

鐵礦中微量銅的光譜分析*

何 怡 貞 王 楨 樞

(中國科學院金屬研究所)

提 要

我們嘗試用光譜的方法協助解決分析大量鐵礦精礦試樣中微量銅 (0.05—0.1%) 的問題。採用了交流電弧碳電極粉末法,應用現有的設備 (中型光譜儀、不純碳電極、質量低的照相板)進行試驗,找出了比較適當的激發條件和分析線對。把空白碳電極加以預燃並在鐵礦試樣中摻入適當分量的碳粉,可以基本上消滅樣品在燃燒中的噴爆現象。根據樣品的燃燒曲線的研究,選擇了適當的曝光時間,使分析的結果不受樣品所含銅的化學組成狀態的影響。

所選定的分析線對當含銅量在 0.05—0.3% 的範圍內時是 $\text{Cu}2824.369-\text{Fe}2824.67$, 當含銅量在 0.3—1.0% 的範圍內時是 $\text{Cu}2824.369-\text{Fe}2828.813$ 。根據所得的兩條定標曲線作了 110 個樣品的分析,光譜分析結果與化學分析結果的差值在 0.02% 以下的約佔分析樣品總數的 80% 左右。關於含銅量為 0.05—0.3% 的樣品,光譜分析已經可以代替化學分析,並節省大量的人力和物資。

一. 引 論

當鐵礦中含有相當多的銅的時候,我們必須用選礦的方法把銅、鐵分離。這一方面為冶煉優質鋼創造有利條件,另一方面銅的回收可以使祖國的礦藏得到更大的利用。在選礦研究過程中的每個階段都要求有銅、鐵含量的準確分析數據,在冶煉優質鋼方面則嚴格地規定鐵礦的含銅量必須低於 0.1%。銅的化學分析一般用容量法,但是當銅的含量在 0.1% 以下時,這種分析方法是困難的。在這種情形下,一般是用比色法。為了協助解決分析大量樣品的困難,本文中嘗試用光譜分析法作鐵礦中微量銅 (0.05—1.0%) 的定量分析。

光譜分析的特點是靈敏度高,分析快。但是礦石是非導體,不能直接用作電

* 1954 年 6 月 21 日收到。

極，因而在操作上遠比作金屬樣品的光譜分析時為複雜。又因為礦石在燃燒中不易均勻，常常發生噴爆，所以不可避免地要影響分析結果的準確性和再現性。因此，礦石的定量光譜分析迄今仍是一個研究的領域，必須針對着某一種礦石的特性，找出最適當的激發條件和分析線對。

二. 礦石光譜分析的碳電極粉末法

在文獻中所介紹的礦石光譜分析方法有好幾種^[1]，例如移動淺盤法，紙捲法，漏斗撒粉法，丸子法，碳電極粉末法。前三種方法的裝置比較複雜，在操作中不容易控制條件。丸子法一般用電火花做光源，由於所燃燒的試料有限，不容易得到有代表性的分析結果。經過一些初步的探索性試驗以後，我們認為在現有一般光譜實驗室的設備情況下，交流電弧碳電極粉末法最合乎於我們的要求。這種方法有下列的優點：

1. 處理樣品過程簡單。一方面節省時間，一方面也減少樣品被沾染的可能性。
2. 操作易於標準化，使練習生級工作人員經過短期訓練後即能掌握技術，獨立工作。

我們用這個方法，針對着所分析的鐵礦的特性，找到了適當的分析條件，得出定標曲線（或工作曲線）。把光譜分析所得的結果多次與化學分析的結果相比較，發現兩種方法的差值一般都在 0.02% 以下。對於一般礦石的定量光譜分析來說，這種結果已經是值得滿意的。

三. 實驗裝置和步驟

我們有系統地研究了用交流電弧碳電極粉末法分析鐵礦中微量銅的實驗條件。下面先列出最後選定的條件，然後再分別敘述選定這些條件的手續和步驟。

1. 實驗設備及實驗條件

- (1) 光譜儀：蘇聯中型石英光譜儀（ИСП-22），光譜儀狹縫寬度 12μ (0.012 毫米)。
- (2) 照明系統：三塊透鏡均勻照明系統，中間光欄寬 8 毫米，高 2 毫米。
- (3) 光源：ПC-39 型交流電弧發生器。交流電源 220 伏，電流 5—6 安。
- (4) 電極：普通碳電極（德國西門子出品），直徑 6 毫米。上電極成 45° 圓

錐形，頂端平面的直徑 2 毫米，下電極上端鑽孔，直徑 2 毫米，深 3 毫米。極距 4 毫米。空白電極預燒一分鐘。

(5) 試樣：過 140 篩孔的鐵礦石粉末加純碳粉，按體積 1:4，相當於重量 1:1。

(6) 曝光時間：60 秒，沒有預燃。

(7) 照相乾板：捷克 FOMA-gradual, 28° Sch.

(8) 照相處理：快速顯影液，溫度 18°C，時間 100 秒，定影液 F-5。

(9) 微光度計：MΦ-2 型，電壓 11.9 伏，狹縫寬 150 μ ，長 20 毫米，W 標尺。

(10) 分析線對：

Cu	Fe	分析銅含量的範圍
2824.369	2828.813	0.3—1.0%
2824.369	2824.67	0.05—0.3%

2. 光譜儀

在文獻中沒有查到用光譜分析方法測定鐵礦中所含微量銅（0.05—1.0%）的資料。本實驗所要分析的鐵礦石試樣（經過選礦以後）一般含鐵 60—70%，其它的主要元素除銅以外，還有 Mg, Ca, Si, Zn, Ti, Mn, Ni, Sn, Al 和 Co。這個分析顯然是相當困難的，因為銅的譜線很少而鐵的譜線很多，鐵又是主要的成分，因而即使是弱鐵線也出現得很強，所以在銅線的附近往往有鐵線的干擾。當銅的含量小於 1.0% 時，在交流電弧光源中能在捷克照相乾板上觀察到的銅線只有 16 條，這些線是最強的或者比較強的銅弧線和火花線。表 1 列出這些線及其附近鐵線的波長和相對強度^[2]，表的第 9 行是銅線與其附近鐵線的波長差，第 10 行是 ИСП-22 中型光譜儀在各波長範圍內的色散。由表中所列的數據可見除了第 11 和 15 兩條線以外，其它銅線的附近都有較強的鐵線出現。第 4, 5 兩條線是很強的銅線，它們對於銅的成分變化（在所要分析的成分範圍內）不敏感，所以不適宜於用作分析線；其它受鐵線嚴重干擾的銅線是無法應用的。第 15 條線（Cu2441.637）的強度太低，因而我們只能選定銅線 2824.369 作為分析線。

為了減少銅線 2824.369 與鐵線 2824.67 的干擾，我們儘可能採用較窄的光譜儀狹縫但同時也不致於使譜線太弱，影響微光度計的測量。圖 1 是含銅

表 1. 較強的銅譜線及其附近的鐵線.

號 數	銅 線				鐵 線			波 長 差	色 散 埃/毫米 (ИСП-22)	在光譜圖上觀察的結果
	波 長	相 對 強 度			波 長	相對強度				
		交流 電弧	弧	火花		弧	火花			
1	3337.844	4	70	50	3337.666	125	100	0.178	18	與鐵線不分 在鐵線背景中 在鐵線背景中
2	3307.948	4	60	30	3307.232	80	60	0.716		
3	3279.816	4	25	30	3280.261	150	150	0.445		
					3279.739	7	3	0.077		
4	3273.962	10R	3000R	1500R	3274.453	80	60	0.491	17.5 }	線太強看不出因 Cu% 的變 化所引起的黑度變化 與鐵線不分 與鐵線不分
5	3247.540	10R	5000R	2000R	3248.206	200	150	0.666		
					3247.278	20	10	0.262		
6	3194.095	4	70	60	3193.802	10	50	0.293	16.5	附近鐵線背景高
					3194.423	100	70	0.328		
7	3063.415	4	300	50	3063.563	2	2	0.148		
					3063.933	40	30	0.518		
8	3036.104	4	200	50	3035.74	100	60	0.364		在鐵線邊上
9	3010.839	4	250	30	3011.482	125	125	0.643	13.5	背景高, Cu 含量在 0.3% 以下時不出現
					3009.57	500	400	1.269		
10	2961.165	5	350	300	2961.281	4	30	0.116		
11	2824.369	6	1000	300	2824.67	2	2	0.301	11	與鐵線不分 Cu 含量約在 0.11% 時與 鐵線黑度相等
12	2766.371	4	500	25	2766.662	15	6	0.291		
					2766.912	90	40	0.541		
13	2618.366	5P	500P	100	2618.706	70	25	0.340		鐵線背景高
					2618.017	150	60	0.349		鐵線背景高
14	2492.146	5R	200R	50	2492.337	—	30	0.191		與鐵線不分
					2491.984	10	—	0.162		
15	2441.637	4	200	100	2441.546	1	5	0.091	7.5	Cu ~ 0.06% 時與背景不分 與鐵線不分
16	2293.842	4P	40P	10	2293.765	—	10	0.077		
					2293.846	10	6	0.004		

0.1% 的樣品用不同的狹縫時所得的銅線與鐵線的黑度的輪廓。當狹縫為 20μ 時,兩線完全不能分開,當狹縫為 10μ 時,兩線分得很清楚.根據圖中所表現的趨勢,決定採用狹縫寬度 12μ . 應用這個狹縫寬度,進一步地研究了樣品中含銅量不同的時候的情形,由圖 2 所示的結果可見當含銅量為 0.1% 時,兩線的黑度約略相等,如含量再低則銅線反較鐵線為弱. 當銅含量為 0.04% 時, Cu 線 2824.369 剛好能夠和背景分清楚. 因此用碳電極粉末法及中型光譜儀所能分析的含銅量是大於 0.04%, 分析更低的含銅量必須考慮應用大型光譜儀.

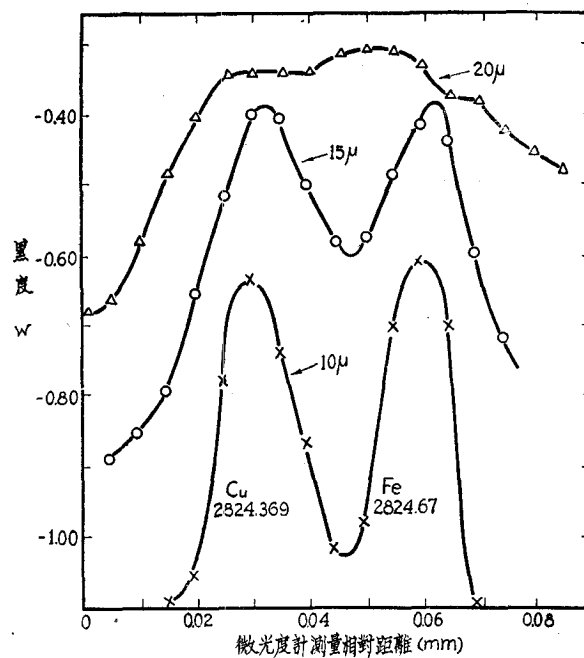


圖 1. 光譜儀的狹縫寬度對於 Cu 線 2824.369 與 Fe 線 2824.67 的影響 (樣品含銅量 0.1%).

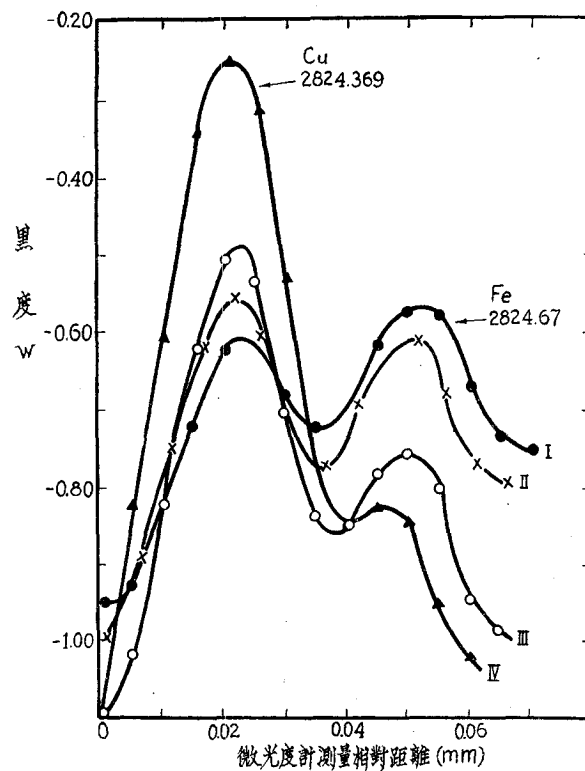


圖 2. 樣品中含銅量對於 Cu 線 2824.369 與 Fe 線 2824.67 的影響 (光譜儀狹縫寬度 12μ). I Cu % 0.108, II Cu % 0.143, III Cu % 0.638, IV Cu % 1.01.

3. 碳電極

由於光譜純碳電極在供應上的限制，我們決定在光譜分析中用不很純的碳電極。據化學分析的結果，普通的德國碳電極中含銅約 0.002%，所含雜質的總量約 2.4%。用這種碳電極作交流電弧試驗時，觀察到 Cu 線 3273.962 和 3247.540 都相當強，但是 Cu 線 2824.369 却沒有痕跡。因此，如果如前節所述，決定用 Cu 2824.369 作分析線，那麼用這種不純碳電極作分析，對於所得的結果並沒有影響。

用 CuO 和 Fe_2O_3 配製了一系列 Cu/Fe 不同的樣品作實驗，發現了在銅含量為 0.05—1.0% 的範圍內，Cu 線 2824.369 是很靈敏的。

爲了找出最適當的下電極形狀和孔型，作了一系列的不同外徑（5，6，8 毫米）和不同孔型（直徑 1 毫米，深度 4，5，6 毫米；直徑 2 毫米，深度 3 毫米；

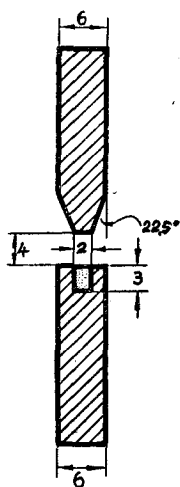


圖 3. 上下碳電極的大小和形狀（尺寸以毫米計）。

直徑 3 毫米，深度 2 毫米)的實驗。發現外徑小則電極溫度高，譜線的絕對黑度高；孔型直徑大則電弧不穩；孔洞太深則試樣不能在一定的曝光時間內全部燒盡；孔洞太小則所能填入的試樣太少而不容易有代表性。最後選定的孔型是直徑 2 毫米，深度 3 毫米，電極外徑 6 毫米。這種孔型可以每次填入試樣和碳粉總量 10—15 毫克。所選擇的上電極直徑也是 6 毫米。上電極的下端加工成 45° 圓錐形，縮成直徑 2 毫米的平面。這可以使電弧穩定在中央，並且使電極形狀和極距在燃燒過程中的變化不大（圖 3）。

在實驗的過程中發現，用新電極打弧時在最初 20 秒內常有試樣成細粉狀被吸到孔外的電極邊上，但是同一個樣品在用過一次的電極中燃燒時，這種現象便顯著地減少。因此決定把所有的電極在鑽孔以後裝入試樣以前都預燃 60 秒，這種處理同時還可以使電極的表面淨化，減少電極表面層所含的雜質。

4. 樣品的處理

樣品一般是粉碎到約 140 篩孔，把樣品填入碳電極孔洞中燃燒時，在最初幾秒鐘後往往有一小球狀物跳出，有時跳出數次。光譜定性檢查發現小球內含有多量的銅和鐵，並且各小球所含銅鐵量之比並不固定。這種現象的發生顯然要影響分析結果的再現性和準確度。

根據一般文獻中的觀察，多數礦石和岩石樣品在電弧中燃燒時都表現得很不規則，並且飛濺得很嚴重，硫化礦飛濺得最厲害，細顆粒的黏土或礬土在開始打弧時就有從碳電極孔洞中飄浮出來的傾向。資料中所介紹的改變樣品燃燒特性的最常用方法，是在樣品中加黏合劑如甘油，加鹽類或酸類如氯化銨，或加碳粉^[3]。通過一系列的實驗，我們選擇了在樣品中加拌碳粉的方法，按體積約 1:4 配料，相當於約 1:1 的重量比。這樣的處理可以把試料沖淡，使熔化後的銅和鐵不易結成小球，因而大大地減輕了燃燒時的噴跳現象。另一方面也提高了電極的溫度，加速試料的蒸發，縮短了把樣品完全燒盡所需的時間，即便在燃燒過程中有分餾或選擇蒸餾的現象發生，對於分析的結果也不致於發生影響。

5. 光源和照明系統

所用的光源是蘇聯 ПС-39 型交流電弧發生器，用高頻電火花來激發電弧。電源是 220 伏。電極距是 4 毫米。由於在試樣中拌入了碳粉使碳電極溫度提高的關係，攝譜圖上的背景黑度也因而提高。為了減少背景對譜線的相對黑度，我們用三塊透鏡的照明系統，並應用了寬 8 毫米高 2 毫米的光欄，應用這種照明裝置，當銅的含量大於 0.04% 時，Cu 線 2824.369 有一定的黑度可以在微光度計（蘇聯 МФ-2 型）上測出來，所用的微光度計狹縫的寬度是 150 μ ，長 20 毫米。

6. 曝光時間的選擇

元素在電弧中的蒸發情況隨着它所存在的化學組成狀態而不同，為了選擇適當的曝光時間，我們測定了試樣的燃燒曲線。方法是在試樣燃燒的同時，令光譜儀的照相板緩緩移動，這樣便得到連續很長的譜線。用微光度計測定相關譜線在各個間隔的相對黑度，以時間為橫坐標，相對黑度為縱坐標，便得到產生該譜線的元素燃燒曲線。

本實驗的樣品中所含的銅和鐵除去以金屬狀態存在外，主要的組成是各種氧化物和硫化物。一般而言，金屬銅在電弧中的蒸發較 CuO 和 CuS 為快。我們配製了 CuO（化學純）+ Fe₂O₃ 及 CuS（化學純）+ Fe₂O₃ 兩種試樣，作出了 Cu 線 2824.369 的燃燒曲線如圖 4 所示。由圖可見銅在 CuS 及 CuO 中的蒸發及燃燒情況並不相同。由於礦樣中所含的硫化物及氧化物之比並不是一定的，所選擇的蒸發和燃燒條件對於兩種組成必須都能適合。因此，我們先選取一個所含的銅大部分是 CuS 的實際試樣，定出 Cu 線 2824.369 及相鄰 Fe 線

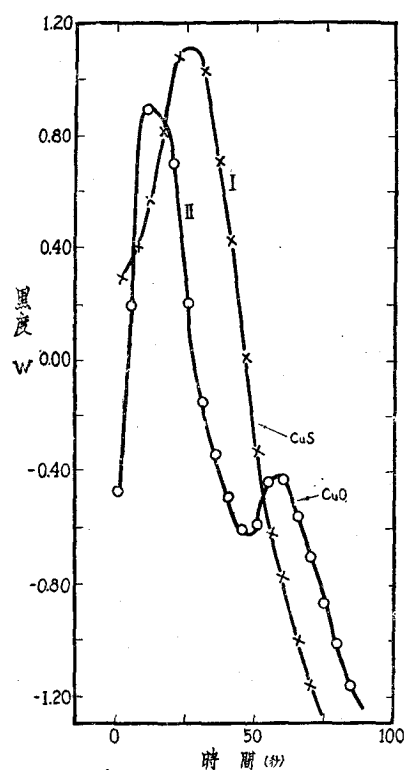


圖 4. 在 CuS (化學純) + Fe_2O_3 及 CuO (化學純) + Fe_2O_3 試樣中, Cu 線 2824.369 的燃燒曲線.

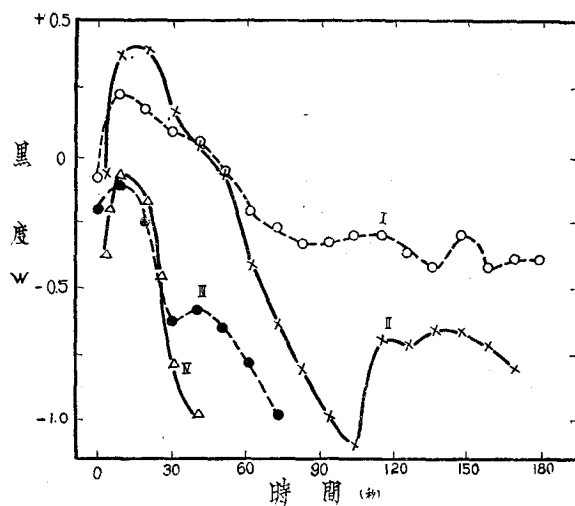


圖 5. 在兩種礦樣中 Cu 線 2824.369 及 Fe 線 2828.813 的燃燒曲線, I Fe 線 (樣品經過焙燒), II Fe 線 (樣品未經焙燒), III Cu 線 (樣品經過焙燒), IV Cu 線 (樣品未經焙燒).

2828.813 的燃燒曲線；然後把這個試樣的另一部分放在 600°C 爐中焙燒 90 分鐘，使試樣中的 CuS 基本上完全氧化而成 CuO，也定出來上述 Cu 線和鐵線的燃燒曲線如圖 5。從圖上可以看出，兩種試樣中的銅在開始燃燒後的 60 秒內便已經基本上燒完。在這個期間內雖然鐵還沒有燒完，但是在兩種試樣中，Fe 線與 Cu 線的黑度的變化趨勢都基本上是一致的。因此，我們選定了 60 秒作曝光時間。為了避免分餾的影響，沒有採用普通常用的預燃手續。

四．照相乳膠特性曲線的製定

所採用的照相板及處理手續已在前面敘述過（見三，1 節）。

由於所用照相乾板的質量並不太高，在使用時不免有一般的“照相霧”出現，因而乾板上的未曝光區域也並不是完全透明的，即透度 T_0 並不等於 1。測定黑度 W 時，

$$W \equiv \log \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right);$$

T_0 是譜線的透度，第一步要把黑度的原點調節到 W 標尺上的 $-\infty$ （即 $T=T_0$ 時）。在乾板上有照相霧出現的情況下，使乾板上未曝光區域的透度 T 等於 T_0 的方法有二：（1）增加微光度計光源的強度；（2）加大微光度計的狹縫。我們使用了最大容許的光源電壓，所能允許的微光度計狹縫寬度又受到譜線寬度的限制，因而只能夠增加微光度計的狹縫長度。對於所採用的照相板而言，這樣所需要的狹縫長度是 20 毫米。

為了能夠測定照相乳膠特性曲線，必須變更實驗條件得到一系列的 $I \cdot t$ 值（ I 是強度， t 是曝光時間），並測出每個 $I \cdot t$ 值的相關 W 值。在 ИСП-22 型光譜儀的附件中有一個階梯減弱片，用遞減入射譜線強度 I 的方法得到一系列的 $I \cdot t$ 值。但因減弱片的每個階段的長度很短，在用微光度計測量每個階段的譜線黑度時，這些線的全長在微光度計狹縫上的放大像只有 16 毫米，因而所能用的最長的微光度計狹縫是 16 毫米。這個狹縫長度比所需要的 20 毫米為小。

我們作過一系列的實驗來研究微光度計狹縫長度（寬度不變）對於照相乳膠特性曲線的影響。圖 6 中的曲線 I、II、III 是用階梯減弱片對於 Cu 線 2824.369 所作的，相當於三個不同的狹縫長度：6 毫米、10 毫米、16 毫米。這三條特

性曲線雖然都有一段直線部分，但是它們的直線的範圍和坡度却並不完全相同。由於所用照相乾板的性質決定了在分析時必須應用 20 毫米的微光度計狹縫。*

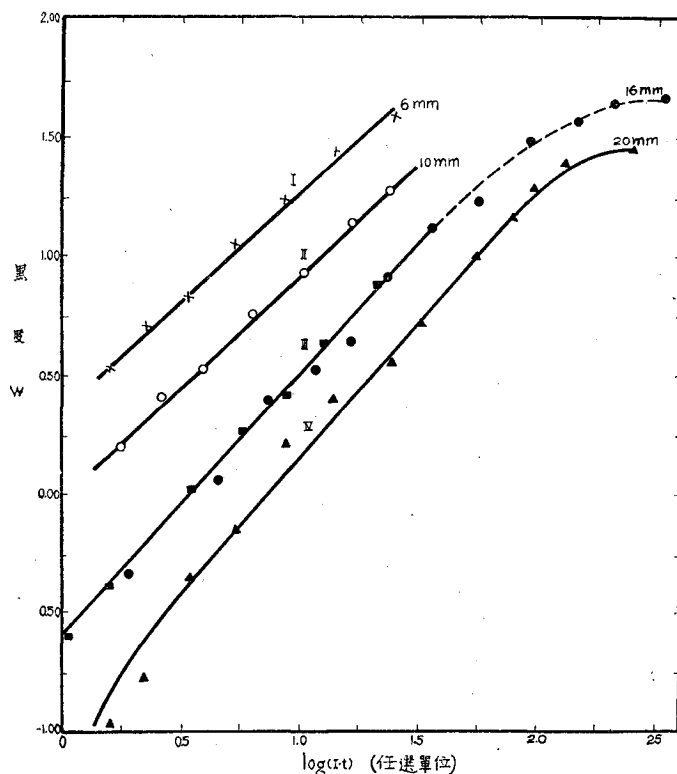


圖 6. 用階梯減弱片法和改變曝光時間法測定照相乳膠特性曲線。

階梯減弱片法：曲線 I、II、III (×, ○, ■)；

改變曝光時間法：曲線 III、IV (●, ▲, ■)。

所以另外又用改變曝光時間 t 的方法來測定同一譜線的照相乳膠特性曲線，所用的微光度計狹縫是 16 毫米和 20 毫米(圖 6 中的曲線 III 及 IV)。由曲線 III 可見用階梯減弱法和改變曝光時間法所測得的結果彼此相合，因而可以相信用改變曝光時間法所測得的曲線 IV 是妥當的。

圖 6 中曲線 IV 的直線範圍的 W 值是從 -0.60 到 $+1.30$ ，而 $\gamma W = 1.05$ 。

* 比較簡便的辦法是不把 W 標尺的原點調節到 $-\infty$ ，而只調節到某一定值，在以後的測量中都調節到這個一定值。但是這種辦法在理論上講是不恰當的，因為這表示把照相霧當作背景來扣除，而扣除時却以黑度減去黑度，正確的扣除背景的辦法是以強度減去強度。至於這種簡便辦法所引起的誤差有多大，則有待於進一步的系統研究。

這是用 Cu 線 2824.369 所作的。Fe 線 2828.813 所得的特性曲線及 γW 值在實驗誤差的範圍內和這個相同。

五. 製定定標曲線(或工作曲線)

在製定定標曲線以前必須選擇分析線對，即分析線與內標線。一般的要求是分析元素與內標元素的物理性質相近，分析線與內標線的激發能差別不大，位置相近，黑度相差不多。前節討論光譜儀時已經根據各種條件選定了 Cu 線 2824.369 作分析線。本實驗的礦石試樣中含鐵約 65% 左右，在試樣中鐵的成分變化不大，因而可以用試樣中的鐵作內標元素。由於實驗條件的關係，對於不同的含銅量範圍選定了不同的內標線。

1. 含銅量 0.3—1.0%

對於這個含銅量範圍採用 Fe 線 2828.813 作內標線。這條線在分析線附近的鐵線當中是比較弱的。它的激發能是 5.37 電子伏特，與分析線的相差不多（激發能差 = 0.41 電子伏特）。在上述的分析範圍內，Cu 線 2824.369 的黑度 W 之值是從 -0.60 到 +0.60，Fe 線 2828.813 的 W 值是從 +0.40 到 1.30，兩線的黑度差 ΔW 是從 -0.20 到 -1.20。這黑度差雖然是相當大的，但是譜線的黑度却都在照相乳膠特性曲線 IV 的直線部分以內。

爲了製定定標曲線，我們選了過 140 篩孔的六個鐵礦試樣作標準樣品。每個礦樣分成兩份，把一份在 600°C 焙燒了 90 分鐘。化學分析的結果指出樣品中的含銅量並不因爲焙燒而發生變化。這 6 個樣品的化學分析結果見表 2。

表 2. 鐵礦試樣含銅、鐵量的化學分析。

樣品	含銅量 (%)	含銅量平均值 (%)	含鐵量 (%)	銅鐵含量比
1	1.009, 1.004, 1.018;	1.01	52.74	1.92×10^{-2}
2	0.641, 0.635;	0.638	59.53	1.07 „
3	0.357, 0.366, 0.350;	0.358	60.3	0.594 „
4	0.243, 0.219;	0.231	65.04	0.355 „
5	0.125, 0.150, 0.155;	0.143	64.27	0.222 „
6	0.108, 0.109, 0.106	0.108	65.07	0.166 „

把未經過焙燒和經過焙燒的兩套樣品（每套 6 個）分別作了許多次（一般

9 次) 獨立的光譜分析, 測出分析線對 Cu2824.369—Fe2828.813 的黑度差 ΔW , 所得的結果分別見表 3 和表 4.

表 3. 鐵礦試樣的定標光譜分析 (試樣未經焙燒),
分析線對 Cu 2824.369—Fe 2828.813.

樣品 號數	標準試樣 含銅量(%)	ΔW	ΔW 平均值	平均偏差
1	1.01	-0.345, -0.34, -0.263, -0.282, -0.299, -0.345, -0.247, -0.25, -0.41;	-0.309	0.045
2	0.638	-0.471, -0.486, -0.471, -0.499, -0.59, -0.56, -0.474, -0.468, -0.466;	-0.498	0.034
3	0.358	-0.76, -0.744, -0.80, -0.715, -0.74, -0.808, -0.687, -0.744;	-0.749	0.029
4	0.231	-0.895, -0.813, -0.92, -0.91, -0.793, -0.822, -0.835, -0.835, -0.864;	-0.854	0.038
5	0.143	-1.047, -1.04, -0.984, -1.05, -0.97, -0.995, -0.987, -0.936, -0.937, -1.012;	-0.996	0.027
6	0.108	-1.23, -1.07, -0.973, -1.088, -0.951, -1.125, -1.061.	-1.071	0.066

表 4. 鐵礦試樣的定標光譜分析 (試樣經過焙燒),
分析線對 Cu 2824.369—Fe 2828.813.

樣品 號數	標準試樣 含銅量(%)	ΔW	ΔW 平均值	平均偏差
1	1.01	-0.350, -0.350, -0.322, -0.291, -0.282, -0.310, -0.345, -0.320, -0.315;	-0.321	0.019
2	0.638	-0.520, -0.530, -0.545, -0.530, -0.465, -0.450, -0.500, -0.467, -0.429;	-0.494	0.030
3	0.358	-0.785, -0.775, -0.740, -0.725, -0.675, -0.773, -0.753, -0.734, -0.822;	-0.754	0.025
4	0.231	-0.836, -0.893, -0.835, -0.829, -0.829, -0.810, -0.839, -0.820, -0.860;	-0.840	0.018
5	0.143	-0.958, -0.927, -1.033, -0.985, -0.980, -0.960, -0.930, -0.997, -0.924, -0.955, -0.955;	-0.965	0.024
6	0.108	-1.06, -1.035, -1.006, -1.06, -1.03, -1.00, -1.06	-1.04	0.021

由表 3 和表 4 可見樣品在焙燒前後所得的 ΔW 在實驗誤差的範圍內基本上是相同的。這表示根據選定的條件(例如曝光時間等等)所得到的光譜分析結果與這些樣品所含銅的化學組成狀態(硫化銅或氧化銅)無關。這個結果保證

了可以用同一條定標曲線來分析各種組成的樣品。

圖 7 中的曲線 I 是用表 2 的第 3 及第 5 行作橫坐標，用表 3 及表 4 的第 4 行的平均數值作縱坐標所畫出的定標曲線。當含銅量小於 0.3% 時，定標曲線所受背景變化的影響很顯著。把背景扣除以後所得的定標曲線是一條直線如圖 7 中的曲線 II^[4]。

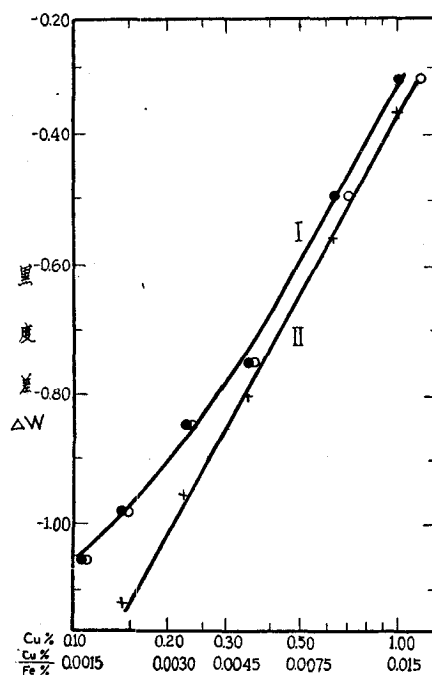


圖 7. 分析線對 Cu 2824.369—Fe 2828.813 的定標曲線。

I, 未扣除背景; —●— Cu % —○— Cu % / Fe %,
II, 扣除背景。

2. 含銅量 0.05—0.3%

當樣品的含銅量在 0.05—0.3% 的範圍以內時，分析線 Cu 2824.369 很弱，分析線對 Cu2824.369—Fe2828.813 的黑度差很大，因而背景變化對於定標曲線有很大的影響。為了避免經常扣除背景的麻煩，我們另行選定了 Fe2824.67 作內標線，在這個分析範圍內，Cu2824.369 的 W 值是從 -0.60 到 +0.60，Fe 2824.67 的 W 值是從 -0.60 到 +0.35，而 ΔW 是從 -0.20 到 +0.30。這個分析線對在使用中的限制是當銅含量大於 0.3% 時，Fe 線 2824.67 不容易從背景中測定出來，當銅含量小於 0.05% 時，Cu 線 2824.369 不容易從背

景中測定出來。

另外選定了 9 個礦樣(未經焙燒)來製定定標曲線,表 5 是化學分析和光譜測量的結果:

表 5. 鐵礦試樣的定標光譜分析,分析線對 Cu 2824.369—Fe 2824.67.

樣品 號數	含銅量 (%)	含鐵量 (%)	銅鐵含量比	ΔW	ΔW 平均值	平均偏差
7	0.42	59.86	0.703×10^{-2}	0.34, 0.38, 0.41, 0.404, 0.37, 0.33, 0.34, 0.34;	0.364	.027
8	0.17	66.40	0.256×10^{-2}	0.052, 0.082, 0.037, 0.062 0.090, 0.060, 0.090, 0.050;	0.065	.019
9	0.11	67.47	0.163×10^{-2}	-0.01, -0.02, -0.035, -0.04, -0.004, -0.046, -0.036, 0.004;	-0.013	.016
10	0.10	67.28	0.148×10^{-2}	-0.14, -0.06, -0.08, -0.08, -0.088, -0.118, -0.098, -0.085;	-0.094	.019
11	0.09	68.36	0.132×10^{-2}	-0.038, -0.03, -0.004, -0.052, -0.07, -0.01, -0.07, -0.06;	-0.042	.020
12	0.082	68.31	0.120×10^{-2}	-0.12, -0.06, -0.053, -0.088, -0.06, -0.08, -0.09, -0.095;	-0.081	.018
13	0.05			-0.182, -0.16, -0.22, -0.22	-0.195	.025
14	0.05			-0.14, -0.134, -0.248, -0.192	-0.183	0.042
15	0.05			-0.16, -0.152, -0.194, -0.188	-0.173	0.018

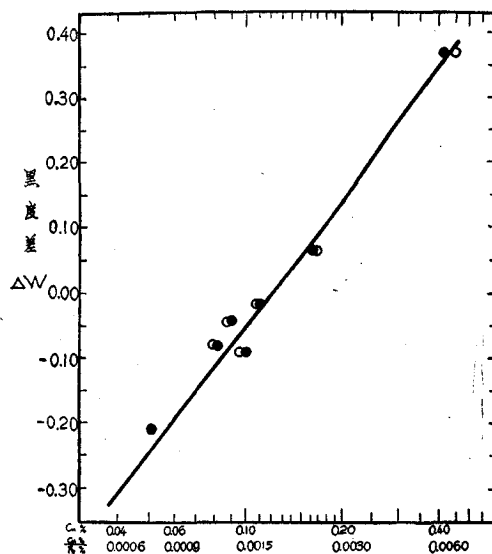


圖 8. 分析線對 Cu 2824.369—Fe 2824.67 的定標曲線。
—●— Cu % —○— Cu %/Fe %.

根據表 5 所製的定標曲線是一條直線如圖 8 所示。由於所選用的分析線對的黑度差很小，因而背景的影響不顯著。

六. 樣品分析結果

應用圖 7 和圖 8 所示的定標曲線做了 110 個鐵礦試樣中微量銅的定量光譜分析，實驗中的操作完全按照規定的條件（見三，1 節）進行。在實際的工作中，大多數樣品的分析都可以採用簡化的手續：（1）當樣品中鐵的含量變化不大時，可從定標曲線的 Cu% 橫坐標直接讀出銅的含量而不必先求出 Cu%/Fe% 的數值然後再加以換算。（2）用線對 Cu2824.369—2828.813 作分析時，如銅含量在 0.3—1.0% 的範圍以內，則背景的變化對定標曲線的影響不大，因而不必扣除背景，直接用圖 7 中的曲線 I 進行分析。如銅含量在 0.3% 以下，則應用 Cu2824.369—Fe2828.813 作分析線對不但有扣除背景的麻煩，而且分析結果的準確度也開始降低；因而在這種情形下一律用 Cu2824.369—Fe2824.67 作分析線對，根據圖 8 所示的定標曲線進行分析。

為了判斷光譜分析結果的可靠性，這 110 個試樣也平行地作了化學分析，表 6 是光譜分析結果與化學分析結果的比較。

表 6. 鐵礦試樣的光譜分析與化學分析結果的比較。

分析線對	銅含量範圍 (%)	分 析 樣 品				
		樣 品 總 數	樣 品 百 分 數 (%)			
			光 譜 分 析 與 化 學 分 析 結 果 的 差 值 範 圍			
			<0.01	0.01—0.02	0.02—0.03	>0.03
$\frac{\text{Cu } 2824.369}{\text{Fe } 2828.813}$	0.3—1.0	29	38	34.4	20	7
$\frac{\text{Cu } 2824.369}{\text{Fe } 2824.67}$	0.05—0.3	81	64.2	21	14	0

由表中的數據可見在含銅量為 0.3—1.0% 的範圍內，差值在 0.02% 以下的佔分析樣品總數的 72% 以上；在含銅量為 0.05—0.3% 的範圍內，差值在

0.02% 以下的佔 85% 以上, 差值在 0.01% 以下的佔 64% 以上。這些結果很明顯地指出本文中所描述的實驗條件和步驟適合於作這種鐵礦中微量銅的定量光譜分析。

七. 討 論

作光譜分析的具體對象是經過精選以後的鐵礦石試樣, 這項具體工作中對於一般化學分析的要求是在平行分析中的差值小於 0.02%, 從表 6 中的統計數字看來, 對於含銅量在 0.05—0.3% 的試樣而言, 光譜分析的準確度已經基本上達到了這種要求。在含銅量大於 0.3% 的情形, 光譜分析的結果與化學分析的結果相比較, 還不能夠完全令人滿意。事實上, 在這個含銅量範圍內, 差值小於 0.02% 的要求對於光譜分析來說已經是非常地高, 因為這相當於偏差百分數在 2—6.7% 以下, 但是就文獻上的數據看來, 一般礦石的光譜分析所能達到的準確度只有 10% 左右。

在目前的實驗條件下, 限制光譜分析準確度進一步提高的主要原因是光譜儀和照相板的問題。實驗中所用的是中型光譜儀, 分辨本領的限制使我們不能夠選擇更好的分析線對。如果用大型光譜儀, 一方面可以減少 Fe 線對於 Cu 線的干擾, 另一方面也可以把光譜儀狹縫加寬, 使 Cu—Fe 線的黑度適當的提高。由於照相板的不均勻而引起的誤差, 在一般光譜分析的誤差中是比較嚴重的一項。本實驗所用的照相板都是過期的, 一般背景很高, 這顯然會影響了所得分析結果的準確度。

另外一些引起實驗誤差的因素是有待於進一步改進的。例如用更大孔型的下電極來提高取樣的代表性, 改進電弧的激發情況使放電更為穩定和集中, 消滅偶然發生的樣品噴爆現象。

八. 結 語

鐵礦中微量銅的定量光譜分析與化學分析相比較的結果指出: 當銅的含量在 0.3—0.05% 的範圍以內時, 用交流電弧碳電極粉末法及中型光譜儀可以滿足準確度方面的要求, 在這個銅含量範圍內應用光譜分析法可以節省大量的人力和物資 (見表 7)。

表 7. 光譜分析與化學分析在所用人力及物資方面的比較 (以分析 12 個樣品計算).

	光 譜 分 析	化 學 分 析
平行分析次數	3	2
工 作 人 數	2	3
時 間 (小 時)	2	4
材 料	照相材料約 10,000 元 碳電極 4,000 元	藥品約 80,000 元

本所金屬物理研究室張功村同志和周熙寧同志曾經參加許多實驗室的工作，分析室王明濤同志擔任了工作後期的實際光譜分析，謹此致謝。

參 考 文 獻

- [1] Русаков, А. К., *Спектральный Анализ Руд и Минералов*(Госгеологиздат, 1948), стр. 55.
- [2] Калинин, С. К. и др., *Атлас Спектральных Линий* (Гизтех, 1952).
Зайдель, А. Н. и др., *Таблицы Спектральных Линий* (Гизтех, 1952).
- [3] Ahrens, L. H., *Spectrochemical Analysis* (Addison-Wesley, 1950), p. 40.
- [4] 扣除背景的方法見： Прокофьев, В. К., *Фотографические Методы Количественного Спектрального Анализа Металлов и Сплавов*, Часть 11 (Гизтех, 1951), стр. 94.

SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF COPPER IN IRON ORES

HO I-DJEN and WANG THANG-SOO

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

A spectrographic procedure for determining copper in concentrated iron ores has been worked out for routine analysis. The powder method is found to be satisfactory with a medium quartz spectrograph and an activated a. c. arc between carbon electrodes as light source. In order to minimize erratic burning of the sample, the electrodes are pre-burned for one minute and then loaded with a mixture of equal weight of the ore sample and carbon powder. The analysis pair of lines chosen are: Cu 2824.369- Fe 2824.67 for copper contents ranging from 0.05 to 0.3%, and Cu 2824.369- Fe 2828.813 for those between 0.3 and 1.0%. The results obtained spectrographically have been checked by wet chemical analysis, amongst 110 samples 80% of which the two methods checked within 0.02%.