

第三元素 Pb, Na 对 In—Sn 分析綫 对強度比的影响及校正

張展霞 馬陈武 陈达益

(化学系)

目前的光譜定量分析一般基于內标法,即基于測量分析綫及內标綫的強度比以確定物質中被分析元素的含量。然而許多文献已指出,分析綫对的強度比不仅与分析元素的含量有关,还受其他因素的影响,如样品的結構,基体,第三元素或第三元素含量的变化等,其中以最后者的影响最为普遍及显著。这是因为第三元素以及其含量的变化将引起被分析元素的蒸发或激发条件的改变,从而影响了分析綫对的強度比。因此为了获得准确的結果,标准样品及分析样品的物理化学性质必須要完全一致,也就是說一条工作曲綫只能适用于一种类型的样品,这大大的限制了光譜定量分析的普遍应用。这种困难特別表现在組份变化很大的样品分析上,如矿物、岩石等的分析。

第三元素影响的实质是一个較复杂的问题,因而想用一种簡單的方法来完全消除它的影响是不行的。如苏联薩文恩斯基(савинский)⁽¹⁾企图通过单纯变换坐标,即以 $(S_1+x)/(S_2+x)$ (S_1 及 S_2 为分析綫及內标綫的黑度, x 为纵座标上的截点值)代替 ΔS 对 $\log C$ 作图来消除第三元素的影响是不行的。(在士托洛夫(СТОЛОВ)⁽²⁾及本文的工作过程中已証明)。要消除第三元素的影响,首先必須对其影响的实质作較詳細的研究,以便确定主要影响是在那一方面。近年来有不少光譜工作者从事这方面的研究,解决第三元素的影响一般采用如下方法:

(1)加緩冲剂:这种方法很早已有人采用,至今仍然很普遍,不少作者^(3,4)也对此問題作了較深入的研究。它的主要作用是稳定弧焰的温度,使激发条件保持稳定。如在測定鉛鋅矿中消除第三元素对鋼的影响,有人⁽⁵⁾采用了 $Sb_2O_3 + Na_2CO_3$ 緩冲剂。然而緩冲剂的应用不具有普遍性,对不同的样品需要相应的緩冲剂,而且需要大量的实验来确定那种緩冲剂以及其与分析样品的比例才最有效。

(2)用数学法进行校正:用这种方法来进行校正的人日益增多,其中以阿非契金(овечкин)^(6,7,8,9)較有系統地研究了这問題,他研究了第三元素存在时,

工作曲线移动的原因, 提出了计算曲线移动的数学式:

$$\frac{\delta S_n'}{r} = \frac{\Delta S_n' - S_o'}{r} = (\log \frac{\alpha_n}{\beta_n} - \log \frac{\alpha_o}{\beta_o}) + (\log \frac{1-x_n}{1-x_n'} - \log \frac{1-x_o}{1-x_o'}) + 0.43 \frac{|4E''|}{k} (\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_o})$$

该式说明曲线移动值 $\frac{\delta S_n'}{r}$ 是由三个因素决定的, 即元素的相对蒸发速度变化(式中括弧第一项), 元素的原子的相对离子化程度的变化(第二项), 以及由于放电条件改变所引起的温度指数函数的变化(第三项), 他的研究对第三元素影响的理论方面有较大的参考价值, 然而他的校正方法尚过复杂, 在实际应用上是不方便的。

此外布洛得 (Brode) [10] 曾提出利用分析元素的沸点及激发电位以求校正因子进行校正。他还系统地研究了各元素相互间的影响, 并列出了一个影响顺序。

用数学法进行校正虽然目前还不普遍, 但它是有前途的, 如果能找出主要的影响因素, 然后对它进行校正, 那么就能按二元组份制成的工作曲线获得满意的结果。

除上述二种方法外第三元素的影响尚可通过稀释样品、改善光源条件等办法来消除, 然而这些方法也有它的局限性。

本文研究的目的一方面是因为铟在岩石中或其他矿物中含量甚微, 用化学分析是困难的, 如果能解决第三元素对铟的测定的影响, 则将使铟的光谱分析更方便及可靠, 另一方面, 也想借此对第三元素的影响及校正问题作初步的探讨。

基 本 理 论

根据常与 In 存在一起的元素 Pb, Na 等出发, 研究它们对 In—Sn 分析线对强度比的影响, (Sn 一般作为 In 的内标用) 并找出主要的因素。假定这些影响主要是引起弧焰温度的改变, 那么有可能基于弗利士克 (Frisque) [11] 的理论基础进行影响的校正。

在理想的条件下, 应用强度比测定分析元素的浓度时, 可按罗马金式子:

$$I_1/I_2 = a C^b \dots\dots\dots (1)$$

式(1)中 I_1 及 I_2 为分析线及内标线的强度, a 是在一定条件下的常数, 它随着放电条件, 不同基体, 及第三元素所引起弧温变化……等而改变, b 是一个与自吸有关的常数, 在含量不高的情况下, $b = 1$, 因此, 如果由于基体改变或第三元素存在而带来弧温变化, 则 I_1/I_2 将改变, 结果误差很大, 需要加上校正项。弗利士克就是根据不同基体不能得出恒定的弧温出发, 推导出包含弧温校正项在内的曲线方程:

$$\log I_1/I_2 = \log a'' + \log C + Kd \log \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots (2)$$

式(2)中, K_d 是測量 I_1/I_2 綫對的不符合程度, I_2/I_1 是具有激發電位差較大的同一元素的两根譜綫的強度比, 它對溫度變化是很灵敏的, 因此 I_2/I_1 是測定當基體改變時, 弧溫的變化。當 $K_d = 0$ 時, 式(2) = 式(1), I_1/I_2 是完全符合的, 當 $K_d \neq 0$ 時, I_1/I_2 將隨着 I_2/I_1 的變化而變化, 如果忽略了 $K_d \log I_2/I_1$ 項, 則測出的濃度將是錯誤的。

要利用式(2)來決定 C , 必須先測出 I_1/I_2 及 I_2/I_1 , 以及 K_d 值, 為了求出 K_d 值, C 要恒定, 而 I_2/I_1 改變。

弗利士克是研究 K_2CO_3 , $NaCl$, $CaCO_3$, Al_2O_3 , SnO_2 等不同基體中同一元素的測定, 由於基體不同, 引起了不同的弧焰溫度變化。他利用 $\frac{I_{Sn \text{ II } 3464 \text{ Å}}}{I_{Sn \text{ I } 3942 \text{ Å}}}$ (即 I_2/I_1) 求出校正項而進行校正, 獲得了滿意的結果。所以當第三元素引入分析樣品或其含量改變時, 假定其影響因素是使得弧焰溫度改變的話, 那麼該原理應該同樣可以應用於上述校正。在本工作中, 肯定了 Pb , Na 等元素是引起了弧焰溫度的改變, 因此試用上述方法進行校正。

在本工作中, 選擇了两根激發電位相差頗大的 $Zn 3072 \text{ Å}$ ($E = 8.10 \text{ eV}$) 及 $Zn 3075 \text{ Å}$ ($E = 4.03 \text{ eV}$) 的元子——元子綫以求 I_2/I_1 值(即 $I_{Zn 3072 \text{ Å}}/I_{Zn 3075 \text{ Å}}$) 進行校正, 以 Sn 為內標, 選用 $In 3039.36 \text{ Å}$ — $Sn 3034.12 \text{ Å}$ 為分析綫對, 研究第三元素對其影響的實質及其校正方法。

實驗部份

(一) 樣品配制

各元素含量按百分重量比, 除第三元素, In_2O_3 , SnO_2 , 所占百分重量外, 余為 ZnS 基體。

(i) 研究影響部分的樣品配制:

表 一(A)

第三元素組 各元素百分比 各組中 樣品 號碼	Pb ($E_i^* = 7.415 \text{ eV}$) 組			Na ($E_i = 4.13 \text{ eV}$) 組			其他各組
	Pb%	$In_2O_3\%$	$SnO_2\%$	Na%	$In_2O_3\%$	$SnO_2\%$	
(一)	0	0.5	0.25	0	0.5	0.25	Mn ($E_i^* = 7.429 \text{ eV}$) Mg ($E_i = 7.64 \text{ eV}$) Sb ($E_i = 8.64 \text{ eV}$) 等每組中各元素的 百分含量同 Pb 組。 ($E_i^* =$ 元素電離電 位)
(二)	10	0.5	0.25	5	0.5	0.25	
(三)	20	0.5	0.25	10	0.5	0.25	
(四)	30	0.5	0.25	15	0.5	0.25	
(五)	40	0.5	0.25	20	0.5	0.25	
(六)	50	0.5	0.25	30	0.5	0.25	

表 一(B)

元素名称 样品号 元素百分比	一	二	三	四	五
	%	%	%	%	%
In ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO ₂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Na	0	5	10	15	20
Pb	5	5	5	5	5
Mg	5	5	5	5	5
Mn	5	5	5	5	5
Sb	5	5	5	5	5

(ii) 研究校正部分的样品配制

表 二

各組中 样品号 第三元素 各元素百分比	含 Pb 組			含 Na 組			无Na 与 Pb組		
	In ₂ O ₃ %	PbO ₂ %	SnO ₂ %	In ₂ O ₃ %	Na %	SnO ₂ %	In ₂ O ₃ %	Na或 Pb%	SnO ₂ %
一	1	30	0.025	1	10	0.025	1	0	0.025
二	0.5	30	0.025	0.5	10	0.025	0.5	0	0.025
三	0.25	30	0.025	0.25	10	0.025	0.25	0	0.025
四	0.125	30	0.025	0.125	10	0.025	0.125	0	0.025
五	0.0625	30	0.025	0.0625	10	0.025	0.0625	0	0.025

(二) 实验条件

仪器: 苏ИСП28型中型石英摄谱仪

蔡司快速光度计

碳电极: 上电极圆锥形, 下电极—3×3毫米

感光板: 矮克发(Agfa)兰板

摄谱条件: 电流12安培, 狭缝12μ, 曝光时间40秒,

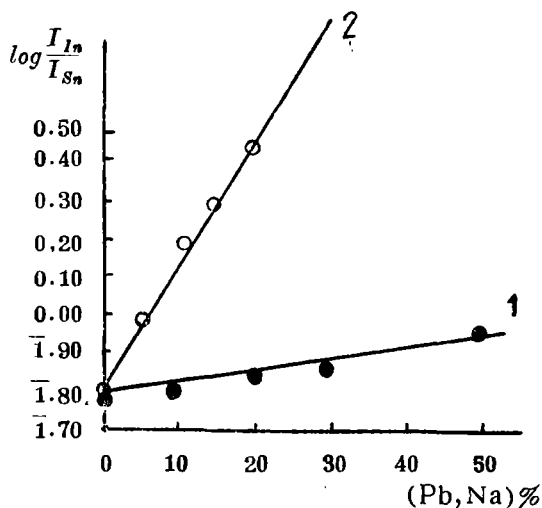
有时采用三阶梯减光板。

显影条件: 显影温度20℃, 显影三分钟

(三) 实验结果

从图(一)A1可以看出, 当把Pb引入试样时, $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 增大, 且随着Pb含量
 逐增, $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 越来越大。因此可以肯定, Pb的引入对In的测定是有影响的。

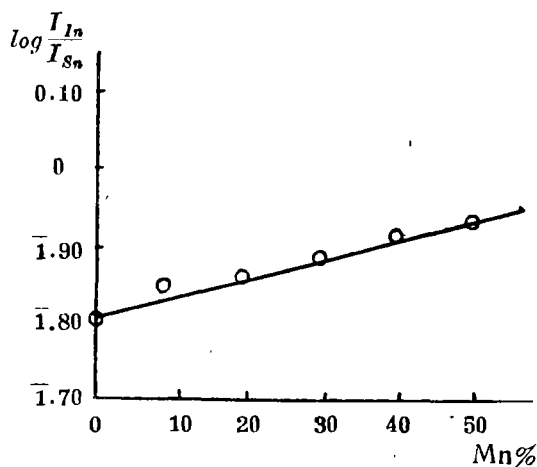
为了研究 Pb 对 In 的影响究竟是蒸发条件的改变或是激发条件的改变,以 Mn, Mg, Sb 等为第三元素进行研究,因 Mg, Mn 的电离电位与 Pb 的相接近,而 Sb 与 In 的沸点相接近,但 Sb 的电离电位比 Pb 高很多。因此可以预言,假如是激发条件即弧温变化的影响,那么 Mg, Mn 的影响情况应该与 Pb 相同,而 Sb 基本上不应发生什么影响。经过多次实验结果,制成图(一)A, B, C, D。



图(一)A Pb, Na对 $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 的影响

1—Pb

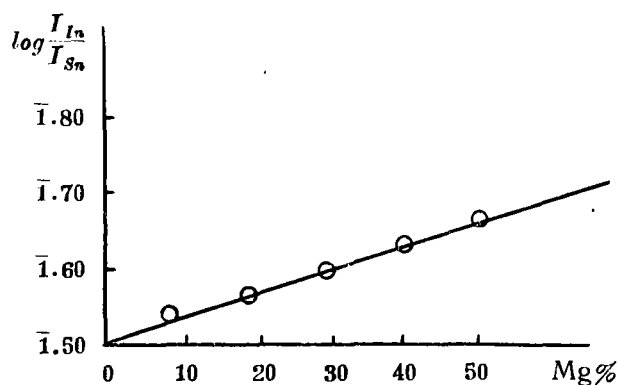
2—Na



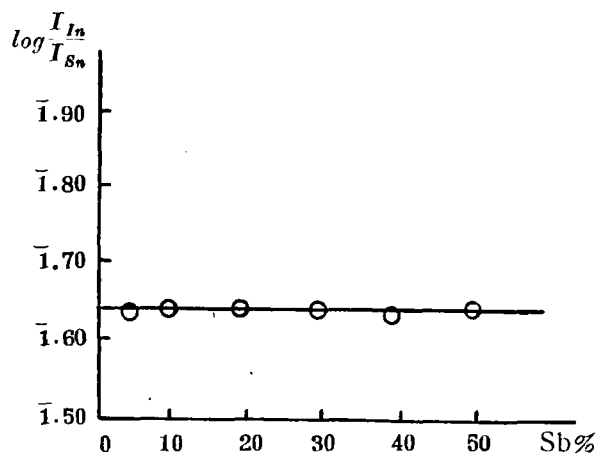
图(一)B Mn对 $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 的影响

从图中可以看出, Mg, Mn 的影响与 Pb 相近, 而 Sb 的则是一条平行于横坐标的直线。这说明 Sb 对 In 的测定不影响, 因而弧温的变化是主要因素。

此外, 引入 Na 作为第三元素, 研究它对 In 的影响, 得出图(一) A 2。从图中可以看出, Na 的影响比上述的元素都更显著, 而影响的趋势是一样的。

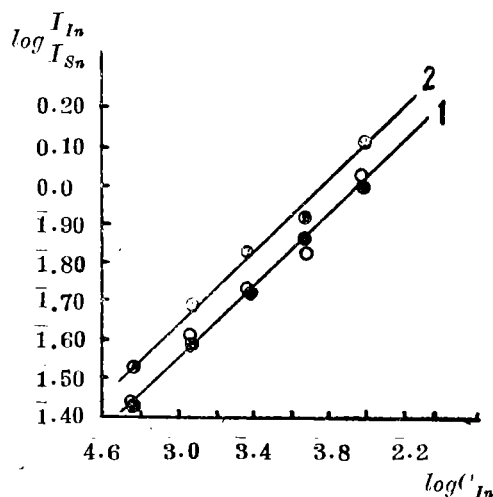


图(一)C Mg 对 $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 的影响



图(一)D Sb对 $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 的影响

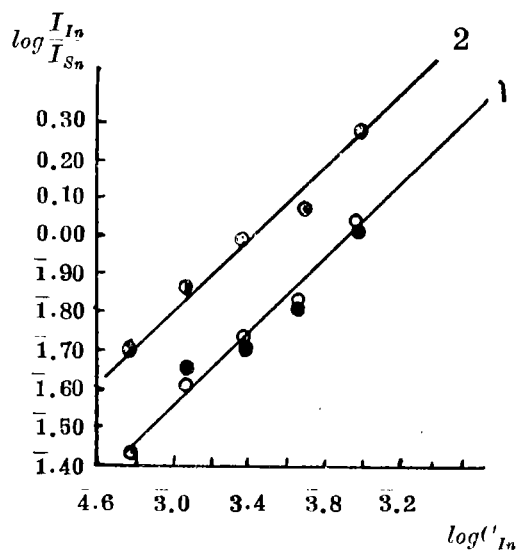
肯定了Pb, Na对测定有影响之后, 分别配制了含Pb及不含Pb, 和含Na及不含Na的标准样品。经过多次实验结果列于表三、四及图(二)(三)。



图(二) 含Pb及不含Pb的工作曲线

1 — 不含Pb 2 — 含Pb

○为含Pb样品校正后之点



图(三) 含Na及不含Na的工作曲线

1 — 不含Na 2 — 含Na

○为含Na样品校正后之点

表 三 含 Pb 及不含 Pb 的标准样品数据 *

组 别	含 Pb 组		不 含 Pb 组		$-\text{Kd} \log \frac{I_{\text{In}} 3072 \text{ \AA}}{I_{\text{Sn}} 3075 \text{ \AA}}$ $= -(-1) \times \bar{1}.912$	經 校 正 后
	$\log I_{\text{In}}$	$\log I_{\text{Sn}}$	$\log \frac{I_{\text{In}}}{I_{\text{Sn}}}$	$\log I_{\text{In}}$ $\log I_{\text{Sn}}$ $\log \frac{I_{\text{In}}}{I_{\text{Sn}}}$		
$\log C_{\text{In}}$						$\log I_{\text{In}}/I_{\text{Sn}}$
3.983	1.30	1.19	0.11	0.938	$\bar{1}.912$	0.022
3.682	1.296	1.380	$\bar{1}.916$	0.565	$\bar{1}.912$	$\bar{1}.828$
3.380	1.123	1.296	$\bar{1}.8\bar{7}$	0.593	$\bar{1}.912$	$\bar{1}.739$
3.080	1.080	1.390	$\bar{1}.69$	0.608	$\bar{1}.912$	$\bar{1}.602$
4.778	0.778	1.257	$\bar{1}.521$	0.515	$\bar{1}.912$	$\bar{1}.433$

表 四 含 Na 及不含 Na 的标准样品数据 *

组 别	含 Na 组		不 含 Na 组		$-\frac{1}{2} \text{Kd} \log \frac{I_{\text{In}} 3072 \text{ \AA}}{I_{\text{Sn}} 3075 \text{ \AA}}$ $= -(-1.91) \times \bar{1}.865$	經 校 正 后
	$\log I_{\text{In}}$	$\log I_{\text{Sn}}$	$\log \frac{I_{\text{In}}}{I_{\text{Sn}}}$	$\log I_{\text{In}}$ $\log I_{\text{Sn}}$ $\log \frac{I_{\text{In}}}{I_{\text{Sn}}}$		
$\log C_{\text{In}}$						$\log I_{\text{In}}/I_{\text{Sn}}$
3.983	1.349	1.073	0.276	0.913	$\bar{1}.742$	0.018
3.682	1.150	1.089	0.061	0.550	$\bar{1}.742$	$\bar{1}.803$
3.380	1.028	1.037	$\bar{1}.991$	0.638	$\bar{1}.742$	$\bar{1}.733$
3.080	1.005	1.144	$\bar{1}.861$	0.574	$\bar{1}.742$	$\bar{1}.603$
4.778	0.908	1.208	$\bar{1}.700$	—	$\bar{1}.742$	$\bar{1}.442$

(* 列出的数据为三次平均值)

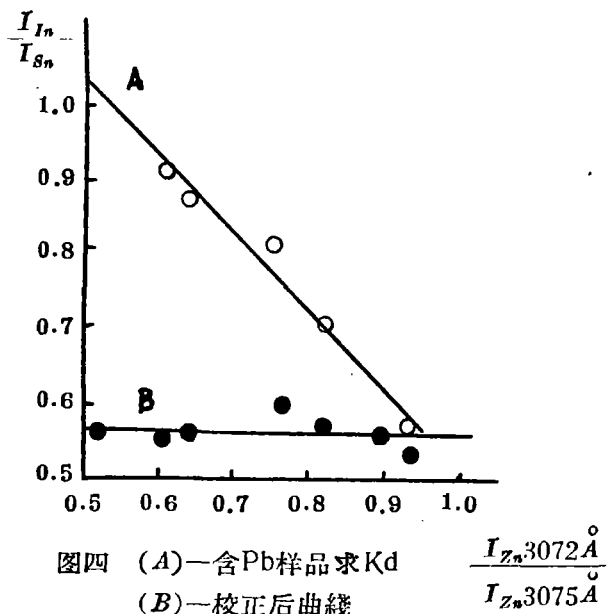
由于 Pb, Na 元素的电离电位都比 Zn 低, 因而它们的引入使得弧温降低, 含 Pb, Na 的工作曲线向上平移, 这现象与阿非契金得的结果是一致的。

针对上述的实验结果, 并根据理论部分所述的校正曲线法进行如下校正。首先测定各组样品中, 当 In 含量不变, 第三元素含量改变时 I_{In}/I_{Sn} 及 $I_{Zn3072 \text{ Å}}/I_{Zn3075 \text{ Å}}$ 值, 以不同的 I_{In}/I_{Sn} 对相应的 $I_{Zn3072 \text{ Å}}/I_{Zn3075 \text{ Å}}$ 作图, 得出相应的 Kd 值, 如图四、五、六的 A 线, Pb, Mn, Na 的 Kd 值列于表五。

表五 各元素的 Kd 值

元素名称	Na	Pb	Mn	混合样品
Kd值	-3.82	-1	-0.4	-3.81

求出 Kd 值以后, 根据第三元素含量固定, In 改变测得相应的 I_{In}/I_{Sn} 及 $I_{Zn3072 \text{ Å}}/I_{Zn3075 \text{ Å}}$ 值, 含 Pb, Mn 等的校正, (即 $\frac{I_{In}^0}{I_{Sn}^0}$) 可以测得的 $\frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 被 $\left(\frac{I_{Zn3072 \text{ Å}}}{I_{Zn3075 \text{ Å}}}\right)^{Kd}$ 相除而得, 而含 Na 的则被 $\left(\frac{I_{Zn3072 \text{ Å}}}{I_{Zn3075 \text{ Å}}}\right)^{\frac{1}{2}Kd}$ 相除而得, 表三、四列出了校正值, 利用校正值作图。从图(二)(三)可以看出, 含 Na 及 Pb 而向上平移的曲线, 已被校正为与不含 Na 及 Pb 的曲线相重合了。此外从(四)(五)(六)的 B 曲线, 及表(六)(七)(八)也可以看出, 不管第三元素含量怎样改变, 经校正后的 I_{In}/I_{Sn} 值基本上是恒定的, 亦即不受第三元素含量改变的影响。



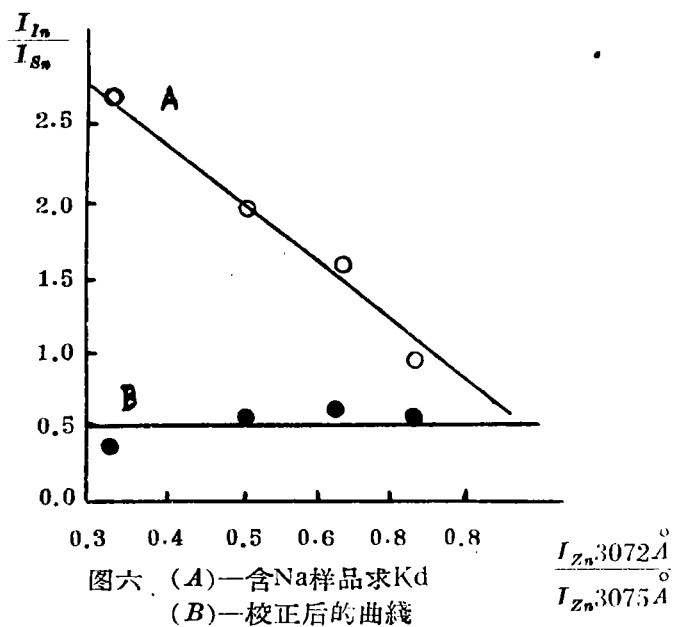
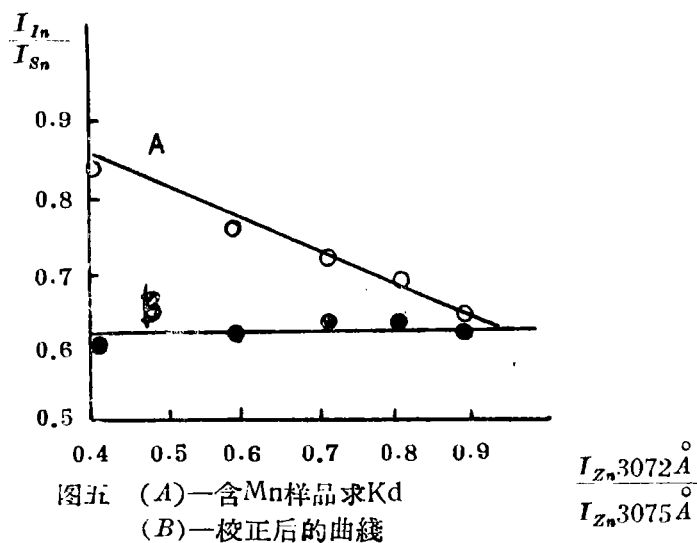


表 六 含不同量 Pb 的数据表

Pb%	未校正值				校 正 项		校 正 后 值	
	$\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$	$\frac{I_{In}}{I_{Sn}}$	$\log \frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	$\frac{I_{Zn} 3702\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	Kd	$-Kd \log \frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	$\log \frac{I^{\circ}_{In}}{I^{\circ}_{Sn}}$	$\frac{I^{\circ}_{In}}{I^{\circ}_{Sn}}$
5	1.751	0.564	1.970	0.933	-1	1.970	1.721	0.526
10	1.792	0.620	1.954	0.900	-1	1.954	1.746	0.557
20	1.845	0.700	1.917	0.826	-1	1.917	1.762	0.578
30	1.905	0.804	1.880	0.759	-1	1.880	1.785	0.600
40	1.955	0.902	1.780	0.603	-1	1.780	1.740	0.549
50	1.933	0.857	1.807	0.641	-1	1.807	1.740	0.549

表 七 含不同量 Mn 的数据表

Mn%	未校正值				校 正 项		校 正 后 值	
	$\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$	$\frac{I_{In}}{I_{Sn}}$	$\log \frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	$\frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	Kd	$-Kd \log \frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	$\log \frac{I^{\circ}_{In}}{I^{\circ}_{Sn}}$	$\frac{I^{\circ}_{In}}{I^{\circ}_{Sn}}$
5	1.813	0.650	1.954	0.900	-0.4	1.982	1.795	0.624
10	1.840	0.692	1.911	0.814	-0.4	1.960	1.800	0.630
20	1.857	0.719	1.855	0.716	-0.4	1.942	1.799	0.630
30	1.880	0.759	1.772	0.592	-0.4	1.909	1.789	0.615
50	1.927	0.845	1.610	0.407	-0.4	1.844	1.771	0.590

表 八 含不同量 Na 的数据表

Na%	未校正值				校 正 项		校 正 后 值	
	$\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$	$\frac{I_{In}}{I_{Sn}}$	$\log \frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	$\frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	$\frac{1}{2} Kd$	$-\frac{1}{2} Kd \log \frac{I_{Zn} 3072\text{\AA}}{I_{Zn} 3075\text{\AA}}$	$\log \frac{I^{\circ}_{In}}{I^{\circ}_{Sn}}$	$\frac{I^{\circ}_{In}}{I^{\circ}_{Sn}}$
5	1.981	0.957	1.869	0.741	-1.91	1.750	1.731	0.538
10	0.186	1.535	1.803	0.635	-1.91	1.622	1.808	0.640
15	0.274	1.880	1.715	0.519	-1.91	1.456	1.730	0.537
20	0.420	2.610	1.530	0.339	-1.91	1.102	1.520	0.330

结 果 讨 论

从实验数据可以看到,第三元素Sb对 $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 基本上没有影响,而Pb, Mn, Mg, Na等第三元素却使 $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 增大,且这种影响随着它们的量的增加而增加,

其中以 Na 的影响最为显著。这些现象主要是由于引入的第三元素具有不同的电离电位所致。已知 Sb 的电离电位较接近于 Zn, 因此它不会导致弧温明显的改变, 而 Pb, Mg, Mn, 尤其是 Na 的电离电位比 Zn 低很多, 使得弧温降低, 特别有利于电离电位比较低的 In 的激发, 使得 In 的谱线强度增强很多。Sn 的电离电位较 In 高, 受到影响少些, 因此 $\log \frac{I_{In}}{I_{Sn}}$ 上升, 工作曲线向上平移。

激发电位相差很大的 Zn 线的强度比 $I_{Zn3072 \text{ \AA}} / I_{Zn3075 \text{ \AA}}$ 的降低也可用来说明引入电离电位低的第三元素时, 弧温是下降了, 且第三元素的含量愈高, 下降愈大, 因 Zn3072 \text{ \AA} 的激发没有, 电位比 Zn3075 \text{ \AA} 高很多。弧温下降, 不利于 Zn3072 \text{ \AA} 的激发, 因而 $I_{Zn3072 \text{ \AA}} / I_{Zn3075 \text{ \AA}}$ 比值降低。

为进一步肯定主要的影响因素是弧温变化的影响, 我们还应用了下面一个式子进行第三元素影响的校正。

$$\log I_i^0 / I_s^0 = \log I_i / I_s - \log f_1 / f_2 \quad (3)$$

$$\text{式中 } f_1 = \frac{I_i(\text{有第三元素})}{I_i(\text{无第三元素})}, \quad f_2 = \frac{I_s(\text{有第三元素})}{I_s(\text{无第三元素})}$$

因此 $\log f_1 / f_2$ 是校正项, 但它所校正的不只是温度的影响而是包括第三元素可能引起的一切影响。

从上面已知, Kd 法校正式如下:

$$\log \frac{I_i^0}{I_s^0} = \log \frac{I_i}{I_s} - Kd \log \frac{I_2}{I_1} \quad (2)$$

如果用两个方法校正后的数值都相同的话, 则 $\log \frac{f_2}{f_1}$ 与 $Kd \log I_2 / I_1$ 是相当的, 结果如表 (7)

表 九

项 别 \ 元 素	Pb	Na
$-\log \frac{f_1}{f_2}$	1.920	1.745
$-Kd \log I_2 / I_1$	1.912	1.742

从表七可以看出, 两个数值是相当的, 已知 $Kd \log \frac{I_2}{I_1}$ 项是纯粹校正由于弧温改变所引起的影响, 从而可以证明了上述第三元素的主要影响是引起弧温的变化, 而不是其他方面的影响, 因此可以用 Kd 校正法进行校正。

综上所述, 完全可以肯定 Pb, Na 等对 In—Sn 分析线对强度比的影响, 随着

元素的电离电位高低不同而不同,且这一影响是由于这些元素降低了弧温的结果,它们的含量愈高,弧温降低愈多。

这一实验还进一步说明了选择分析线对不仅要考虑分析线及内标线的激发电位要尽可能一致,还要考虑内标元素与分析元素的电离电位尽可能一致,才不至于受到弧温变化太大的影响,苏联金恩契布雷格(Гинзбург)[12]也对这问题得出类似的结论。

从Kd校正法的多次实验中知道同一种第三元素的Kd值,不论其含量多大,都是一样的。所以无论标准样品与分析样品间的组成如何不同,不论加入的是什么第三元素,及其含量如何改变,只要它们的影响主要是改变弧温,都能用Kd校正。

因此当求出某元素的Kd值后,在分析谱片上求出相应的 $\frac{I_2}{I_1}$ 值(即 $\frac{I_{Zn^{107}, \text{\AA}}}{I_{Zn^{3075}, \text{\AA}}}$)就能进行校正了。

本工作还合成了一个包含有Na, Mg, Mn, Sb, Pb等元素的混合样品,求出的混合样品的Kd值,与单独含Na时的Kd值相同(表五),这说明了当分析较复杂的混合样品时,可以根据电离电位最低、对弧温影响最大的元素的Kd值进行校正,可以得到满意的结果,但由于时间关系,这方面的工作还是做得不够,有待今后进一步研究。

对于Na的校正为何要以 $\frac{1}{2}$ Kd值才能校正,还未能从理论上得到解决。

参 考 文 献

- (1) Н. А. савинский, зав. лаб., 27, 1003 (1961)
- (2) А. Л. столов, зав. лаб., 28, 1016 (1962)
- (3) G. Holdt, Applied Spec., 16, 96 (1962)
- (4) Makato Nakano, Applied Spec., 16, 165 (1962)
- (5) 潘亚龙 广东省地质中心实验室1959年技术研究报告选编136页。
- (6) Г. В. овечкин Ж. А. Х., 16, 527 (1961)
- (7) Г. В. овечкин Ж. А. Х., 17, 31 (1962)
- (8) Г. В. овечкин Ж. А. Х., 17, 159 (1962)
- (9) Г. В. овечкин Ж. А. Х., 18, 799 (1963)
- (10) Brode J. O. S. A. 39, 478 (1949)
- (11) A. T. Frisque Anal. chem., 32, 1484 (1960)
- (12) В. Л. Гинзбург, ин п. глуховецкая, Опти. и спек., 12, 344 (1962)

摘 要

本文研究了第三元素 Pb, Na 对 In—Sn 分析线对强度比的影响, 肯定了 In—Sn 分析线对强度比的增强是由于上述第三元素引起弧温下降所致。在弗利士克 (Frisque) 的理论基础上, 采用了校正弧温影响的 Kd 校正法进行校正。为此找出了各元素的 Kd 值, 并选择了 $I_{Zn3072 \text{ Å}} / I_{Zn3075 \text{ Å}}$ 的强度比的变化来计算弧温变化程度, 从而算出 $Kd \log \frac{I_{Zn3072 \text{ Å}}}{I_{Zn3075 \text{ Å}}}$ 校正项, 应用此项进行校正, 得出的结果与不存在第三元素时基本上符合。

Influence and Correction of Pb Na on the Intensity Ratio of the Analytical Pair of Lines of In and Sn

Chang Chan—sia, Ma Chen—wu, Chen Ta—yi

A Study of the influence of the "third elements"—Pb, Na on the intensity ratio of analytical Pair of lines of In and Sn in the arc has been made. The increasing of $\log I_{In} / I_{Sn}$ is due to the depressing of the arc temperature caused by the "third elements". Based on the Frisque equation, a correction factor Kd has been found for each "third element" to correct for the arc temperature effect. The change of $I_{Zn3072 \text{ Å}} / I_{Zn3075 \text{ Å}}$ has been chosen to evaluate the extent of the arc temperature change the $Kd \log \frac{I_{Zn3072 \text{ Å}}}{I_{Zn3075 \text{ Å}}}$ term provides a significant improvement in analytical accuracy.