

马景治, 曲少鹏, 李光一, 等. 固体进样-发射光谱法同时测定地球化学样品中铜铅锌镍[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 1007-1016.
MA Jingzhi, QU Shaopeng, LI Guangyi, et al. Simultaneous Determination of Copper, Lead, Zinc and Nickel in Geochemical Samples by Emission Spectrometry with Solid Sampling Technique[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 1007-1016.
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11-2131/td. 202202230030】

固体进样-发射光谱法同时测定地球化学样品中铜铅锌镍

马景治¹, 曲少鹏¹, 李光一¹, 董学兵², 吴萌², 吴俊¹, 李策¹, 董学林^{1,3*}

- (1. 自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;
2. 湖北华祥地质环境检测科技有限公司, 湖北 武汉 430034;
3. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室, 湖北省地质局, 湖北 武汉 430034)

摘要: 快速检测地球化学样品中铜铅锌镍的含量可及时了解重金属污染情况, 方便有效治理。本文采用固体进样技术, 建立了交流电弧直读原子发射光谱同时测定地球化学样品中铜、铅、锌、镍的方法。以氟化钠、氧化铝、二氧化硅、碳粉为缓冲剂, 锆为内标元素, 优选了各元素分析线对, 曝光时间分别为 25s。采用国家一级标准物质对合成硅酸盐标准曲线进行校正从而降低基体干扰; 同时选择灵敏线和次灵敏线两条分析谱线, 不仅提高了准确度也扩大了元素可测定的线性范围; 采用两次平行分析计算平均值进一步提高分析精度。方法检出限为铜 0. 45μg/g, 铅 1. 46μg/g, 锌 2. 40μg/g, 镍 1. 58μg/g; 精密度为铜 1. 36%~6. 25%, 铅 1. 17%~8. 06%, 锌 1. 64%~9. 68%, 镍 0. 91%~5. 31%。采用该方法对土壤、沉积物、岩石国家一级标准物质进行分析, 测定值与标准值一致, |ΔlogC| 均≤0. 05, 实际样品和外部质控样品测试合格率均在 90% 以上。本方法主要特点体现在: 固体进样技术操作简单, 相比酸溶处理后测定更加环保, 同时避免了由试剂空白、器皿等带来的污染; 采用两次摄谱计算平均强度, 相比文献报道的单次分析的结果更加准确, 分析精度更高, 各项指标优于 DZ/T 0130. 5—2006 中多目标地球化学调查(1: 250000) 规范要求。

关键词: 地球化学样品; 重金属元素; 固体进样; 发射光谱法

要点:

- (1) 采用内标法和两次分析计算平均值的方法, 有效地改善了分析精度。
(2) 同时选择灵敏和次灵敏线进行分析, 针对不同含量的样品选择不同的谱线, 拓宽了元素的可测定范围。
(3) 固体进样的前处理简单, 采用光电直读系统代替感光相板, 提高了分析质量和效率。

中图分类号: O657. 31 **文献标识码:** B

快速、准确地检测重金属(铜、铅、锌、镍)含量对环境质量评估和污染防治具有重要意义。自中国“土十条”实施以来, 各地区陆续启动了土地污染调查项目, 为国家实施土壤污染分段治理、工农业用地、区域分类提供支撑^[1-2]。目前测定地球化学样品中铜铅锌镍常用的技术主要有电感耦合等离子体发射光谱法^[3-5]、电感耦合等离子体质谱法^[6-7]、原子吸收光谱法等^[8-10], 这些分析技术的准确度高、精

密度好, 然而在测试前样品需要经过大量酸或碱消解处理, 产生污染环境的废液、废气; 另外, 复杂的前处理技术难以服务于野外现场分析测试, 不利于对地质背景的快速筛查。固体进样技术可有效地简化样品前处理, 具有绿色环保、简单快速等优点, 近年来得到迅速发展和应用^[11]。如徐鹏等^[12]通过对基体改进剂、灰化温度及原子化温度等条件优化, 采用固体进样-石墨炉原子吸收光谱法分析了土壤样品

收稿日期: 2022-02-23; 修回日期: 2022-04-01; 接受日期: 2022-04-30
基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903002); 湖北省地质局科技项目(KJ2021-17)
第一作者: 马景治, 硕士, 工程师, 从事地质样品中无机元素分析方法研究。E-mail: cugedu@ 163. com。
通信作者: 董学林, 博士, 高级工程师, 从事地质样品测试技术及环境污染物检测工作。E-mail: dongxlin109@ 126. com。

中砷、镉、锌等 9 种重金属,该方法的相对标准偏差优于 7%,检出限均低于 0.1223ng;Ravansari 等^[13]系统报道了便携式 XRF 在土壤田间的应用,实现了多元素快速检测,测试范围从痕量到常量,然而易受样品基体、谱线干扰、仪器漂移等因素影响,分析精密度和准确度方面还有所欠缺;乔磊等^[14]采用固体进样-电热蒸发-车载电感耦合等离子体质谱法分析了土壤样品中镉、铜、锌等 7 种重金属,该方法的相对标准偏差优于 7%,相对误差小于 5%,适用于环境现场大批量样品中重金属的测定;Yi 等^[15]提出了一种操作简单且成本低的固液转化前处理方法,通过超声振动和离心作用提取土壤中的有效重金属,利用激光诱导击穿光谱(LIBS)分析了土壤中的有效镉和铅,检出限分别为 0.067μg/g、0.94μg/g,优于常规 LIBS 方法的检出限。由此可见,直接固体进样与不同检测器联用已成为一种具有广阔应用前景的分析技术。

固体进样-交流电弧直读原子发射光谱仪无需冷却循环水、辅助气等外部设备,是一种结构相对简单的分析仪器^[16-18]。本文作者单位科研团队采用 CCD 信号接收系统代替传统的感光相板,实现了光信号直接转化为电信号,具有数据采集迅速、像素敏感度高的优势;开发的数据采集与处理软件,摒弃了传统的相板、洗相、译谱等过程,大大提高了数据处理效率^[19-23],这为仪器的小型化、商品化提供了可能。该技术已被应用于地球化学样品中银、硼、锡等元素的分析,并成为勘查地球化学样品配套分析方法之一^[24-28]。

本文使用振动搅拌机在 2100Hz 振动频率下对样品进行处理,装入电极后采用固体进样技术,交流电弧直读原子发射光谱同时测定地球化学样品中的铜、铅、锌、镍含量。使用土壤、水系沉积物国家一级标准物质对合成硅酸盐标准曲线进行校正,以降低基体干扰,采用内标法和两次平行分析计算平均值提高方法精度,在最佳的缓冲剂成分配比和曝光时间条件下,根据样品含量对待测元素谱线进行选择,在 265~344nm 波长范围内进行测试,一次性准确地检测出地球化学样品中的铜铅锌镍含量。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

CCD-I 型电弧直读发射光谱仪(湖北省地质实验测试中心研制)。

CCD 检测器(湖北省地质实验测试中心):六块 CCD 一次测量光谱范围约 82nm。

全息闪耀光栅:光栅刻线 2400 条/mm,色散倒数 0.37nm/mm。

激发光源:WJD 型交直流电弧发生器,预燃时间 3s,预燃电流 5A,激发时间 25s,激发电流 15A,背景采集时间 6s。

XZJ-48 型振动搅拌机(武汉探矿机械厂):频率范围 0~4000Hz。

BSA124S 型电子天平(塞多利斯科学仪器有限公司)。

1.2 材料和主要试剂

电极规格:光谱纯石墨电极。上电极为平头圆柱状,直径 3.0mm,长 10mm,下电极为细颈杯状,直径 4.0mm,孔深 6.0mm,壁厚 1.0mm,细颈直径 2.6mm,颈长 4.0mm,距离杯口 5.0mm 处打对孔。

光谱缓冲剂:成分组成为氟化钠:氧化铝:二氧化硅:碳粉=25:20:35:20(质量分数之比,其中含有 0.01% GeO₂ 作为内标),于玛瑙研钵中混合均匀,放置在干燥试剂瓶中备用。

合成硅酸盐基物:成分组成为二氧化硅:氧化铝:氧化铁:纯白云石:硫酸钠:硫酸钾=72:15:4:4:2.5:2.5(质量分数之比)。

蔗糖-乙醇溶液(20g/L):称取 20.0g 蔗糖溶于 500mL 乙醇-水溶液中,然后用乙醇-水溶液定容至 1L。

1.3 实验样品

以下四类标准物质均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。其中合成硅酸盐标准样品用于制作标准曲线;土壤、水系沉积物、岩石国家一级标准物质主要用于对标准曲线进行校准以及对方法进行评价。

合成硅酸盐光谱分析标准物质:GBW07701~GBW07709。

土壤国家一级标准物质:GBW07402、GBW07403、GBW07423、GBW07424、GBW07426、GBW07427、GBW07430、GBW07448。

水系沉积物国家一级标准物质:GBW07301a、GBW07302a、GBW07305a、GBW07307a、GBW07311、GBW07331、GBW07360、GBW07361、GBW07364、GBW07365、GBW07366、GBW07376。

岩石国家一级标准物质:GBW07104。

实验涉及的实际样品来自 1:25 万地球化学普

查样品;外部质控样购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。实际样品和外部质控样均用于验证方法的重复性和可靠性。

1.4 分析过程

将样品破碎粒径小于 74 μm 后装袋于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 1h,分别称取 0.1600g 样品和 0.1600g 缓冲剂于 5mL 瓷坩埚中,加入一颗直径为 4mm 的玛瑙珠,将坩埚置于自动搅拌机上振动混样 14min,样品倒入玛瑙研钵,装入两根下电极中压紧,滴加 2 滴 2%蔗糖-乙醇溶液,置于 75 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 1h。采用垂直电极方式于交流电弧发射光谱仪上摄谱,利用内标法对谱线强度校正,仪器自带软件计算两次分析平均值,给出铜、铅、锌、镍含量。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

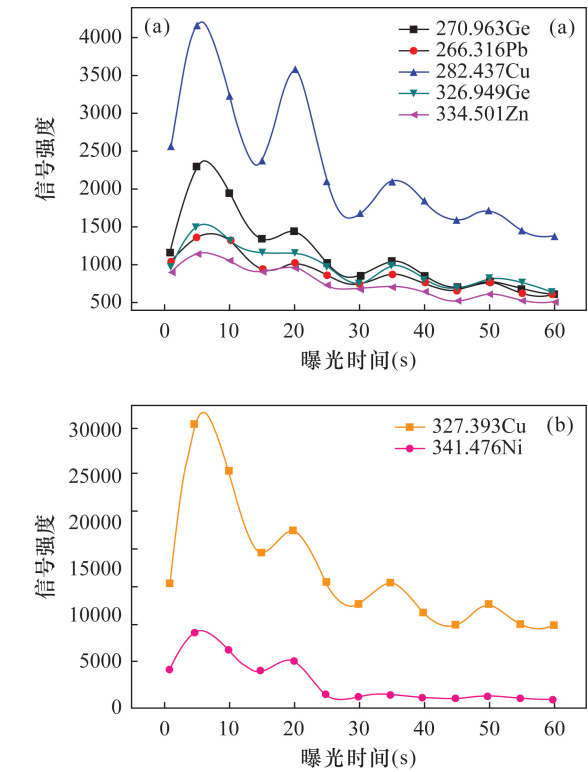
2.1.1 缓冲剂

缓冲剂在发射光谱分析中有重要作用,可以稳定电弧温度,调节被测元素的蒸发行为,从而提高测试准确度和精密度。关于缓冲剂的机理和配比已有学者作了深入研究。缓冲剂通常由焦硫酸钾、氧化铝、二氧化硅、氧化铁、氟化钠、碳粉等组成^[19,29-31]。

本文采用氟化钠、氧化铝、二氧化硅、碳粉为缓冲剂。碱金属的沸点低,可以稳定电弧温度,有效地降低由样品基体组成不同对激发性能的影响,同时降低了光谱背景;卤素元素在高温下与分析元素发生卤化反应,其中氟化反应效率高,可有效地提高分析谱线的强度;碳粉的加入可以减小电弧激发过程中样品喷溅、熔珠脱落现象,对于维持电弧稳定起到重要作用;硅、铝的加入可以减少基体差异对强度的影响。最终缓冲剂混合比例确定为:氟化钠:氧化铝:二氧化硅:碳粉=25:20:35:20。按照本实验方法将合成硅酸盐标准物质 GBW07705 进行处理,测试蒸发曲线,如图 1 中 a 和 b 所示,加入缓冲剂后各元素蒸发性能一致,说明该缓冲剂是可行的。

2.1.2 内标元素和分析线对

内标元素的加入可以有效地消除或减少由于光源波动、元素蒸发行为不一致等因素引起的测量误差。选用内标元素主要遵循以下原则:①测试样品中不含有所选的内标元素;②内标元素和分析元素的蒸发行为尽量一致,激发能接近;③每个样品中内标元素含量保持一致,并且与分析元素之间不存在谱线干扰。从图 1 可以看出,锗的蒸发行为与分析元素蒸发行为一致,同时地质样品中锗含量低、品位



a—蒸发曲线: Ge (270.963nm), Pb (266.316nm), Cu (282.437nm), Ge (326.949nm), Zn (334.501nm);
b—蒸发曲线: Cu (327.393nm), Ni (341.476nm)。

图 1 元素蒸发曲线

Fig. 1 Evaporation curves of elements

均一,本实验将二氧化锗加入到缓冲剂中,其含量控制在 0.01%,约高于样品本身含量 50 倍^[17,30,32]。

分析谱线的选择既要保证有足够高的谱线强度,又要保证没有其他元素的谱线干扰。通常在分析高含量样品时,选用灵敏度低的谱线;分析低含量样品时,选用灵敏度高的谱线。分析线对的选择应遵循谱线就近原则,即短波分析线与短波内标线组成分析线对,长波分析线与长波内标线组成分析线对。按照表 1 谱线选用情况,实验表明分析结果的精密度、准确度等指标满足测试要求。

表 1 分析谱线、内标线和方法测试范围

Table 1 Analytical lines, internal standard lines and measurement range of the method

元素	分析线 (nm)	Ge 内标线 (nm)	测定范围 ($\mu\text{g/g}$)
Pb	266.316	270.963	10~1000
Cu	282.437	270.963	50~1000
Cu	327.393	326.949	2~50
Zn	334.501	326.949	5~1000
Ni	341.476	326.949	2~200

2.1.3 曝光时间

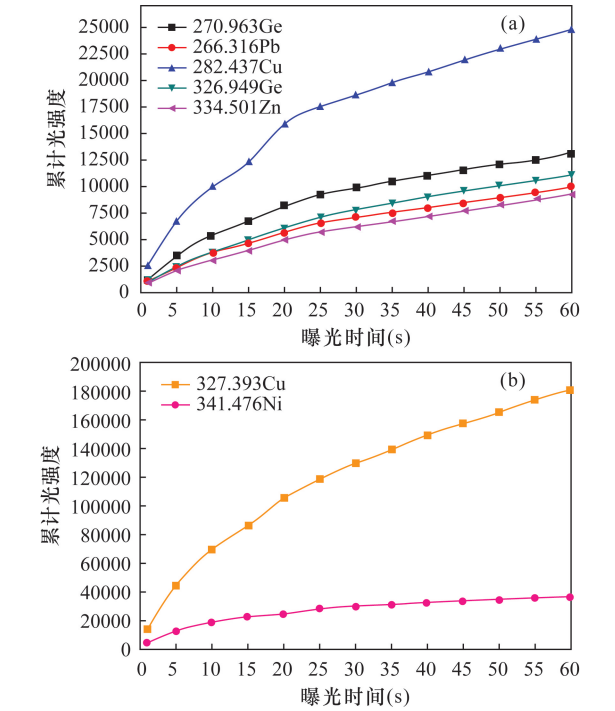
交流电弧发射光谱中,待测元素的信号强度会随曝光时间不断地变化,选择合适的曝光时间对降低检出限、提高准确度和精密度具有重要的作用^[33-37]。按照实验方法对合成硅酸盐标准样品 GBW07705 进行分析,记录不同曝光时间下累计光强。由图 2 可知,累计光强在 0~25s 内随曝光时间的增加较显著;25s 后随曝光时间的增加变化不明显。同时分析元素和内标元素的蒸发行为趋于一致,本实验曝光时间选择 25s。

2.2 标准曲线校正

采用合成硅酸盐光谱分析标准物质(GBW07701~GBW07709)绘制标准曲线,再用国家一级标准物质(岩石、土壤和水系沉积物)对标准曲线进行第二次拟合。表 2 列出了二次拟合前后对 10 个标准物质(GBW07403、GBW07404、GBW07423、GBW07430、GBW07448、GBW07301a、GBW07307a、GBW07331、GBW07311、GBW07360)进行分析的数据,通过标准物质第二次拟合后有效地降低了基体干扰,得到的结果准确度更优。

2.3 双次平行分析结果的验证

采用固体进样-原子发射光谱法测定地球化学样品中的微量元素时,弧焰的不稳定性、固体混样的



a—累计光强曲线: Ge (270.963nm), Pb (266.316nm), Cu (282.437nm), Ge (326.949nm), Zn (334.501nm);
b—累计光强曲线: Cu (327.393nm), Ni (341.476nm)。

图 2 累计光强随曝光时间的变化趋势

Fig. 2 Variation trends of cumulative light intensity with exposure time

表 2 标准曲线校正前后准确度结果比对

Table 2 Comparison of accuracy results for before and after calibration of standard curve

标准物质 编号	Cu 含量标准值 (μg/g)	校正前		校正后		Pb 含量标准值 (μg/g)	校正前		校正后	
		Cu 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC	Cu 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC		Pb 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC	Pb 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC
GBW07403	11.4±1.6	10.6	-0.03	11.5	0.00	26.0±4.0	21.4	-0.08	26.7	0.01
GBW07404	40.0±4.0	47.1	0.07	41.0	0.01	58.0±7.0	55.4	-0.02	61.5	0.03
GBW07423	25.0±3.0	28.7	0.06	26.9	0.03	25.0±3.0	21.6	-0.06	26.9	0.03
GBW07430	32.0±2.0	33.5	0.02	30.7	-0.02	61.0±2.0	59.3	-0.01	65.2	0.03
GBW07448	16.0±0.5	17.0	0.03	17.2	0.03	18.7±0.9	16.9	-0.04	21.6	0.06
GBW07301a	28.0±2.0	30.9	0.04	28.6	0.01	31.0±4.0	25.4	-0.09	31.0	0.00
GBW07307a	22.5±1.0	24.5	0.04	23.5	0.02	555±19	670	0.08	549	0.00
GBW07331	44.0±1.3	44.7	0.01	39.2	-0.05	27.7±1.3	26.3	-0.02	31.9	0.06
GBW07311	79.0±4.0	88.0	0.05	85.4	0.03	636±34	759	0.08	612	-0.02
GBW07360	26.5±1.0	25.2	-0.02	24.1	-0.04	341±15	353	0.02	312	-0.04

标准物质 编号	Zn 含量标准值 (μg/g)	校正前		校正后		Ni 含量标准值 (μg/g)	校正前		校正后	
		Zn 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC	Zn 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC		Ni 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC	Ni 含量测定值 (μg/g)	ΔlogC
GBW07403	31.0±4.0	29.2	-0.03	35.7	0.06	12.0±2.7	11.8	-0.01	13.8	0.06
GBW07404	210±19	250	0.08	251	0.08	64.0±7.0	66.2	0.01	66.6	0.02
GBW07423	61.0±5.0	54.5	-0.05	63.0	0.01	33.0±3.0	32.8	0.00	35.0	0.03
GBW07430	100±8	97.2	-0.01	106	0.03	27.4±0.9	27.4	0.00	29.8	0.04
GBW07448	52.0±2.0	45.5	-0.06	53.5	0.01	21.0±1.0	22.5	0.03	24.9	0.07
GBW07301a	90.0±7.0	74.2	-0.08	83.3	-0.03	56.0±7.0	50.6	-0.04	52.1	-0.03
GBW07307a	780±19	934	0.08	829	0.03	22.0±0.6	22.1	0.00	24.5	0.05
GBW07331	77.1±2.7	64.4	-0.08	73.3	-0.02	37.2±1.4	30.9	-0.08	33.2	-0.05
GBW07311	373±21	363	-0.01	352	-0.02	14.3±1.5	15.1	0.02	17.3	0.08
GBW07360	579±17	561	-0.01	523	-0.04	14.4±0.7	12.4	-0.06	12.3	-0.07

不均匀性等因素影响分析结果的精密度。因此可对同一样品平行分析两次,并采用仪器自带软件进行平均值的计算。实验对比了单次分析与双次分析的检出限、准确度、精密度,结果表明铜、铅、锌、镍单次分析的检出限分别为 0.54 $\mu\text{g/g}$ 、1.58 $\mu\text{g/g}$ 、3.77 $\mu\text{g/g}$ 、1.79 $\mu\text{g/g}$,双次分析的检出限分别为 0.45 $\mu\text{g/g}$ 、1.46 $\mu\text{g/g}$ 、2.40 $\mu\text{g/g}$ 、1.58 $\mu\text{g/g}$,双次分析的检出限略优于单次分析。通过图 3 可以看出双次分析的准确度(图 3a)略优于单次分析;双次分析的精密度(图 3b)明显优于单次分析。

2.4 分析方法性能

2.4.1 方法检出限

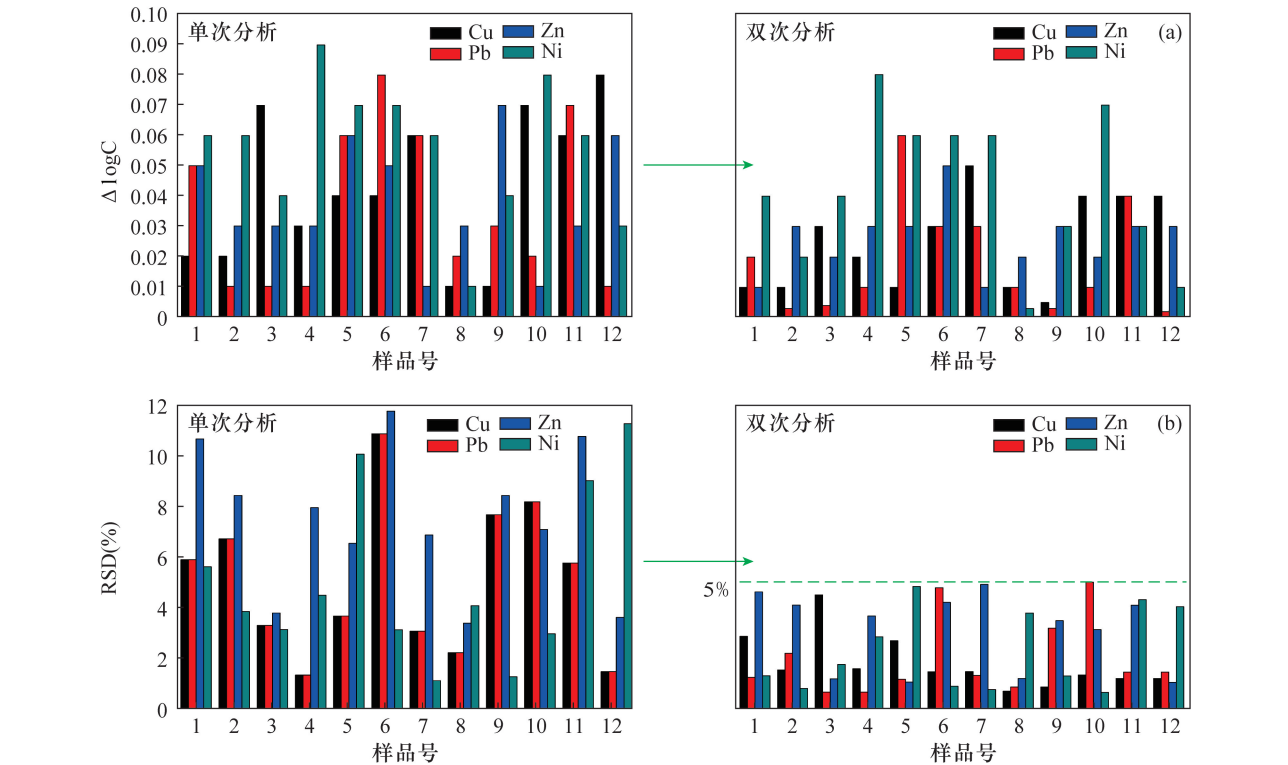
将光谱缓冲剂与合成硅酸盐标准样品的基物按质量比 1:1 混匀,装入 12 根碳棒电极上,与制备样品的操作一致,以测定结果的 3 倍标准偏差计算得到方法检出限。表 3 结果表明,4 种元素的检出限均低于《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.5—2006)中多目标地球化学调查(1:250000)的规范要求。

表 3 方法检出限

Table 3		Detection limits of the method					
元素	12 次平行分析测定值 ($\mu\text{g/g}$)				标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	检出限 ($3s, \mu\text{g/g}$)	1:25 万规范要求 DZ/T 0130.5—2006 ($\mu\text{g/g}$)
Cu	0.55	0.94	0.89	0.67	0.15	0.45	1.00
	0.60	0.80	0.52	0.88			
	0.63	0.86	0.95	0.77			
Pb	3.13	2.51	3.81	3.19	0.49	1.46	2.00
	3.68	2.94	2.78	3.21			
	2.19	2.75	3.54	2.66			
Zn	3.33	1.56	1.68	2.00	0.80	2.40	4.00
	3.16	1.63	2.82	3.95			
	3.07	1.77	2.84	3.02			
Ni	2.04	1.97	0.27	1.78	0.53	1.58	2.00
	2.11	1.57	1.89	1.66			
	2.27	2.09	2.08	2.08			

2.4.2 方法准确度和精密度

选取土壤、岩石、水系沉积物国家一级标准物质共 12 个,每个样品重复分析 12 次,计算 12 次分析结果的准确度($|\Delta\log C|$)和精密度(RSD)。表 4 中的数据表明,铜、铅、锌、镍的准确度和精密度均满足 DZ/T 0130.5—2006 中多目标地球化学调查(1:250000)的规范要求($|\Delta\log C| \leq 0.05$, $RSD \leq 10\%$)。



a—单次和双次分析准确度比较; b—单次和双次分析精密度比较。
标准物质编号:1—GBW07361; 2—GBW07301a; 3—GBW07307a; 4—GBW07311; 5—GBW07331; 6—GBW07360; 7—GBW07365; 8—GBW07366; 9—GBW07302a; 10—GBW07305a; 11—GBW07376; 12—GBW07104。

图 3 单次和双次分析性能比较

Fig. 3 Comparison of analytical performance for single and double analysis

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

元素	项目	GBW07402	GBW07403	GBW07404	GBW07423	GBW07426	GBW07361	GBW07311	GBW07360	GBW07365	GBW07366	GBW07104
Cu	平均值(μg/g)	16.0	11.7	42.0	27.5	27.8	4.04	84.0	24.6	23.2	467	54.7
	标准值(μg/g)	16.3±1.4	11.4±1.6	40.0±4.0	25.0±3.0	29.0±1.0	3.90±0.60	79.0±4.0	26.5±1.0	22.6±0.8	483±20	55.0±4.0
	ΔlogC	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.00
	RSD(%)	1.36	1.76	4.50	2.05	6.25	3.18	1.97	1.39	1.53	3.90	2.72
Pb	平均值(μg/g)	20.9	27.2	62.4	27.4	20.2	22.8	615	343	18.7	129	11.4
	标准值(μg/g)	20.0±4.0	26.0±4.0	58.0±7.0	25.0±3.0	19.0±2.0	22.0±1.0	636±34	341±15	17.0±1.0	126±5	11.3±1.8
	ΔlogC	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00
	RSD(%)	5.44	8.06	4.79	5.69	3.89	5.81	1.22	1.17	3.14	2.09	1.38
Zn	平均值(μg/g)	38.4	33.8	229	62.6	77.2	20.4	348	525	61.5	912	64.9
	标准值(μg/g)	42.0±5.0	31.0±4.0	210±19	61.0±5.0	78.0±5.0	19.0±2.0	373±21	579±17	59.0±2.0	874±19	71.0±7.0
	ΔlogC	0.04	0.04	0.04	0.01	0.00	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04
	RSD(%)	5.08	9.68	1.64	6.51	8.81	2.28	7.34	3.52	6.70	3.60	3.60
Ni	平均值(μg/g)	20.9	12.5	67.5	35.4	34.1	5.22	13.7	15.4	24.5	29.4	17.5
	标准值(μg/g)	19.4±1.9	12.0±2.7	64.0±7.0	33.0±3.0	32.0±1.0	4.70±0.50	14.3±1.5	14.4±0.7	26.0±2.0	29.0±1.0	17.0±2.0
	ΔlogC	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01
	RSD(%)	2.98	1.75	1.43	1.00	0.91	5.31	4.36	3.66	1.14	4.01	3.64

2.5 实际样品分析

采用本文方法对 100 件土壤和水系沉积物样品进行分析,验证方法的重现性。以两次测定结果的|ΔlogC|≤0.05 为合格,实验表明铜、铅、锌、镍的合格率分别为 95%、99%、93%、96%,满足多目标地球化学调查规范要求,说明该方法的重现性良好。

采用本文方法对 50 件外部质控样品进行分析,验证方法的准确性。将分析结果与 ICP-MS 测定结果进行比对,以|ΔlogC|≤0.05 为合格,实验表明铜、铅、锌、镍的合格率分别为 94%、100%、92%、98%,满足多目标地球化学调查规范要求,说明该方法是准确可靠的。

3 结论

本文基于固体进样-交流电弧直读原子发射光谱仪建立了同时测定地球化学样品中铜、铅、锌、镍的分析方法,对基体匹配、内标选择以及计算方式等方面通过实验作了深入研究,提高了电弧直读发射光谱仪测定地球化学样品中 4 种元素的分析质量。该方法具有操作简单、对环境友好等优势,为 1:250000 地球化学样品普查提供了又一技术支撑,也为今后野外现场分析方法的建立奠定良好的基础。基于作者单位自主研制的电弧直读发射光谱仪,课题组将研制适合野外现场分析的小型化装备,并开发检测元素周期表中大部分元素的野外现场分析方法。

进一步改变电极形状、有效地降低元素背景以及优化元素在电极中的分馏,针对元素特性研制不同种

类的缓冲剂以改善目标元素的蒸发行为,这将是拓展电弧发射光谱法应用范围的发展方向。

4 参考文献

[1] 张耀,孙刚,王琪,等.湖北某铅锌矿区农用地重金属调查与类别划分[J].环境工程,2022,40(2):139-145.
Zhang Y, Sun G, Wang Q, et al. Investigation and classification of heavy metals in agricultural land in a lead-zinc mining area in Hubei Province[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(2): 139-145.

[2] 周亚龙,王乔林,王成文,等.雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应[J].环境科学,2021,42(12):5977-5987.
Zhou Y L, Wang Q L, Wang C W, et al. Heavy metal pollution risk and cumulative effect of farmland soil crop system around enterprises in Xiong'an New Area[J]. Environmental Science, 2021, 42(12): 5977-5987.

[3] 王学敏,赵智勇,王昊,等.基于分析方法质量源于设计的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 5 种重金属元素[J].理化检验(化学分册),2020,56(12):1313-1319.
Wang X M, Zhao Z Y, Wang H, et al. Determination of five heavy metals in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on analytical method quality derived design [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(12): 1313-1319.

[4] 王学敏,薛园园,王昊,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定土壤中的铜、锌、镍、铬[J].化学分析

- 计量,2019,28(3):13-16.
- Wang X M, Xue Y Y, Wang H, et al. Simultaneous determination of Cu, Zn, Ni and Cr in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(3): 13-16.
- [5] Correia A G, da Silva R J N B, Pedra F, et al. Assessment of the determination of heavy metals in organic soil improvers by ICP-OES [J]. Accreditation and Quality Assurance, 2014, 19(2): 87-97.
- [6] Moor C, Lymberopoulou T, Dietrich V J. Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS [J]. Microchimica Acta, 2001, 136(3): 123-128.
- [7] 吴永盛,徐金龙,庄姜云,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中8种重金属元素[J].中国无机分析化学,2017,7(4):16-20.
- Wu Y S, Xu J L, Zhuang J Y, et al. Simultaneous determination of eight heavy metals in soil by microwave digestion-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 16-20.
- [8] 邓述培,范鹏飞,唐玉霜,等.X射线荧光光谱(XRF)法测定土壤污染样品中9种重金属元素[J].中国无机分析化学,2019,9(4):12-15.
- Deng S P, Fan P F, Tang Y S, et al. Determination of 9 kinds of soil pollution of heavy metals elements in samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 12-15.
- [9] 杭乐,徐周毅,杭纬,等.中国原子光谱技术及应用发展近况[J].光谱学与光谱分析,2019,39(5):1329-1339.
- Hang L, Xu Z Y, Hang W, et al. Recent technical and application development of atomic spectrometry in China [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(5): 1329-1339.
- [10] 刘彦杰.石墨消解-等离子光谱法测定土壤中铜、锌、镍、铬[J].中国资源综合利用,2020,38(10):27-30.
- Liu Y J. Determination of copper, zinc, nickel and chromium in soil by graphite digestion-plasma spectrometry [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(10): 27-30.
- [11] 穆莉,唐鑫,温婧玉,等.固体进样在土壤金属元素测定中的应用及展望[J].农业环境科学学报,2022,41(2):226-237.
- Mu L, Tang X, Wen J Y, et al. Application and development of solid sampling techniques for the detection of metal elements in soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(2): 226-237.
- [12] 徐鹏,王青柏,姜雅红.固体进样-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中重金属[J].分析实验室,2015,34(5):554-557.
- Xu P, Wang Q B, Jiang Y H. Direct determination of heavy metals in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with solid sampling [J]. Chinese Journal Analysis Laboratory, 2015, 34(5): 554-557.
- [13] Ravansari R, Wilson S C, Tighe M. Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method [J]. Environment International, 2020, 134: 105250.
- [14] 乔磊,叶永盛,李鹰,等.固体直接进样-电热蒸发电感耦合等离子体质谱联用分析土壤中的重金属元素[J].岩矿测试,2020,39(1):99-107.
- Qiao L, Ye Y S, Li Y, et al. Determination of heavy elements in soils by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry with direct solid injection [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 99-107.
- [15] Yi R, Yang X, Zhou R, et al. Correction to determination of trace available heavy metals in soil using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with phase transformation method [J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(8): 6182.
- [16] 龙志武,李志雄,赵刚,等.直读发射光谱法测定银硼钼锡铅的载体缓冲剂研究[J].黄金,2017,38(1):76-79.
- Long Z W, Li Z X, Zhao G, et al. Study on carrier buffer in the determination of Ag, B, Mo, Sn and Pb by direct reading emission spectrometry [J]. Gold, 2017, 38(1): 76-79.
- [17] 郝志红,姚建贞,唐瑞玲,等.交流电弧直读原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的方法研究[J].地质学报,2016,90(8):2070-2082.
- Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Study on the method for the determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples by AC-Arc direct reading atomic emission spectroscopy [J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(8): 2070-2082.
- [18] 李小辉,于亚辉,孙慧莹,等.交流电弧直读发射光谱法测定土壤样品中硼[J].化学工程师,2017,31(4):28-29.
- Li X H, Yu Y H, Sun H Y, et al. Determination of boron in soil samples by AC-Arc direct-reading emission spectrometry [J]. Chemical Engineer, 2017, 31(4): 28-29.
- [19] 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.

[20] 李亚静, 李士杰, 唐秀婷, 等. CCD-1 型平面光栅电弧直读发射光谱法测定化探样品中铅、锡、钼、铜、银、锌 [J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 29-35.

Li Y J, Li S J, Tang X T, et al. Determination of Pb, Sn, Mo, Cu, Ag and Zn in geochemical exploration samples by CCD-1 plane grating electric Arc direct reading emission spectrometer [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 29-35.

[21] 郭敏, 薛超群, 刘磊. 交流电弧直读光谱法测定固体盐样中痕量的银、锡和铅 [J]. 理化检验 (化学分册), 2018, 54(9): 1054-1056.

Guo M, Xue C Q, Liu L. Determination of trace silver, tin and lead in solid salt samples by AC Arc direct reading spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(9): 1054-1056.

[22] 王梓任, 王长华, 墨淑敏, 等. 直流电弧光谱法测定石墨材料中 12 种杂质元素 [J]. 分析实验室, 2017, 36(11): 1320-1323.

Wang Z R, Wang C H, Mo S M, et al. Determination of 12 impurity elements in graphite by DC Arc spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(11): 1320-1323.

[23] 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 Arc direct reading atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(6): 716-718.

[24] 李小辉, 孙慧莹, 于亚辉, 等. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中银锡钼 [J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 16-21.

Li X H, Sun H Y, Yu Y H, et al. Determination of silver, tin and boron in geochemical sample by alternating current (AC) Arc emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4): 16-21.

[25] 王承娟, 乐兵. 直流电弧原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡和钼 [J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53(12): 1470-1473.

Wang C J, Le B. Determination of silver, boron, tin and molybdenum in geochemical samples by DC Arc atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(12): 1470-1473.

[26] 杨俊, 代阿芳, 林庆文, 等. 直读发射光谱仪测定地质样品中银、硼和锡含量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53(11): 1296-1299.

Yang J, Dai A F, Lin Q W, et al. Determination of silver, boron and tin in geological samples by direct reading emission spectrometer [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(11): 1296-1299.

[27] 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.

[28] 杨俊, 林庆文, 刘瑛, 等. 固体粉末进样交流电弧法测定区域地球化学调查样品中痕量银、硼、锡、铅 [J]. 化学分析计量, 2018, 27(3): 16-19.

Yang J, Lin Q W, Liu Z, et al. Determination of trace Ag, B, Sn and Pb in regional geochemical survey samples by solid powder sample AC Arc method [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(3): 16-19.

[29] 张健, 徐桔红, 马晓蕾, 等. 电弧直读发射光谱法测定铈粉中 17 种杂质元素的含量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2020, 56(9): 1030-1034.

Zhang J, Xu J H, Ma X L, et al. Determination of 17 impurity elements in rhodium powder by Arc direct reading emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(9): 1030-1034.

[30] 吴冬梅, 赵燕秋, 付国余. 全谱电弧发射光谱法测定五氧化二铌中 18 种杂质元素 [J]. 冶金分析, 2020, 40(1): 40-45.

Wu D M, Zhao Y Q, Fu G Y. Determination of eighteen impurity elements in niobium pentoxide by full spectrum Arc emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(1): 40-45.

[31] 肖细炼, 朱园园, 陈燕波, 等. 交流电弧-光电直读发射光谱法测定岩石矿物样品中高含量锡 [J]. 理化检验 (化学分册), 2021, 57(3): 241-246.

Xiao X L, Zhu Y Y, Chen Y B, et al. Determination of high content tin in rock and mineral samples by AC Arc photoelectric direct reading emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(3): 241-246.

[32] 聂高升. CCD-I 型平面光栅电弧直读发射光谱仪测 Ag、B、Sn、Pb、Mo [J]. 四川地质学报, 2018, 38(2):

342-344.

Nie G S. Detection of Ag, B, Sn, Pb and Mo by plane grating Arc direct reading emission spectrometer CCD-I [J]. Acta Geologica Sichuan,2018,38(2):342-344.

[33] 林小璇,易辉平,龙本夫,等. 直流电弧原子发射光谱法测定超细碳化钨中痕量元素[J]. 冶金分析,2021,41(5):41-45.

Lin X X,Yi H P,Long B F,et al. Determination of trace elements in ultrafine tungsten carbide by direct current Arc atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2021,41(5):41-45.

[34] 赵焱,边朋沙,张硕,等. 全谱交直流电弧发射光谱法测定地球化学调查样品中 9 种元素[J]. 冶金分析,2020,40(8):43-49.

Zhao Y,Bian P S,Zhang S,et al. Determination of nine elements in geochemical survey samples by full spectrum AC-DC Arc emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2020,40(8):43-49.

[35] 龚仓,帅林阳,夏祥,等. 交流电弧直读光谱法快速测定地质样品中银、锡、钼、硼和铅[J]. 理化检验(化学分册),2020,56(12):1320-1325.

Gong C,Shuai L Y,Xia X,et al. Rapid determination of silver, tin, molybdenum, boron and lead in geological samples by AC Arc direct reading spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2020,56(12):1320-1325.

[36] 黄海波,沈加林,陈宇,等. 全谱发射光谱仪应用于分析地质样品中的银锡硼钼铅[J]. 岩矿测试,2020,39(4):555-565.

Huang H B,Shen J L,Chen Y,et al. Simultaneous determination of silver,boron,tin,molybdenum and lead in geological samples by atomic emission spectrometer with full spectrum [J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(4):555-565.

[37] 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 X L,Wang Y F,Zhang C L,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.

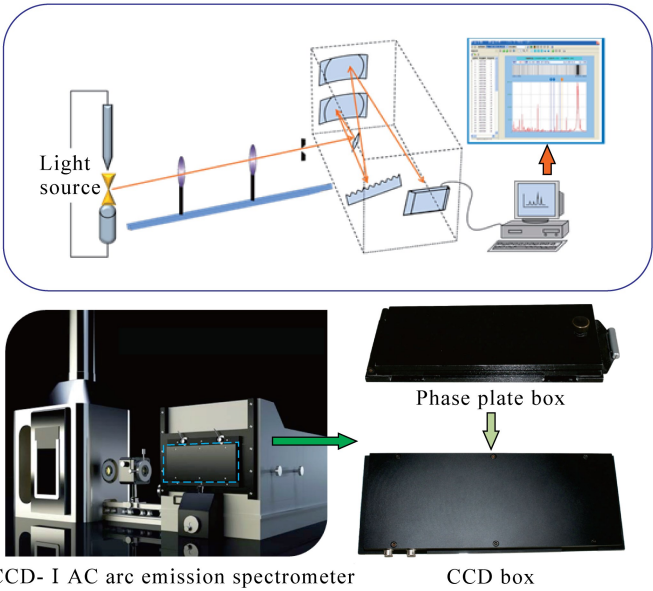
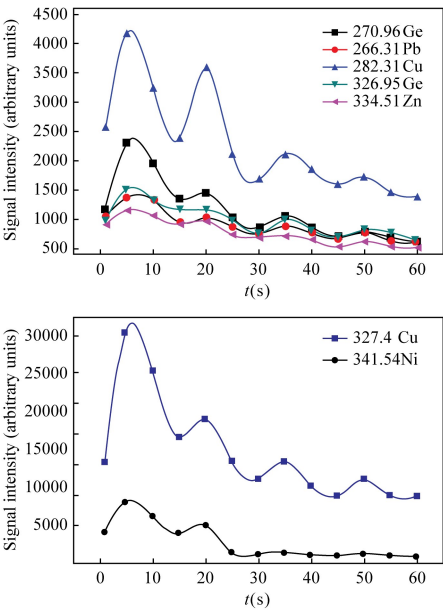
Simultaneous Determination of Copper, Lead, Zinc and Nickel in Geochemical Samples by Emission Spectrometry with Solid Sampling Technique

MA Jingzhi¹, QU Shaopeng¹, LI Guangyi¹, DONG Xuebing², WU Meng², WU Jun¹, LI Ce¹, DONG Xuelin^{1,3*}

- (1. Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Natural Resources; Hubei Province Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, China;
2. Hubei Huaxiang Geological Environment Detection Technology Co., Ltd., Wuhan 430034, China;
3. Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environment Geology, Geological Bureau of Hubei Province, Wuhan 430034, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Internal standard method and average value of two parallel analyses were used to improve analytical precision.
- (2) The sensitive line and hyposensitive line were both selected to extend the determination range of elements so that samples with different contents were analyzed using a different analytical line.
- (3) Direct solid sampling technique was applied because it can simplify sample preparation. The quality and efficiency of analysis has been improved by adopting the photoelectric direct reading system instead of photosensitive plate.



ABSTRACT

BACKGROUND: The fast detection of Cu, Pb, Zn and Ni in geochemical samples helps to determine the level of heavy metal pollution, thus assisting in the employment of efficient treatments.

OBJECTIVES: To establish a method for the simultaneous determination of Cu, Pb, Zn and Ni in geochemical samples by AC Arc direct reading atomic emission spectrometry with solid sampling technique.

METHODS: With sodium fluoride, alumina, silicon dioxide and carbon powder as buffer agents and germanium as the internal standard element, the element analysis line pairs were optimized, and the exposure time was also optimized at 25s. The standard curve of synthetic silicate was corrected using national first-class reference materials (soil, rock and sediment), so as to reduce the interference of the matrix. Sensitive line and hyposensitive line were selected to enhance the accuracy as well as expand the measurable linear range of elements. Average value of two parallel analyses was adopted for further improved analytical precision.

RESULTS: The detection limits of Cu, Pb, Zn and Ni were 0.45μg/g, 1.46μg/g, 2.40μg/g and 1.58μg/g, respectively. The precision ranges of the method were 1.36%–6.25% for Cu, 1.17%–8.06% for Pb, 1.64%–9.68% for Zn and 0.91%–5.31% for Ni. Measured values with this method for the national first-class reference materials of soil, sediment and rock were consistent with the certified values ($|\Delta \log C| \leq 0.05$), qualification rates of the actual samples and external quality control samples were all above 90%.

CONCLUSIONS: With simple operation, direct solid sampling technique is applied. The method reported here is more environmentally friendly compared to the acid dissolving method, sample contamination caused by reagent blank and vessels used is avoided at the same time. The average results of twice spectral acquisitions are calculated, which is more accurate and precise than the single analysis reported in the literature. All indicators of this method are better than the requirements of regulation (1 : 250000) DZ/T 0130.5—2006.

KEY WORDS: geochemical samples; heavy metal elements; solid sampling; emission spectrometry