Cu	100	96.0	-4.0	45	36.6	-18.7	6?	3.2	-46.7	13	8.4	-35.4	酸溶极谱法
		85.6	-14.4		43.4	-3.6		3.5	-41.7		8.8	-32.3	酸溶分离铁原子吸收法
		90.2	-9.8		40.9	-9.1		3.7	-38.7		8.8	-32.3	酸溶分离铁原子吸收法
Li	5?	5.5	10.0	22	21.6	-1.8		0.46		7	7.1	1.4	酸溶分离铁直读光谱法
		5.9	18.0		21.1	-4.1		0.50			7.0	0.0	酸溶分离铁直读光谱法
Ni	8	11.6	45.0	21	24.1	14.8	10	12.4	24	6?	6.6	10.0	酸溶分离铁原子吸收法
		12.6	57.5		20.2	-3.8		10.6	6.0		4.4	-26.7	酸溶分离铁催化极谱法
		12.0	50.0		21.3	1.4		11.5	15.0		5.2	-13.3	酸溶分离铁直读光谱法
Pb	5200	5430	4.4	11?	9.2	-16.4	9?	5.8	-35.6	8?	7.7	-3.8	酸溶萃取原子吸收法
Rb				66?	59.6	-9.7				16?	15.8	-1.3	酸溶分离铁火焰光度法
					60.4	-8.5					15.5	-3.1	酸溶分离铁原子吸收法
Sr	90	98.6	9.6	58	63.3	9.1	31	34.0	9.7	62	67.4	8.7	酸溶分离铁火焰光度法
Th		0.40		3?	2.4	-20.0		0.10			0.83		酸溶分离铁直读光谱法
V	100	83.6	-16.4	37?	36.0	-2.7	8?	7.5	-6.3	11?	10.5	-4.5	酸溶分离铁 ICP照相法
		97.5	-2.5		40.8	10.3		8.4	5.0		13.0	18.5	酸溶分离铁光度法
Zn	3500	3670	4.9	43	44.2	2.8	36	31.4	-12.8	27	25.9	-4.1	酸溶分离铁原子吸收法

注: 误差为相对误差

表4 稀土元素分析结果对照表 (ppm)

Table 4 Comparison of analytical results of REE (ppm)

分析结果 分析项目	Fe R-1			Fe R-2			Fe R-3			Fe R-4			本 法
	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	可用值	本室结果	误差	
La	12?	9.0	-25.0	14?	12.5	-10.7	2?	2.1	5.0	8?	8.2	2.5	碱熔离子交换等 离子光谱法, 以 下同
Ce		8.7			24.2			2.5			14.0		
Pr		1.8			3.3			0.38			2.0		
Nd		7.3			12.2			1.6			8.0		
Sm	1.7?	1.8	5.9	2.6?	2.7	3.8	0.6?	0.54	-10.0	2.2	2.2	0.0	
Eu		3.1			1.3			0.23			0.70		
Gd		1.5			2.1			0.31			1.1		
Tb		0.28			0.38			0.07			0.21		
Dy		1.7			2.1			0.36			1.0		
Ho		0.38			0.45			0.09			0.22		
Er		1.1			1.4			0.27			0.62		
Tm		0.15			0.22			0.04			0.09		
Yb	1?	0.87	-13.0	1.3?	1.3	0.0	0.2?	0.26	30.0	0.5	0.61	22.0	
Lu	0.2?	0.13	-35.0		0.20			0.04			0.09		
Y		17.2		15?	12.6	16.0	6?	3.3	-45.0	8?	7.9	-1.3	

注: 误差为相对误差

表5 分析方法要点

Table 5 Main points of the procedure

项 目	分 析 方 法 要 点
SiO ₂	1克样, 盐酸分解, 残渣碱熔, 高氯酸脱水, 1000℃灼烧, HF-H ₂ SO ₄ 处理, 重量法测定, 溶液中残留的硅解聚后, 用钼蓝光度法回收。
TiO ₂	0.5克样, HCl、HF、H ₂ SO ₄ 分解, 残渣焦硫酸钾熔, HCl溶液浸取, 二安替比林甲烷光度法测定, 以抗坏血酸消除铁(III)的干扰。
Al ₂ O ₃	(1)分取测定SiO ₂ 后的滤液, 用甲基异丁基酮萃取铁(III), 六次甲基四胺沉淀, 在有EDTA存在下, 以NaOH分离铁、铁、锰和稀土元素, 在pH6的溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用醋酸铀-氟化物容量法测定。 (2)20—100毫克样, HCl、HF、H ₂ SO ₄ 分解, 灼烧去氟, 残渣用碳酸钠熔, 盐酸溶液浸取, 铬天青S光度法测定, 铁(III)以抗坏血酸还原, 并在空白和标准系列中加入相应的铁(III)以抵消其影响
Fe ₂ O ₃	0.2克样, HCl溶, 残渣用HF、H ₂ SO ₄ 处理, 焦硫酸钾熔, 氨水沉淀分离铂, 二氯化锡还原, 重铬酸钾容量法测定, 减去FeO
FeO	0.2克样, 于聚四氟乙烯坩埚中, 加入碳酸氢钠片, 以HF、H ₂ SO ₄ 分解, 重铬酸钾容量法测定。
MnO	0.2克样, 用HCl、HF、HClO ₄ 分解, 制成盐酸溶液, 用甲基异丁基酮萃取分离铁(III), 原子吸收光谱法测定。吸收线波长为2795 Å
CaO、MgO	0.2克样, HCl、HF、HClO ₄ 分解, 制成盐酸溶液, 用甲基异丁基酮萃取分离铁, 加入氯化镧。原子吸收光谱法测定, 钙的吸收线波长为4227 Å, 镁的吸收线波长为2852 Å
Na ₂ O	20—200毫克样, 用HCl、HF、HClO ₄ 分解, 原子吸收光谱法测定, 采用标准加入法测量, 以消除大量铁的干扰, 吸收线波长为5890 Å
K ₂ O	0.2克样, HCl、HF、HClO ₄ 分解, 制成盐酸溶液, 甲基异丁基酮萃取分离铁, 原子吸收法测定, 吸收线波长为7665 Å
CO ₂	0.2—0.5克样, 用1NHCl分解, CO ₂ 以异丙醇、乙醇、二乙烯三胺混合液吸收, 用KOH(异丙醇、乙

续表 5

项 目	分 析 方 法 要 点
P_2O_5	醇溶液) 测定。
S	50—100毫克样, 以HF、 H_2SO_4 分解钼蓝光度法测定 (1) 2克样, 以碳酸钠、氧化锌半熔水浸取, 硫酸钡沉淀, 用HF、 H_2SO_4 处理除去 SiO_2 , 灼烧, 重量法测定。 (2) 1克样, 用燃烧法, 温度为1300℃, 以 KIO_3 溶液滴定, 用纯硫酸盐标定。
H_2O^+	1克样, 于1000℃灼烧, 水份以浓硫酸吸收, 重量法测定。硫的干扰以 $PbCrO_4$ 消除。
Ag、Bi	0.5—2克样, HCl、HF、 HNO_3 、 $HClO_4$ 分解, 制成0.2N $HClO_4$ 溶液, 流经巯基棉交换柱, Ag、Bi、吸附, Fe、Al、Ca、Mg等流过, 然后以2—3毫升2N HBr (或6N HCl) 洗提Ag、Bi, 用下列方法测定 (1) 用原子吸收光谱法测定Ag, 吸收线波长为3281 Å (2) 在NaOH、甘露醇、5-Br-PADAP底液中, 用极谱法测定Bi的催化波, 峰电位为-0.55伏 (3) 试液与 BH_4K 溶液同时雾化, 用氢化物火焰原子吸收法测定Bi, 吸收线波长为2231 Å (4) 试液与炭粉、 Na_2SO_4 , 内标元素In组成的缓冲剂混合, 蒸干, 装入炭棒内。用发射光谱法(照相法) 测定Ag、Bi。分析线对: $Ag_{3382.9}/In_{3256.1}$; $Bi_{3067.7}/In_{3256.1}$
Ba、Sr	0.25克样, 用HCl、HF、 $HClO_4$ 分解, 于6—7N HCl 溶液中, 用甲基异丁基酮萃取分离铁, 制成10%盐酸溶液, 用ICP光量计测定。波长: Ba为2335.2 Å, Sr 为4215.5 Å
F	0.5克样, 于镍坩锅中以NaOH、 Na_2O_2 熔, 水浸取, 分取部分清液, 加入柠檬酸钠缓冲液, 调节溶液pH为6.5, 用氟离子选择性电极法测定。
Cr	(1) 1克样, 于刚玉坩锅中以 $Na_2O_2 + Na_2CO_3$ 熔, 水浸取, 分取部分清液, 在0.25N 硫酸介质中, Cr(VI) 与二苯胺基脲显色, 光度法测定, 波长为550nm, 5cm比色池。 (2) 0.1—0.25克样, HCl、HF分解, 在7N HCl 溶液中用甲基异丁基酮萃取分离铁, 以ICP光量计测定。
V	0.1—0.3克样, 用HCl、HF、 HNO_3 分解, 于6—7N溶液中用甲基异丁基酮萃取分离铁, 选用下列一种方法测定。 (1) 在水相中加入 HNO_3 和 H_2SO_4 , 蒸发至冒白烟, 水溶解盐类, 用 $KMnO_4$ 氧化, 在3.6N HCl 溶液中以N-苯甲酰苯胺—三氯甲烷溶液萃取, 光度法测定, 波长为530nm。 (2) 将水相稀释至一定体积, 用ICP发射光谱法(照相法) 测量, 波长为2908.8 Å
Co	0.2—1克样, 用HCl、HF、 $HClO_4$ 分解, 于6—7N HCl 溶液中, 用甲基异丁基酮萃取分离铁, 分别用下列方法测量。 (1) 以磷酸掩蔽铁(III), 在pH5的缓冲溶液中钴与5-Cl-PADAB形成红色络合物, 加盐酸至2N, 光度法测定, 用 S_{57} 滤光片, (2) 在0.25N HCl 溶液中, 以吡咯啉二硫代氨基甲酸铵(APDC)—甲基异丁基酮萃取Co, 用原子吸收光度法测定, 吸收线波长为2407 Å (3) 在氢氧化铵—氯化铵缓冲液(pH9)中, 有磺基水杨酸存在下, 钴与丁二肟产生极谱催化波, 用示波极谱法测定, 峰电位为-1.14伏
Ni	0.2—1克样, 用HCl、HF、 $HClO_4$ 分解, 于6—7N HCl 溶液中, 用甲基异丁基酮萃取分离铁, 分别用下列方法测量 (1) 制备成10% HCl 溶液, 以ICP光量计测定, 波长为2316.4 Å (2) 在0.25N HCl 溶液中, 以APDC—甲基异丁基酮萃取镍, 用原子吸收法测定有机相中镍, 吸收波长为2320 Å (3) 在氢氧化铵—氯化铵缓冲液(pH9)中, 有磺基水杨酸存在下, 镍与丁二肟产生极谱催化波, 用示波极谱法测定, 峰电位为-1.00伏
Cu	0.1—1克样, 用HCl、HF、 $HClO_4$ 分解, 于6—7N HCl 溶液中, 以甲基异丁基酮萃取分离铁, 分别用下列方法测量 (1) 在5% HCl 溶液中, 用原子吸收法测定, 吸收线波长为3247 Å (2) 在10% HCl 溶液中, 用ICP光量计测定, 波长为3247.5 Å (3) 在0.24N HCl 、0.8% KCN S、0.3% 抗坏血酸、0.28% 氨基乙酸底液中用极谱法测定。峰电位为

续表 5

项 目	分 析 方 法 要 点
Li、Rb、Cs	-0.50伏。 0.5—1克样，用HCl、HF、HClO ₄ 分解，于6—7NHCl溶液中用甲基异丁基酮萃取分离铁，在含有2000 ppmK ⁺ 的2%H ₂ SO ₄ 用原子吸收法或火焰光度法测定，吸收波长为Li6708 Å，Rb7800 Å Cs 8521 Å
Pb	0.5克样，用HCl、HF、HNO ₃ 、HClO ₄ 分解，在碘化钾—抗坏血酸—盐酸体系中，用甲基异丁基酮萃取铅，将有机相雾化，原子吸收法测定，吸收波长为2833 Å，FeR-1 未经萃取分离。
Zn	0.5克样，用HCl、HF、HNO ₃ 、HClO ₄ 分解，于6—7NHCl 溶液中，用甲基异丁基酮萃取分离铁，于5% HCl 溶液中用原子吸收法测定。吸收线波长为2139 Å
Th	(1) 3 克样，用HCl、HNO ₃ 分解，制备成HCl 溶液，过滤，残渣灰化，Na ₂ O ₂ 熔，水浸取，滤去清液，沉淀用HCl 溶，合并，加入三乙醇胺，调节 pH≥14，分离除去大部分铁，沉淀用酸溶解，用强酸性阳离子交换色谱分离，偶氮胂Ⅲ光度法测定，滤光片J66.2。 (2) 2克样，用HCl 溶，过滤，残渣灰化，Na ₂ O ₂ 熔，合并，在EDTA-三乙醇胺-H ₂ O ₂ -Mg的强碱性溶液中，钍被Mg(OH) ₂ 共沉淀并与Fe、Al、Mn等分离，沉淀溶于HCl，残留的铁用甲基异丁基酮萃取分离。在5NHCl 介质中用偶氮胂Ⅲ光度法测定。
15个稀土元素	3 克样、HCl、HNO ₃ 分解制成 HCl 溶液，过滤，残渣灰化，Na ₂ O ₂ 熔，水浸取滤去清液，沉淀用 HCl 溶，合并，加入三乙醇胺，调pH≥14，分离大部铁，沉淀用盐酸溶解，用强酸性阳离子交换树脂色谱分离，3NHCl洗提稀土元素，用ICP发射光谱法（照相法）或ICP光量计测定。分析线波长：Ca4086.7，Ce4186.6，Pr4408.8，Nd4061.1，Sm4424.3，Eu4129.7，Gd3422.5，Tb3509.2，Dy3531.2，Ho3456.0，Er3692.6，Tm3462.2，Yb3694.2，Lu2615.4，Y4374.9