

发射光谱法测定区域化探样品中的 Pb、Sn、Mo、V 元素

邬晓蒙

青海省地质矿产测试应用中心,青海 西宁 810008

摘 要: 采用发射光谱法测定区域化探样品中 Pb、Sn、Mo、V 元素,以焦硫酸钾、氟化钠、三氧化二铝和碳粉的混合物为固体缓冲剂,采用外加内标法以锗(Ge)作为内标元素,选择合适的分析线对,选取国家一级地球化学标准物质(GBW 水系沉积物、土壤)平行测定($n=12$ 次)。测试结果准确度达到规范要求,满足区域化探样品的检测要求。

关键词: 发射光谱法;区域化探;Pb、Sn、Mo、V 元素

DETERMINATION OF Pb, Sn, Mo AND V CONTENTS IN THE REGIONAL GEOCHEMICAL SAMPLES BY EMISSION SPECTROMETRY

WU Xiao-meng

Qinghai Geological Mineral Testing and Application Center, Xining 810008, China

Abstract: To determine the Pb, Sn, Mo and V contents in the regional geochemical samples by emission spectrometry, select a mixture of potassium pyrophosphate, sodium fluoride, aluminum oxide and carbon powder as solid buffer, Ge as the internal standard element, and also appropriate analysis line pairs and national first-level geochemical standard materials (GBW stream sediments and soil) for parallel determination ($n=12$). The test results show that the accuracy meets the specification and test requirements of regional geochemical samples.

Key words: emission spectrometry; regional geochemical survey; Pb, Sn, Mo and V

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

摄谱仪:WP-1 型 1 m 平面光栅摄谱仪(北京瑞利分析仪器公司)光源为交流电弧,三透镜照明系统,光栅刻线 1200 条/mm,中心波长 290 nm,狭缝宽度 10 μm ,狭缝高度 1 mm,中间光栏 3.2 mm,电流 4~14 A,曝光时间 35 s。

GBZ-II 型自动测微光度仪:狭缝宽度 20 μm ,狭缝高度 10 mm。测定元素分析线、内标线,采用样条函数拟合工作曲线,计算出被测元素的含量。

1.2 主要试剂及材料

焦硫酸钾、氟化钠、三氧化二铝、碳粉、二氧化锗(均为光谱纯);石墨电极,紫外 I 型感光相板。

1.3 缓冲剂的配制

分别称取焦硫酸钾 22 g、氟化钠 20 g、三氧化二铝 43 g、碳粉 14 g、二氧化锗 0.007 g 玛瑙研钵混匀。

1.4 标准系列

合成标准基物由下列高纯度试剂混合而成: m_{SiO_2} :

收稿日期:2018-03-05;修回日期:2018-05-15。编辑:张哲。

作者简介:邬晓蒙(1971—),女,工程师,从事土壤、水系沉积物、岩石矿物分析工作,通信地址 青海省西宁市城西区盐湖巷 15 号,E-mail//736241786@qq.com

$m_{\text{Al}_2\text{O}_3}:m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}:m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}:m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}:m_{\text{K}_2\text{SO}_4}=72:15:4:4:2.5:2.5$, 经 950 ℃灼烧, 冷却后磨匀备用. 所有基物均应进行相应的空白实验, 验证所含被测元素的含量低于检测限时才能被采用. 配置标准的试剂为稳定的氧化物或含氧盐, 元素的含量用经典化学分析方法进行了校验. 标准系列被测元素含量见表 1.

表 1 标准系列被测元素含量

Table 1 Contents of tested elements from standard series

标准系列	Pb	Sn	Mo	V
GBW07701	2.5	0.28	0.21	2.8
GBW07702	5.5	0.58	0.51	5.8
GBW07703	10.5	1.1	1.0	10.8
GBW07704	20.5	2.1	2.0	20.8
GBW07705	50	5.1	5.0	51
GBW07706	100	10	10	101
GBW07707	200	20	20	200
GBW07708	500	50	50	500
GBW07709	1000	100	100	1000

含量单位: 10^{-6} .

1.5 试验方法

准确称取 0.1000 g 试样和 0.1000 g 缓冲剂, 玛瑙研钵混匀. 装入下电极为细颈杯状(孔径 3.8 mm, 孔深 4.0 mm, 壁厚 0.6 mm) 的石墨电极中, 滴加 2 滴蔗糖乙醇水溶液(10 g 蔗糖溶于 500 mL 乙醇水溶液, $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$), 烘干后待测. 随同分析全过程有标准系列及 2 份空白试剂.

2 结果与分析

2.1 缓冲剂的选择

发射光谱分析中为了减少组成影响, 消除试样的喷溅使弧烧稳定, 控制激发温度, 消除或减轻由于试样组成变化对分析结果产生的影响, 使分析元素和内标元素的蒸发行为趋于一致, 选择合适的缓冲剂是消除基体效应行之有效的办法. 使用低电离能的碱金属化合物焦硫酸钾作为稳定剂, 由于碱金属的沸点较低, 大量碱金属的存在可以控制弧焰温度, 稳定激发温度, 减弱样品基体组成变化对电弧温度波动的影响, 同时可以降低光谱背景; 碳粉可以减少电弧激发过程中样品的喷溅、熔珠脱落现象, 对于维持电弧稳定起到重要作

用; 氟化钠在高温下与分析元素发生卤化反应的效率较高, 分析元素的强度随着氟离子的浓度增加而增加, 氟化钠还可抑制基体元素铁、钙、镁的蒸发, 降低光谱背景; 三氧化二铝可以保持样品基体成分基本一致, 还可增加锡(283.99 nm)谱线强度. 选择焦硫酸钾、氟化钠、三氧化二铝、碳粉作为缓冲剂能够很好地起到缓冲剂的作用, 提高分析方法的准确度.

2.2 缓冲剂与样品混合比例的选择

缓冲剂与样品混合比例选择合适与否对基体分馏及待测元素的富集有很大的影响. 加大混合比会破坏基体与难挥发元素的分馏, 减少混合比则削弱对浓缩过程的控制, 使待测元素不能得到充分的富集. 通过将缓冲剂与同一试样分别以 1:2、2:3、1:1、3:2、2:1 比例混合, 同一块相板分别多次进行摄谱比较, 结果表明, 缓冲剂与样品混合比例在 1:1 条件下效果最好, 被测元素富集最完全(见图 1).

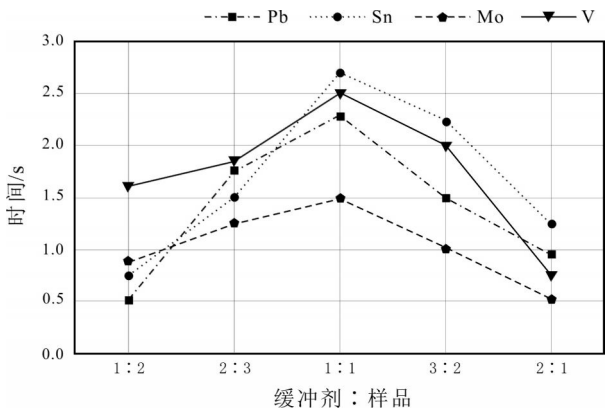


图 1 缓冲剂与样品不同比例混合结果

Fig. 1 Results of the mixture by different proportions of buffer to sample

2.3 激发电流的选择

发射光谱法中弧光电源是一种常用的的激发电源. 弧光电源的温度较高, 可以激发大多数元素的原子线和部分元素的离子线. 弧光电源有直流弧光和交流弧光两种, 由于交流弧光比直流弧光具有更好的稳定性, 发射光谱分析选用交流弧光. 交流弧光由交流电源供电, 两电极的极性不断变化, 电压和电流都会交替变化, 这种交变性能延长原子和离子在发光云中的滞留时间. 交流弧光的稳定性除了决定于引燃的稳定性之外还与低频弧光的燃弧电流有关, 当弧光电流大于 5 A 时, 弧光工作是比较稳定的, 弧光电流小于 3 A

时弧光工作不稳定,合成电流可接近零或更低.通过实验表明,当电流在 4~14 A 时能得到较好的检出限和准确度.

2.4 内标元素、分析线对的选择

采用内标加入法可以消除由光源波动而引起的影响,内标元素的选择对分析结果误差的大小起着很重要的作用.分析线对选择激发能相等或接近,电离能应尽量相近,分析线对的波长距离尽量靠近.选择合适的内标及分析线对可以使谱线强度由光源波动引起的变化得到补偿,从而提高光谱定量分析的准确度.锆元素作为内标元素其蒸发行为与被测元素趋于一致,分析线对不受其他元素谱线的干扰.锆的加入量大于样品中可能含有最高量的 50~100 倍,从而保证了内标元素含量的一致性,各元素回归方程的相关系数均接近 1.被测元素分析线对、测量范围及线形方程的相关系数见表 2.

表 2 元素分析线对、测量范围及线形方程的相关系数
Table 2 Analysis line pairs, measuring ranges and correlation coefficients of linear equation of the tested elements

测定元素	分析线/nm	内标线/nm	测量范围/ 10^{-6}	相关系数/%
Pb	283.31	270.96	2.5~100	0.9998
	266.32	270.96	100~1000	0.9999
Sn	283.99	270.96	1.0~100	0.9997
Mo	317.03	303.91	0.5~100	0.9999
V	311.84	303.91	20~1000	0.9998

2.5 狭缝宽度的选择

狭缝是 1 m 平面光栅的重要部件,起着“咽喉”的作用.感光板上的每一条光谱线,就是一种波长的单色光所产生的一个狭缝的像.狭缝宽度的选择对谱线强度和仪器的分辨率有很大的影响.狭缝选择太窄虽能充分发挥其分辨能力,但会降低进入摄谱仪的光量,使谱线强度减小;狭缝选择太宽会使仪器的分辨能力得不到充分发挥,同时还增加谱线的背景黑度.所以选择合适的狭缝宽度对被测元素分析结果很重要,通过分别选取狭缝宽度为 5、8、10、12、15 μm 进行实验,狭缝宽度选择 10 μm 时光谱定量分析中能够得到较高的谱线强度及比较清晰的谱线.

2.6 方法的准确度及精密度

选取国家一级地球化学标准物质(GBW 水系沉积

物、土壤),每一个样品进行 12 次平行测定,计算出分析元素的平均值、相对标准偏差和相对误差.相对标准偏差(RSD)小于 10%.方法准确度、精密度见表 3.

表 3 方法准确度和精密度
Table 3 Accuracy and precision of the method

标准物质	分析元素	标准值/ 10^{-6}	平均值/ 10^{-6}	RSD/%	$\Delta\lg C/\%$
GBW07302	Pb	32	35	3.891	0.005
	Sn	29	30	2.962	0.002
	Mo	2.0	2.3	3.911	0.003
	V	16.5	18.3	4.432	0.006
GBW07303	Pb	40	38	3.331	-0.003
	Sn	3.4	3.5	2.563	0.002
	Mo	92	91	2.433	-0.002
	V	120	116	3.672	-0.004
GBW07306	Pb	27	26.6	2.735	-0.001
	Sn	2.8	2.68	3.001	-0.002
	Mo	7.7	8.0	3.753	0.004
	V	142	145	3.775	0.003
GBW07405	Pb	552	550	3.302	-0.001
	Sn	18	18.1	2.315	0.001
	Mo	4.6	5.0	3.669	0.005
	V	166	163	2.942	-0.003
GBW07406	Pb	314	310	3.061	-0.004
	Sn	72	70	2.942	-0.003
	Mo	18	19	2.655	0.002
	V	130	127	3.115	-0.004

2.7 方法的检出限

该分析方法基物和缓冲剂混合平行 12 次测定,以测定结果的 3 倍标准偏差得到方法的检出限(表 4).各元素的检出限能够满足 DZ/T0011 地球化学普查规范.

表 4 方法的检出限
Table 4 Detection limit of the method

元素	分析线/nm	内标线/nm	检出限/ 10^{-6}	1:5 万规范要求/ 10^{-6}
Pb	283.31	270.96	1.51	5~10
Sn	283.99	270.96	0.84	2
Mo	317.03	303.91	0.33	1
V	311.84	303.91	9.25	20

2.8 背景的扣除

发射光谱放电过程中,试样物质与周围的气体作

用生成稳定的化合物而产生分子光谱(如CN、SiO₂、Al₂O₃);炽热的电极头或弧焰中一些炽热的固体质点辐射连续光谱及有些金属元素(如锌、铅、镁、铝)含量较高时,形成的谱线扩散背景都会对谱线带来干扰,影响到谱线的背景.背景的不一致严重影响测定结果的准确度.选用分辨率较高的发射光谱仪,加入低电离能的碱金属化合物,可降低弧焰温度,抑制CN带的发射;采用离线扣除背景法,选择在测量谱线某一侧相邻区域的位置扣除背景,提高测定结果的准确度.

2.9 干扰元素的影响

为了保证方法的重现性,摄谱过程中对浓缩终点的控制十分重要,过早或过迟曝光都会影响分析结果的准确度.实验证明大部分区域化探样品中的浓缩终点比较容易辨认,但当样品中Fe、Ca、Mg较高时终点往往不易辨认,此时就需要结合终点前后电弧的各种

象征来判断其终点;样品经电弧浓缩后,基体元素基本上被分馏除去,但是Fe仍有部分残留,因此Fe含量较高时影响低含量Mo的准确测定.

3 结论

本方法选择了合适的缓冲剂与恰当的缓冲比例,弧烧较为稳定且基体元素得到了有效的分离,被测元素得到了充分的分离,获得了较高的分析灵敏度.同时又实现了多元素联测,提高了工作效率,减少成本.应用本法对区域化探样品中Pb、Sn、Mo、V元素进行测定,得到了满意的结果.

参考文献:

- [1]岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析:第四分册[M].北京:地质出版社,2011.
- [2]DZ/T 0130-2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].北京:中国标准出版社,2006.