

肖细炼, 王亚夫, 张春林, 等. 交流电弧 – 光电直读发射光谱同时测定碳酸盐矿物中银硼锡的方法研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 699 – 708.

XIAO Xi – lian, WANG Ya – fu, ZHANG Chun – lin, et al. Simultaneous Determination of Silver, Boron and Tin in Carbonate Minerals by Alternating Current – Arc Optoelectronic Direct Reading – Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 699 – 708.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201908020116】

交流电弧 – 光电直读发射光谱同时测定碳酸盐矿物中银硼锡的方法研究

肖细炼^{1,2}, 王亚夫^{1,2}, 张春林^{1,2}, 杨小丽^{1,2}

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205;
2. 中南地质科技创新中心, 湖北 武汉 430205)

摘要: 银硼锡元素的丰度和变化特征可以反映区域成矿条件, 指示矿床或矿化存在。碳酸盐矿物中的银硼锡是勘查地球化学及多目标地球化学中的必测元素, 其测定方法是地球化学元素配套分析方案中必不可少的方法之一。由于碳酸盐矿物与普通的岩石、土壤和水系沉积物不同, 该类矿物主要是灰岩、白云岩等含钙和镁元素比较高的岩石类样品, 同时测定样品中银硼锡的技术难点在于高含量钙镁基体会严重干扰低含量待测元素, 且摄谱过程中由于易产生二氧化碳造成样品飞溅。针对碳酸盐矿物的特殊性, 本文建立了交流电弧 – 光电直读发射光谱同时测定碳酸盐矿物中银硼锡的分析方法。通过优化样品前处理及实验条件, 用 10% 的盐酸处理样品, 消除了基体元素钙和镁的干扰; 以锆 (Ge) 作为内标元素进行定量, 可以消除因电弧激发条件变化以及试样基体组分等外部因素造成干扰的影响; 采用银与长波锆元素组成分析线对, 硼和锡与短波锆元素组成分析线对, 灵敏度较好; 选择天然碳酸盐岩石与人工合成灰岩等 12 种国家一级地球化学标准物质作为标准系列, 使基体组分与样品相类似; 采用分析线和内标线同时扣背景的离线差减法进行背景校正。结果表明: 该方法对银硼锡的检出限分别为 0.008、0.49、0.18 $\mu\text{g/g}$; 方法精密度 (RSD) 对银大于 10%, 其余均优于 10%; 经国家一级地球化学标准物质验证, 银硼锡测定平均值与认定值的对数差值 ($\Delta\lg C$) 均小于或等于 ± 0.05 , 满足多目标区域地球化学调查规范的要求。

关键词: 碳酸盐矿物; 银; 硼; 锡; 盐酸处理; 锆; 交流电弧 – 光电直读发射光谱法

要点:

(1) 在样品前处理中加入 10% 的盐酸, 解决了基体元素干扰问题。

(2) 锆元素作为内标元素进行定量, 消除了外部因素干扰影响。

(3) 离线差减法背景校正解决了背景干扰问题。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

银、硼、锡元素的丰度和变化特征可以反映区域成矿条件, 是研究成矿模型和深化矿床成因认识、查明成矿控制因素的重要依据^[1-2], 碳酸盐矿物主要是灰岩、白云岩等含钙镁元素比较高的岩石, 近年来该类地质样品在地球化学调查项目中具有一定的比例。中国地质调查局从 2002 年开始在全国范围内开展了多目标区域地球化学调查工作, 多目标地球化学填图是多目标区域地球化学调查中最重要、区域性基础性工作内容之一^[3]。碳酸盐矿物中银、硼、锡是多目标地球化学填图中的必测元素, 其测定方法是地球化学元素配套分析方案中必不可少的方法之一^[4-6]。

当前,在国内外地球化学分析领域,地球化学填图 76 元素中大部分元素都是采用电感耦合等离子体质谱^[7-8]、电感耦合等离子体发射光谱^[9-11]、X 射线荧光光谱等大型分析仪器测定^[12-14],但是这些大型仪器同时测定的都是除银、硼、锡以外的元素。碳酸盐矿物中的银、硼、锡由于样品分解有难度、易沾污、试剂空白影响以及基体元素谱线干扰等问题,使得对该三元素的分析测定难尽人意^[15]。碳酸盐矿物中银、硼、锡的同时测定比较成熟的方法是依靠固定进样技术,不需要酸溶或碱熔分解样品的电弧发射光谱法,该方法操作简便、绿色环保、不受试剂空白及谱线干扰。前人采用发射光谱法研究银、硼、锡已有多种报道,但是研究对象有的是基体简单的非地质样品,例如 Flórián 等^[16]和 Tibor 等^[17]都是采用直流电弧测定工业合金或者固体化合物中的杂质元素;有的研究是采用传统的手动混匀、相板译谱等繁琐步骤测定常规地质样品中的银、硼、锡。例如刘江斌等^[18]用电弧原子发射光谱法测定矿石中的锡,有效拓宽了锡的测试范围,可以对矿石中 0.001%~10% 的锡进行测试;姚建贞等^[19]研制了一套高含量的锡标准系列,采用固体发射光谱法,不用稀释直接测定地球化学中的高含量锡,提高了锡的测定上限;余宇等^[20]研究了锡的不同谱线在电弧发射光谱上的分析特性;朱英^[21]研究了适用于有机质较高的样品中银、硼、锡的测定方法;胡跃波等^[22]和辛文芳^[23]研究了发射光谱法测定微量银,通过实验发现高含量锰对银谱线(328.068nm)有干扰;张庆华等^[24]、郑瑞华^[25]和丁春霞等^[26]利用发射光谱法测定了多目标生态地球化学样品中银、硼、锡,结合计算机自动译谱定量分析,使分析技术指标大大提高。吴葆存^[27]、张文华等^[28]虽然研究了碳酸盐样品中微量银、硼、锡的测定,但是采用传统的样品分析方法需经过手动混匀、摄谱仪重叠摄谱、洗相、译谱等操作繁琐的步骤,分析效率低。

近年来,随着仪器的不断发展,电弧直读技术的报道也日渐显现。例如郝志红等^[29]、李小辉^[30]以及肖细炼等^[31]研究了电弧直读技术测定普通岩石、土壤和水系沉积物样品中的银、硼、锡,具有一定的实用性,但是不适用于基体复杂的碳酸盐矿物。碳酸盐矿物中银、硼、锡含量很低(多数样品中银含量范围为 0.01~1.0 $\mu\text{g/g}$,硼为 1.0~10 $\mu\text{g/g}$,锡为 0.1~5.0 $\mu\text{g/g}$),但钙和镁等基体元素含量很高(氧

化钙含量为 30%~60%,氧化镁含量为 1.0%~30%)。若采用发射光谱的洗相和译谱等方法,对分析人员的技术要求高,如果洗相技术掌握不好,相板的背景深,严重干扰待测元素谱线;再者,译谱过程中经常会存在谱线跑偏问题;此外,碳酸盐矿物由于碳酸钙和碳酸镁基体含量高,在摄谱过程中因为高温易产生二氧化碳气体而造成样品飞溅,严重影响了银、硼、锡的测定。针对碳酸盐矿物的特殊性,本文采用交流电弧-光电直读发射光谱法测定碳酸盐矿物中的银、硼、锡。通过滴加一定浓度的盐酸,避免产生二氧化碳干扰测试;在固体缓冲剂中加入内标锗进行内标法定量,采用 CCD 型检测器实现数据直读以及自动混样,提高了分析效率,并且数据稳定性好,灵敏度高。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

激发光源:WJD 型交直流电弧发生器,前置稳压电源,交流电弧,一级电流 3A,起弧 3s 后升到二级电流 15A,保持 22s,共曝光时间 25s。

摄谱仪:WP-100 型一米平面光栅摄谱仪(北京第二光学仪器厂),狭缝宽度 10 μm ,高 4mm,中间光栏高 3.2mm,中心波长 290nm,三透镜照明系统,法国高密度全息光栅,光栅刻线 2400 条/mm,倒线色散率 0.4nm/mm。

CCD 型检测器:分辨率为 0.01nm,一次测量光谱约为 82nm。

30-3 型光谱样品全自动搅拌机(黑龙江省实业矿业勘察技术有限公司):振动频率 50Hz,转速 5r/min,振动时间 24min。

光谱纯石墨电极:上电极为平头柱状,直径 4mm,长 10mm;下电极为细颈杯状,孔径 3.8mm,孔深 4mm,壁厚 0.6mm,细颈直径 2.6mm,颈长 4mm。所用电极购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

1.2 主要试剂

缓冲剂配方组成:焦硫酸钾:氟化钠:三氧化二铝:碳粉=22:20:44:14(质量分数之比,其中内含质量分数为 0.007% 的 GeO_2 作为内标)。基物配方组成为:二氧化硅:三氧化二铝:三氧化二铁:纯白云石:硫酸钠:硫酸钾=72:15:4:4:2.5:2.5(质量分数之比)。所用缓冲剂及基物均购自中

国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

20g/L 的蔗糖 - 乙醇水溶液:2. 0000g 的蔗糖 (分析纯)溶于 100mL 的乙醇水溶液 ($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{去离子水}}=1:1$) 中。

1.3 标准系列的制备

采用天然碳酸盐岩石、人工合成灰岩等 12 种国家一级地球化学标准物质作为标准系列,使各组分既有一定含量范围又有适当梯度。各组分含量见表 1。

表 1 地球化学标准物质及银硼锡含量

Table 1 Geochemical standard substances and content of Ag, B and Sn		待测元素含量 (μg/g)		
标准物质编号	标准物质类型	Ag	B	Sn
		Ag	B	Sn
GBW07129	碳酸盐岩石	0.016	1.3	0.7
GBW07128	碳酸盐岩石	0.021	2.2	0.6
GBW07131	碳酸盐岩石	0.016	6.4	0.7
GBW07136	碳酸盐岩石	0.022	47.7	0.6
GBW07712	合成灰岩	0.030	2.2	0.28
GBW07713	合成灰岩	0.060	5.2	0.58
GBW07714	合成灰岩	0.11	10	1.1
GBW07715	合成灰岩	0.21	20	2.1
GBW07716	合成灰岩	0.51	50	5.1
GBW07717	合成灰岩	1.0	100	10
GBW07718	合成灰岩	2.0	200	20
GBW07719	合成灰岩	5.0	500	50

1.4 实验方法

称取粒径为 0. 074mm 的试样和缓冲剂各 0. 1000g 于 5mL 陶瓷坩埚中,加入一颗直径为 4mm 的小玛瑙珠,后将坩埚置于全自动光谱样品自动搅拌机中振动混合 20min,待试样与缓冲剂完全混匀后装入两根下电极中,装紧装实,先滴入 2 滴 10% (质量分数) 的盐酸分解样品,待样品不再冒气泡后,再滴入 2 滴 20g/L 的蔗糖 - 乙醇水溶液 ($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{去离子水}}=1:1$),于 80℃ 烘箱中恒温 40min 以上。将上下电极正对垂直置于上下电极夹上,且上下电极距离以将近挨着为宜,按照 1. 1 节中的仪器工作条件进行两次平行摄谱,待测元素分析线对 (即待测元素分析线及 Ge 内标线) 强度值和背景值在 CCD 检测器上直读,扣除分析线对各自背景,以分析线对各自扣除背景后的强度比 (即相对强度) 的对数值 $\lg I_1/I_2$ 为纵坐标,以浓度值的对数值 $\Delta \lg C$ 为横坐标,采用二次方程拟合方式绘制标准曲线,以两

次平行摄谱计算结果的平均值为试样中元素的含量,如果试样中元素含量值超过标准曲线测定范围,则用基物作为稀释剂来稀释试样。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度盐酸处理样品的效果

碳酸盐矿物由于含碳酸钙和碳酸镁基体较高,而待测银、硼、锡含量较低,如果采用与常规样品一样的操作流程,基体效应明显,背景深,同时摄谱过程中易产生二氧化碳造成样品飞溅,影响结果的稳定性。因此,本文采用滴加一定浓度的盐酸分解样品,破坏基体结构进而减少基体干扰,同时能除去二氧化碳,从而待测元素能获得较好的测定效果。盐酸加入量以完全润湿样品为宜,通过实验证明,滴 2 滴即可满足要求。

以国家一级地球化学碳酸盐标准物质 GBW07133 为分析对象,按实验方法对该样品重复分析 7 次,考察了盐酸质量分数为 0%、1%、5%、10%、15%、20% 等 6 种浓度对 7 次分析结果相对标准偏差 (RSD) 的影响。由图 1 可知:不加盐酸时,银、硼、锡 7 次重复分析测定结果的 RSD 最大,数据稳定性最差,说明与常规样品一样的操作流程 (不加盐酸) 对分析碳酸盐地质样品不可取;当盐酸浓度在 10% 以下时,测定结果的 RSD 随着浓度的增大而急剧降低,稳定性越来越好;当盐酸浓度达到 10% 及以上时,曲线趋于平缓,测定结果的 RSD 较低,稳定性较好。因此,从节约成本及环保角度综合考虑,实验确定盐酸浓度为 10% 为最佳。

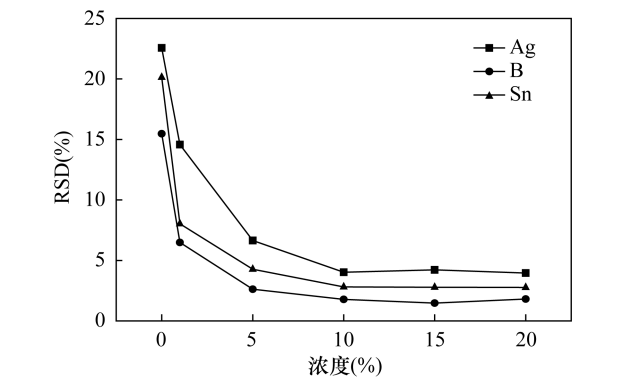


图 1 不同盐酸浓度下测定结果的 RSD 值
Fig.1 RSD values in different concentration of hydrochloric acid

2.2 激发电流

在固体发射光谱分析方法中,电流作为样品的

激发源,通过电流起弧达到高温,蒸发待测元素,并且会直接影响元素的灵敏度、背景值、准确度以及精密度。文献[19]报道以及本文实验表明,选用两级阶梯式激发电流效果较好,一级电流是作为起弧阶段的预激发电流,电流较小,温度较低,起到将样品衔接,并对样品进行预激发作用;之后再升到二级电流,在高温电弧下对样品进行激发,从而辐射出待测元素谱线。通过实验,一级电流在 3A 以下时不起弧,而在 3A 时电弧稳定,样品衔接还不错。因此选择一级电流为 3A。

对于重要的二级电流而言,本文考察了 5、8、10、15、20A 五种二级电流对各元素谱线强度值(该强度值为扣除背景后的净强度,下同)的影响。由图 2 可看出:刚开始随着二级电流增大,各元素谱线强度显著增强,说明各元素正在进行蒸发;当电流达到 15A 之后,谱线强度基本趋于稳定。同时考虑电流过大,则温度过高会造成样品飞溅以及对电极夹损伤大等因素,故选择二级电流为 15A。

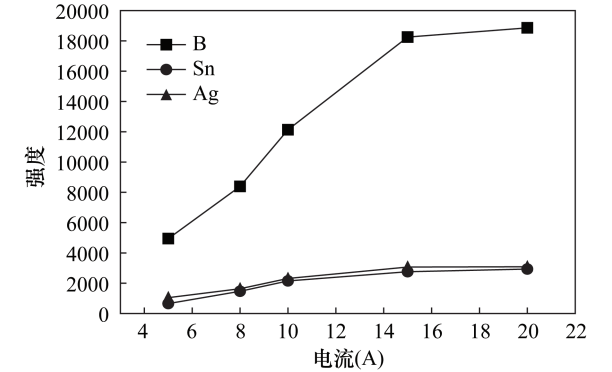


图2 激发电流对谱线强度的影响
Fig.2 Effect of excitation current on the intensity of spectral lines

2.3 曝光时间

在电弧发射光谱分析中,曝光时间是一个很重要的参数,待测元素的谱线信号强度和背景强度均会随曝光时间而不断变化。曝光时间太短,样品未蒸发完全,灵敏度较低,测试结果不好;曝光时间太长,元素背景强度较高,干扰待测元素谱线,且扣除背景后谱线净强度值反而低,测定结果同样不理想,且分析效率也较低。只能采取瞬时积分强度和累积曝光的方式来综合选择合适的曝光时间,以各项测定指标较好以及分析效率高为宜。本文考察了待测元素随曝光时间变化的瞬时强度变化曲线(即蒸发曲线)以及累加强度变化曲线。

由图 3a 可知:瞬时强度值随着曝光时间的增加基本上呈衰减变化,曝光时间 25s 之前的瞬时强度值总体上比 25s 之后的强度值要大,并且 25s 之前的强度值变化幅度总体上也比 25s 之后大,除了 B 元素以外,在 45s 之后信号强度变化基本趋于稳定状态,说明在摄谱过程中随着曝光时间的增加,各元素在蒸发,25s 左右基本上蒸发完全。由图 3b 可知:除了 B 元素以外,其他各元素在 25s 左右累加强度值出现最大值,25s 之后累加强度变化基本趋于稳定状态。因此,综合图 3a 和 b,另考虑到时间太长背景强度加深,净强度值不好从而影响测试指标,以及时间长分析效率低下等方面,选择 25s 曝光时间为宜,同时根据测试指标来看,25s 曝光时间下的各项测定指标均较好。

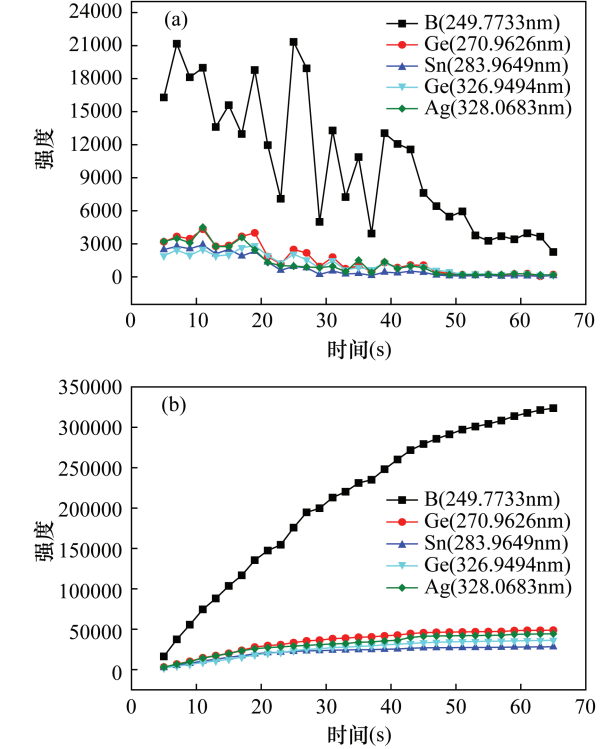


图3 (a)瞬时强度和(b)累加强度变化曲线
Fig.3 Variation curves of (a) instantaneous intensity and (b) cumulative intensity

2.4 缓冲剂的选择

在电弧发射光谱分析中,如果样品不加缓冲剂而单独对样品进行电弧激发,不同待测元素的蒸发速度和行为会有差别,且对于某些特殊样品在摄谱过程中会产生电弧飞溅。本文采用以焦硫酸钾:氟化钠:三氧化二铝:碳粉=22:20:44:14(质量分数之比,其中内含质量分数为 0.007% 的 GeO₂ 作为

内标)比例组成的缓冲剂^[19,29]与样品 1:1 混合均匀,能起到稀释碳酸盐基体、稳定电弧温度以及控制元素蒸发行为一致的作用。从图 3a 瞬时强度变化曲线(即蒸发曲线)中可以看出,银、硼、锡具有基本一致的蒸发行为。因此,该缓冲剂是可行的。

2.5 内标元素及分析线对的选择

内标法可以消除因电弧激发条件变化以及试样基体组分等外部因素造成干扰的影响,从而起到了准确定量的作用。内标元素一般通过定量加入缓冲剂中,本文选择在缓冲剂中加入 0.007% 的 GeO₂ 作为内标^[19,29]。由于在自然界地球化学样品中 Ge 元素含量比较低而且均匀,加入的 Ge 量远远大于样品中的 Ge 量,保证了内标元素 Ge 的量在样品中的一致性;且 Ge 元素的激发能与待测元素接近,并且谱线不受待测元素谱线干扰;再者,从图 3a 和 b 中可以看出,Ge 与银、硼、锡的瞬时强度变化以及累加强度变化行为基本一致。因此,综合考虑,说明该元素作为内标元素是合理的。

待测元素的谱线有多条,一般选择灵敏线作为分析线。同时分析线对的选择也是应该遵循待测元素分析线与其波长附近的内标线组成分析线对进行内标控制原则,以达到最优的方法灵敏度和准确度。依据实验表明,选用短波元素谱线与短波 Ge 谱线组成分析线对,长波元素与长波 Ge 谱线组成分析线对的效果要好。确定选用的方法分析线对见表 2。

表 2 方法的分析线对

待测元素	分析线波长	内标线波长
	(nm)	(nm)
Ag	Ag 328.0683	Ge 326.9494
B	B 249.7733	Ge 270.9626
Sn	Sn 283.9649	Ge 270.9626

2.6 背景校正

在任何光谱分析中,都存在背景干扰,它是由背景连续光谱及杂散光造成,一般为非线性干扰。由于背景干扰信号在绝对值上与样品中待测的低含量元素几乎无关,所以对于低含量元素的测量,背景影响尤为严重,必须进行校正。根据实验表明,采用离线差减法(即待测元素分析线和内标线的信号强度分别减去各自背景强度)背景校正可以很好地解决背景干扰问题。本文以硼元素为例,进行了硼元素的离线差减法背景校正与不扣背景情况下的对比实验。由图 4 可以看出,采用离线差减法背景校正,二

次方程曲线的相关系数要好得多,曲线拟合度较好;同时,两条曲线在低浓度点的相对强度对数值差别较大,所以对于测定低含量样品,不扣背景的数据误差较大,而离线差减法背景校正测定范围内的各项测定指标均较好。

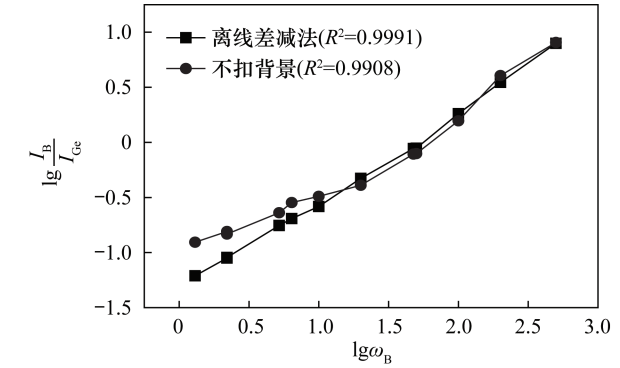


图 4 硼元素背景校正与不扣背景对比

Fig. 4 Comparison of background corection and non-background correction of boron

2.7 分析方法评价

2.7.1 标准曲线和方法测定范围

目前,全国范围内研制的天然碳酸盐标准物质不多,且测定范围和浓度梯度不大,无法单独作为标准系列进行绘制标准曲线使用。本文采用天然碳酸盐岩石与人工合成灰岩等 12 种国家一级地球化学标准物质相结合来共同作为标准系列,建立二次方程拟合标准曲线,基体组分与碳酸盐矿物相类似,尽可能避免了基体干扰对测定结果的影响,同时标准系列测定范围较宽,浓度梯度较大,适合不同含量的样品测定。银、硼、锡二次曲线拟合方程分别为: $y = 0.0294x^2 + 0.953x + 0.6411$, $y = 0.0646x^2 + 0.6289x - 1.2669$, $y = 0.0237x^2 + 0.9306x - 1.0697$; 测定范围(3 倍检出限)分别为 0.024 ~ 5.0 μg/g、1.47 ~ 500 μg/g、0.54 ~ 50 μg/g。

2.7.2 方法精密度和检出限

本文选择 3 种碳酸盐国家一级地球化学标准物质(GBW07127、GBW07131 和 GBW07135)平行测试 12 次,计算其浓度平均值及相对标准偏差(RSD),进行方法精密度实验,结果见表 3;另外,做 12 份空白基物,计算其标准偏差(s_0),以 $3s_0$ 对应的含量作为该方法的检出限。《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DD2005-01)标准中对精密度的要求:含量范围在检出限 3 倍以内, $RSD \leq 17\%$; 含量范围在检出限 3 倍以上, $RSD \leq 10\%$; 含量范围大

于 1% , $RSD\leq 8\%$;从表 3 中看出,除了个别含量低的银元素的 RSD 大于 10% 以外,其余元素的 RSD 均小于 10% ,精密度较好;银、硼、锡的检出限分别为 0. 008、0. 49、0. 18 $\mu\text{g/g}$,满足多目标区域地球化学调查规范的要求(规范中银、硼、锡检出限分别为 0. 02、1. 0、1. 0 $\mu\text{g/g}$)。

表 3 方法精密度
Table 3 Precision tests of the method

标准物质 编号	Ag		B		Sn	
	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
GBW07127	0. 021	10. 52	1. 87	3. 53	0. 69	5. 89
GBW07131	0. 018	11. 31	6. 36	2. 23	0. 71	5. 42
GBW07135	0. 044	8. 20	14. 77	1. 85	1. 11	5. 12

表 4 方法准确度
Table 4 Accuracy tests of the method

待测元素	项目	GBW07127	GBW07130	GBW07131	GBW07132	GBW07133	GBW07134	GBW07135	GBW07136
Ag	认定值($\mu\text{g/g}$)	0. 02	0. 013	0. 016	0. 019	0. 029	0. 035	0. 045	0. 022
	平均值($\mu\text{g/g}$)	0. 021	0. 014	0. 018	0. 022	0. 032	0. 034	0. 044	0. 024
	ΔlgC	0. 02	0. 04	0. 04	0. 05	0. 04	-0. 01	-0. 01	0. 03
B	认定值($\mu\text{g/g}$)	1. 9	1. 47	6. 4	3. 7	3. 1	2. 3	14. 8	47. 7
	平均值($\mu\text{g/g}$)	1. 87	1. 45	6. 36	3. 68	3. 19	2. 29	14. 77	48. 10
	ΔlgC	-0. 01	-0. 01	0. 00	0. 00	0. 01	0. 00	0. 00	0. 00
Sn	认定值($\mu\text{g/g}$)	0. 7	0. 5	0. 7	0. 6	0. 5	0. 9	1. 1	0. 6
	平均值($\mu\text{g/g}$)	0. 69	0. 53	0. 71	0. 57	0. 46	0. 94	1. 11	0. 56
	ΔlgC	0. 00	0. 03	0. 00	-0. 03	-0. 04	0. 02	0. 00	-0. 03

3 结论

碳酸盐矿物中的银、硼、锡含量低,而钙和镁等基体元素含量很高,严重干扰待测元素谱线且摄谱过程中易产生二氧化碳造成样品飞溅,无法进行准确定量。本文针对碳酸盐矿物的特殊性,通过优化样品前处理及相关实验条件,建立了交流电弧-光电直读发射光谱同时测定碳酸盐矿物中银、硼、锡的分析方法。采用加入 10% 的盐酸分解样品,解决了基体元素干扰以及样品飞溅问题。在定量分析上,采用将内标 Ge 元素定量加入缓冲剂中的内标方式进行准确定量,得到了较好的测定效果。

本方法简便快捷、绿色环保,数据能实现直读,相比较传统的手工混样、摄谱仪重叠摄谱、洗相、译谱等操作繁琐的步骤,分析效率显著提高,适合大批量样品的分析,且检出限低、测定范围宽,满足多目标区域地球化学调查规范的要求。

2. 7. 3 方法准确度

选择 8 种碳酸盐国家一级地球化学标准物质(GBW07127、GBW07130、GBW07131、GBW07132、GBW07133、GBW07134、GBW07135、GBW07136)平行做双份,以双份的平均值为测定结果,与其认定值进行对比,计算 ΔlgC (测定平均值与认定值的对数差值),从而验证方法准确度,结果见表 5。

《多目标区域地球化学调查规范(1: 250000)》(DD2005-01)中对准确度的要求为:元素含量范围在检出限 3 倍以内, $\Delta\text{lgC}\leq \pm 0. 1$;元素含量范围在检出限 3 倍以上, $\Delta\text{lgC}\leq \pm 0. 05$;元素含量范围大于 1% , $\Delta\text{lgC}\leq \pm 0. 04$ 。从表 4 中的数据可以看出, $\Delta\text{lgC}\leq \pm 0. 05$,准确度较好,满足多目标区域地球化学调查规范的要求。

4 参考文献

[1] 赵博,张德会,于蕾,等. 从克拉克值到元素的地球化学性质或行为再到成矿作用[J]. 矿物岩石地球化学通报,2014(2):252-261.

Zhao B, Zhang D H, Yu L, et al. From clark values to elemental geochemical properties or behaviors, and to mineralization[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014(2):252-261.

[2] 李惠,张国义,禹斌,等. 构造叠加晕找盲矿法及其在矿山深部找矿效果[J]. 地学前缘, 2010, 17(1):287-293.

Li H, Zhang G Y, Yu B, et al. Structural superimposed halos method for prospecting blind ore-body in the deep of ore districts[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(1):287-293.

[3] 张勤. 多目标地球化学填图中的 54 种指标配套分析方案和分析质量监控系统[J]. 第四纪研究, 2005, 5(3):292-297.

- Zhang Q. A complete set of analytical schemes and analytical data monitoring systems for determinations of 54 components in multi-purpose geochemical mapping [J]. *Quaternary Sciences*, 2005, 5(3): 292–297.
- [4] 陈郑辉,王登红,盛继福,等. 中国锡矿成矿规律概要[J]. *地质学报*, 2015, 89(6): 1026–1037.
- Chen Z H, Wang D H, Sheng J F, et al. The metallogenic regularity of tin deposits in China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(6): 1026–1037.
- [5] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第四分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011: 781–787.
- The editorial committee of *Rock and Mineral Analysis*. *Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. IV)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 781–787.
- [6] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社, 2004: 220–226.
- Ye J Y, Jiang B L. *Regional geochemical exploration sample analysis method* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 220–226.
- [7] Eggin S M, Woodhead J D, Kinslet L, et al. A sample method for the precise analysis determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation [J]. *Chemical Geology*, 1996, 134: 311–326.
- [8] 胡圣虹,陈爱芳,林守麟,等. 地质样品中40个微量、痕量、超痕量元素的 ICP-MS 分析研究[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2000, 25(2): 186–190.
- Hu S H, Chen A F, Lin S L, et al. ICP-MS analytical research into 40 trace and ultra-trace elements in geological samples [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(2): 186–190.
- [9] Ralf M, Jürgen H, Heike T, et al. Multielement trace determination in SiC powders: Assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV-ICP-OES and DC arc OES [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383: 1060–1074.
- [10] 王艳君,蒋晓光,张彦甫,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铜磁铁矿中铜、锰、铝、钙、镁、钛和磷的含量[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(3): 64–69.
- Wang Y J, Jiang X G, Zhang Y F, et al. Determination of Cu, Mn, Al, Ca, Mg, Ti and P in copper magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2015, 5(3): 64–69.
- [11] 石华,陶莉萍,安国荣. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)碳酸盐型石墨中硅、铁、铝等9种元素[J]. *中国无机分析化学*, 2016, 6(1): 59–61.
- Shi H, Tao L P, An G R. Determination of nine elements in carbonate graphite ores by ICP-AES [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(1): 59–61.
- [12] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X射线荧光光谱法测定化探样品中主、次和痕量组分[J]. *理化检验(化学分册)*, 2005, 41(8): 547–552.
- Zhang Q, Fan S Z, Pan Y S, et al. X-ray fluorescence spectrometric determination of major, minor and trace elements in geochemical samples [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2005, 41(8): 547–552.
- [13] 张勤,李国会,樊守忠,等. X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等42种主次和痕量元素[J]. *分析试验室*, 2008, 27(11): 51–57.
- Zhang Q, Li G H, Fan S Z, et al. Study on determination of 42 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(11): 51–57.
- [14] 童晓民,王楠,董再蒸. 低稀释比熔片X射线荧光法分析钼铅矿中主次微量元素[J]. *分析试验室*, 2019, 38(3): 369–373.
- Tong X M, Wang N, Dong Z Z. X-ray fluorescence analysis of major minor and minor elements in molybdenum concentrates using fused glass disc method with low dilution ratio [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(3): 369–373.
- [15] 王鹤龄,李光一,曲少鹏,等. 氟化物固体缓冲剂-交流电弧直读发射光谱法测定化探样品中易挥发与难挥发微量元素[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4): 367–373.
- Wang H L, Li G Y, Qu S P, et al. Determination of volatile and nonvolatile trace elements in geochemical samples by fluoride solid buffer-AC arc direct reading emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4): 367–373.
- [16] Flórián K, Fischer W, Nickel H. Direct solid sample analysis of SiC-powders by DC glow discharge and DC-arc emission spectroscopy [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 349: 174–175.
- [17] Tibor K, Jürgen H, Otto F. Determination of trace metals in industrial boron carbide by solid sampling optical emission spectrometry. Optimization of DC arc excitation (current, atmosphere and chemical modifier) [J]. *Microchimica Acta*, 2007, 156: 231–243.

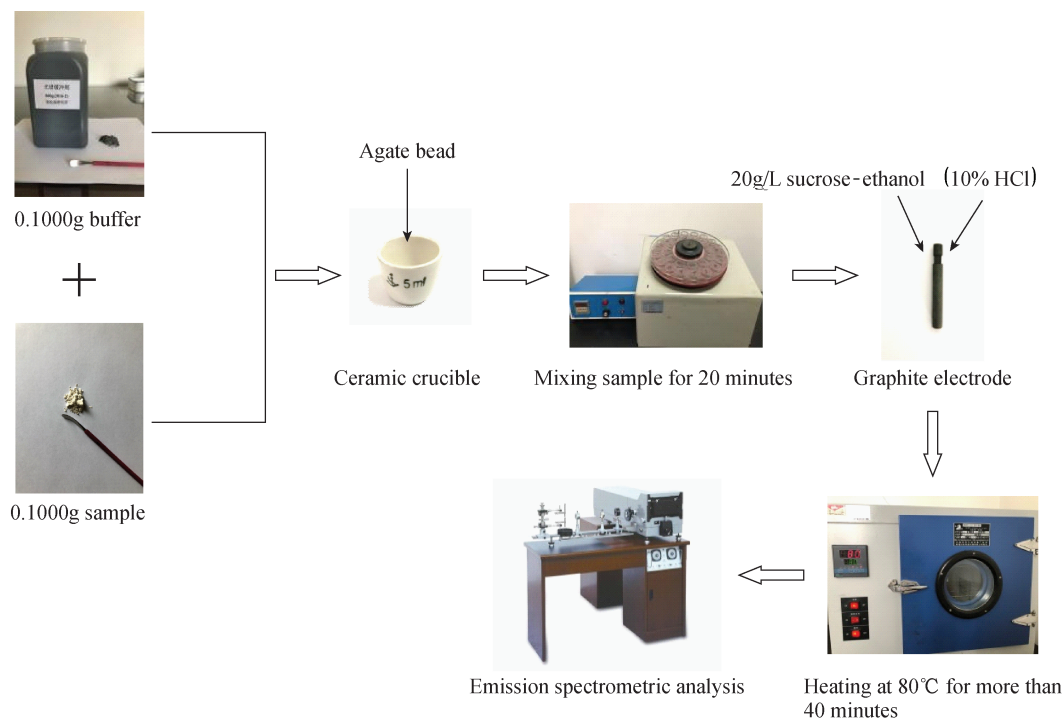
- [18] 刘江斌,武永芝. 原子发射光谱法快速测定矿石中锡[J]. 冶金分析,2013,33(3):65-68.
Liu J B, Wu Y Z. Rapid determination of tin in ore by atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2013,33(3):65-68.
- [19] 姚建贞,郝志红,唐瑞玲,等. 固体发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(11):3124-3127.
Yao J Z, Hao Z H, Tang R L, et al. Determination of high content of tin in geochemical samples by solid emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013,33(11):3124-3127.
- [20] 余宇,和振云,毛振才,等. 交流电弧发射光谱的不同灵敏度谱线测定锡[J]. 岩矿测试,2013,32(1):44-47.
Yu Y, He Z Y, Mao Z C, et al. Determination of tin by spectral lines with different sensitivity of alternating current arc emission spectroscopy [J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(1):44-47.
- [21] 朱英. 改进电极发射光谱法测定地球化学样品中 Ag、B、Sn [J]. 资源环境与工程,2007,21(4):489-491.
Zhu Y. Measuring Ag, B, Sn in the geochemical sample based on modified electrode emission spectra method [J]. Resources Environment & Engineering, 2007, 21(4):489-491.
- [22] 胡跃波,石亚萍,李蓓,等. 交流电弧原子发射光谱法测定地质样品中的微量银[J]. 理化检验(化学分册),2015,51(10):1414-1417.
Hu Y B, Shi Y P, Li B, et al. Determination of trace silver in geological samples by AC-AES [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015,51(10):1414-1417.
- [23] 辛文芳. 交流电弧原子发射光谱法测定锶矿石中银[J]. 冶金分析,2016,36(8):56-59.
Xin W F. Determination of silver in strontium ore by alternating current Arc atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2016,36(8):56-59.
- [24] 张庆华,万飞,杨婷. 发射光谱深孔大电极法测定硼、锡、银[J]. 吉林地质,2009,28(2):110-112.
Zhang Q H, Wan F, Yang T. Determination of boron, tin and silver by emission spectroscopy deep hole, large electrode method [J]. Jilin Geology, 2009, 28(2):110-112.
- [25] 郑瑞华. 水平电极发射光谱法测定多目标生态地球化学土壤样品中的银[J]. 福建分析测试,2007,16(3):38-41.
Zheng R H. Determination of silver in multi-purposes eco-geochemistry soil samples by level electrode emission spectrometry [J]. Fujian Analysis and Testing, 2007,16(3):38-41.
- [26] 丁春霞,王琳,孙慧莹,等. 发射光谱法测定生态地球化学调查样品中的银锡硼[J]. 黄金,2012,33(10):55-58.
Ding C X, Wang L, Sun H Y, et al. Determination of silver, tin and boron in ecological geochemistry samples by emission spectrometry [J]. Gold, 2012, 33(10):55-58.
- [27] 吴葆存. 发射光谱法测定碳酸盐岩矿样品中的银、锡、硼[J]. 黄金,2003,24(11):46-47.
Wu B C. Determination of silver, tin and boron in carbonate rock ore sample by atomic emission spectrometry (AES) [J]. Gold,2003,24(11):46-47.
- [28] 张文华,张芳. 发射光谱法测定碳酸盐岩石样品中8个痕量元素[J]. 岩矿测试,1995,14(1):37-40.
Zhang W H, Zhang F. Determination of 8 trace elements in carbonate rock samples by emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,1995,14(1):37-40.
- [29] 郝志红,姚建贞,唐瑞玲,等. 直流电弧全谱直读原子发射光谱法(DC-ARC-AES)测定地球化学样品中痕量硼、钼、银、锡、铅的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(2):527-533.
Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Study on the method for the determination of trace boron, molybdenum, silver, tin, lead in geochemical samples by direct current arc of full spectrum direct reading atomic emission spectroscopy (DC-ARC-AES) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2015,35(2):527-533.
- [30] 李小辉. 交流电弧直读原子发射光谱法快速测定钼矿石中的银[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(6):716-718.
Li X H. Rapid determination of silver in molybdenum ore by AC direct reading atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017,53(6):716-718.
- [31] 肖细炼,王亚夫,陈燕波,等. 交流电弧光电直读发射光谱法测定地球化学样品中银硼锡[J]. 冶金分析,2018,38(7):27-32.
Xiao X L, Wang Y F, Chen Y B, et al. Determination of silver, boron and tin in geochemical samples by alternating current arc optoelectronic direct reading emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2018,38(7):27-32.

Simultaneous Determination of Silver, Boron and Tin in Carbonate Minerals by Alternating Current – Arc Optoelectronic Direct Reading – Emission Spectrometry

XIAO Xi – lian^{1,2}, WANG Ya – fu^{1,2}, ZHANG Chun – lin^{1,2}, YANG Xiao – li^{1,2}
(1. Wuhan Center of China Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, China;
2. Central South China Innovation Center for Geosciences, Wuhan 430205, China)

HIGHLIGHTS

- (1) 10% hydrochloric acid was added during sample pretreatment to solve the interference problem of matrix elements.
- (2) Germanium was used as the internal standard element for quantitative analysis to eliminate the interference of external factors.
- (3) The off – line subtraction background correction method solved the problem of background interference.



ABSTRACT

BACKGROUND: The abundances and variation characteristics of silver, boron and tin reflect the regional metallogenic conditions and indicate the existence of deposits or mineralization. Silver, boron and tin in carbonate minerals are elements that must be determined in exploration geochemistry and multi – objective geochemistry. The analytical method was one of the essential methods in the matching analysis scheme of geochemical elements. Because carbonate minerals are different from common rocks, soils and water – based sediments, these minerals are mainly limestone, dolomite and other rock samples with relatively high calcium and magnesium elements, and the technical difficulty in determining silver, boron and tin in these samples is that the high content of calcium and magnesium matrix will seriously disturb the elements with low contents to be measured, and the sample is easily contaminated due to carbon dioxide during the spectrum recording process.

OBJECTIVES: To solve the problems of rapid and accurate determination of silver, boron and tin in carbonate minerals.

METHODS: In view of the particularity of carbonate minerals, an analytical method for the simultaneous determination of silver, boron and tin in carbonate minerals by alternating current – arc optoelectronic direct reading – optical spectrometry (AC – Arc – OES) was established.

RESULTS: By using 10% hydrochloric acid to digest the sample, the interference of matrix elements, calcium and magnesium, was eliminated. Germanium was used as the internal standard element for quantitative analysis, which eliminated the influence of external factors, such as the change of arc excitation conditions and matrix composition of the sample. The silver element and the long wave germanium element were used to form the analysis line pair, and the boron and tin element and the short wave germanium element were used to form the analysis line pair with good sensitivity. Twelve national geochemical reference materials, such as natural carbonate rock and synthetic limestone, were selected as the standard series. The matrix components were similar to those of the samples. The method of off – line subtraction was used to correct the background. The detection limits of the method for silver, boron and tin were 0.008μg/g, 0.49μg/g and 0.18μg/g, respectively. The precision of the method was larger than 10% for silver, and that of other elements was better than 10%. The accuracy of the method was verified by the national level geochemical reference materials, and the logarithm difference between the average value and the certified value of the reference materials was less than or equal to ±0.05.

CONCLUSIONS: This method was used to solve the problem of rapid determination of silver, boron and tin in carbonate minerals. It is simple and fast, and suitable for the determination of a large numbers of samples. All of the technical indices of the method meet the requirements of multi – objective regional geochemical survey specifications.

KEY WORDS: carbonate minerals; silver; boron; tin; hydrochloric acid treatment; germanium; alternating current – arc optoelectronic direct reading – emission spectrometry