

异形电极光谱法测定化探样品中 砷锑铋等25种元素

周剑林

程 静

江西地矿局物化探大队实验室

摘要 研究了用加罩电极作下电极, 室电极作对电极测定 As、Ba、Be、Bi、Cd 等25个元素的光谱分析方法。以正交设计选择适宜的缓冲剂, 考查了各元素的蒸发行为。用两台摄谱仪同时摄谱提高了分析速度, 测定下限和精密度满足化探分析的要求。

吸取加罩电极光谱法^[1, 2]和室电极光谱法^[3]的优点, 运用正交设计方案^[4]选择缓冲剂, 有效地降低了 As、Sb 等元素的检出限。对原来没有合适内标^[1]的易挥发元素, 采用双内标的方法, 配上内标, 较好地消除了基

体及赋存状态的影响, 提高了测定的准确度和精密度, 通过对地球化学标准样的分析。测定结果与推荐值接近, $\Delta \log c$ 多数在 ± 0.10 以内。各元素的相对标准偏差为 3-11%。方法的检出限、精密度和准确度均能满足化

探分析要求。

实 验 部 分

一、基体及标准的配制

1. 基体组成：采用人工合成基体，其含量 Fe_2O_3 5%， Al_2O_3 15%， CaO 1%， MgO 1%， Na_2CO_3 3%， SiO_2 75%。将上述物质混匀后放入马弗炉内，在 1000°C 下灼烧12小时，取出冷却，磨细备用。

2. 标准系列的配制：本法拟测的大多数元素均以光谱纯的氧化物形式加入基体中，预先配制若干组主标准，然后用基体逐级稀释，配制一套标准系列。

二、电极规格及处理

装样电极由 $\phi 3.4 \times 10 \times 0.5(\text{mm})$ 带台阶的石墨电极和室电极 $\phi 5.4 \times 20 \times 1.3(\text{mm})$ ，全长25mm，上、下电极的蒸气通道为 $\phi 1.3\text{mm}$ 。室电极塞子为 $\phi 5.4 \times 5(\text{mm})$ 实心细颈石墨电极。电极外罩为 $\phi 4.8 \times 13 \times 1.6(\text{mm})$ ，全长16mm，整个电极系统及试样填装情况见图1。

在孔深为10mm的装样电极底部预先垫入2mm厚度的石墨粉。在电极外罩和室电极顶端塞入10mg脱脂棉花，滴入一滴1% NaCl溶液，烘干备用。

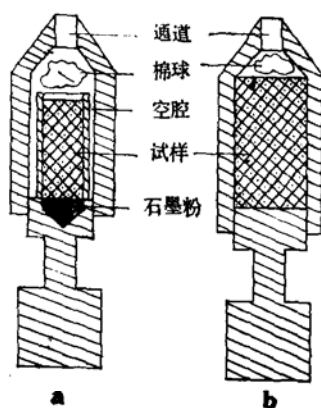


图 1. 电极形状及试样填装
a, 加罩电极 b, 室电极

三、试样的制备

1. 缓冲剂组成为(%)：碘化铵8，硫磺5，硫酸钠5，氧化锌3，石墨粉44，石英粉34.9，二氧化锆0.003，二氧化碲0.002，三氧化钨0.05，三氧化二铋0.02，氧化钨0.02，氯钼酸铵0.008。

2. 样品与缓冲剂的比例为1:1，即称取试样和缓冲剂各0.25g，磨匀后，全部装入上述的装样电极中，压紧，表面打光，盖上外罩，塞上室电极的塞子即可摄谱。

四、仪器工作条件及光谱的摄取

摄谱仪：将WP-I型平面光栅摄谱仪与31W-II型平面光栅摄谱仪(刻线均为1200条/mm)联用，两台摄谱仪的外光路相互垂直。闪耀波长分别为300.0nm和365.0nm，三透镜照明系统。在WP-I型的长波407.7nm附近加滤光片减光。

激发源：交流电弧，电源电压220V，分二段进行曝光。

1. 摄取易挥发元素光谱：以装有同一样品的加罩电极和室电极作为对电极，在31W-II型摄谱仪上摄谱，光栅转角9.3，狭缝12 μm ，光栏4mm，电流15A，曝光60秒。

2. 摄取中、难挥发元素的光谱：将已摄过易挥发元素的加罩电极取下外罩作为下电极，平头电极作为上电极摄谱、在两台联用的摄谱仪上分别接收中等挥发和难挥发元素。WP-I型接收中等挥发元素，狭缝3 μm ，中间光栏1.2mm，中心波长320.0nm，电流15A，烧完为止。31W-II型接收难挥发元素，中心波长310.0nm，狭缝6 μm ，中间光栏2.5mm，截取曝光，待试样浓缩至黄橙色消退，蓝绿色出现，开始曝光，约60秒。

五、分析线对及测定范围

难挥发元素La、Y、V、Nb、Mo、Zr、Sc的分析线对同文献^[1]。

表1 分析线对及测定范围

元素	分析线(nm)	内标线(nm)	测定范围(ppm)
As	278.02	$\frac{1}{2}$ (Te 238.58+Ge 249.80)	0.8—300
Sb	259.806	$\frac{1}{2}$ (Te 238.58+Ge 249.80)	0.15—30
Bi	306.77 289.80	Te 238.58	0.03—3 3—100
Cd	228.801	背景	0.03—3
Pb	247.64 240.19	Ge 249.80	0.75—100 100—1000
Sn	242.95 303.28	Ge 249.80	0.3—30 30—300
In	303.94	Ge 249.80	0.03—10
Tl	276.79	Ge 249.80	0.03—10
Be	234.86 313.04	背景	0.32—10 10—100
Mn	304.45	背景	10—10000
Cu	327.40 282.44	背景	1.7—100 100—1000
Sr	346.45 407.77	背景	100—10000 3—100
Ba	307.16	Eu 290.67	50—10000
Cr	301.48	Eu 290.67	3—300
Yb	328.94	Eu 290.67	0.5—10
Ni	341.48	Pd 324.27	3—300
Co	345.35	Pd 324.27	1—100
Ti	310.51	Pd 324.27	1000—10000

结果与讨论

一、缓冲剂的选择

为了降低砷、锑等易挥发元素的检出限我们用 NH_4I 、 ZnO 、 NaF 、 Na_2SO_4 、S、石墨粉等组合成不同缓冲剂进行对比试验,发现由 NH_4I 、 ZnO 、S、 Na_2SO_4 、石墨粉和石英粉组成的缓冲剂为佳。为使缓冲剂组成更为合理,又用 $L_9(3^4)$ 正交表^[5]组合了几种缓冲剂进行试验。最后确定缓冲剂的组成为: NH_4I 8%, Na_2SO_4 5%, S 5%, ZnO 3%, 石墨粉44%, 石英粉35%。

二、元素的蒸发顺序及摄谱方式的确定

为了考察各元素在上述电极系统和缓冲剂条件下的蒸发行为,绘制了蒸发曲线,见图2和图3。根据元素的蒸发顺序、将被测元素分成三组,即在加罩电极与室电极对电极摄谱的条件下摄取易挥发元素组,测定 As、Sb、Bi、Cd、Pb、Sn、In 和 Tl 八个元素。

去罩后摄取中等挥发和难挥发元素组,此时利用一个光源,两台摄谱仪同时接收光谱。一台接收中等挥发元素,直接烧完,测定 Ba、Be、Cu、Cr、Co、Ni、Mn、Ti、Sr、Yb 等十个元素。另一台接收难挥发元素,测定 Zr、Nb、La、Y、Sc、Mo、V 等七个元素。

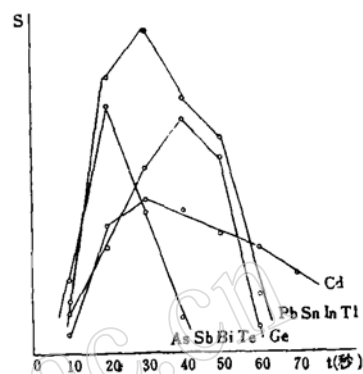


图2. 易挥发元素的蒸发曲线

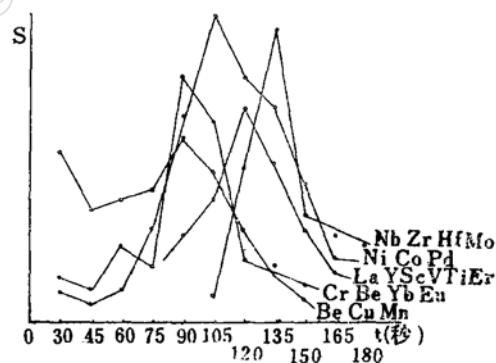


图3. 中难挥发元素的蒸发曲线

三、内标的选择

对于易挥发元素,采用扣除背景的方法,能使精密度有所改善,但不能消除基体及赋存状态的影响。因此,采用内标。经试验确定锆作为锡、铅、铊、铟的内标,碲作为铋的内标。以碲作为砷、锑的内标,有一定的补偿作用,但还不够理想,有的样品误差较大。考虑到锆在基体中所受的影响与砷、锑基本相同,故采用双内标,即以碲和锆同时作为砷、锑的内标,取得了满意的结果、见表2。

镉以背景为内标。中等挥发和难挥发元素的内标与文献^[1]基本相同。

表 2 使用不同内标的结果对比 (ppm)

元 素 结 果 试 样	As			Sb			Bi		
	Te 内标	$\frac{1}{2} \frac{\text{双内标}}{(\text{Te}+\text{Ge})}$	推荐值	Te 内标	$\frac{1}{2} \frac{(\text{Te}+\text{Ge})}{2}$	推荐值	Te 内标	$\frac{1}{2} \frac{(\text{Te}+\text{Ge})}{2}$	推荐值
GSD-3	25.0	18.5	17.6	5.8	5.3	5.4	0.99	0.92	0.79
GSD-4	28.0	20.8	19.7	2.7	1.86	1.84	0.57	0.48	0.64
GSD-5	84	75.5	75	4.4	3.8	3.9	1.9	1.55	2.4

表 3 方法的检出限和精密度 (n = 20)

元 素	检出限 (ppm)	测定限 (ppm)	含量(ppm)	RSD(%)	元 素	检出限 (ppm)	测定限 (ppm)	含量(ppm)	RSD(%)
As	0.8	3.0	13.6	6.46	Ni	3.1	9.0	37	5.41
Ba	55	100	377	6.95	Pb	0.75	1.1	21.2	7.04
Be	0.32	1.0	2.73	5.13	Sb	0.15	0.30	1.96	6.18
Bi	0.03	0.09	0.37	8.10	Sc	0.50	1.0	10.5	7.2
Cd	0.028	0.072	0.099	8.64	Sn	0.30	1.0	2.44	8.28
Co	1.2	2.5	17.9	3.82	Sr	3.0	5.0	18	11.38
Cr	3.0	9.0	47.7	6.87	Tl	0.03	0.06	0.56	3.24
Cu	1.7	4.3	69.3	5.34	Ti	<1000	<1000	2985	5.75
In	0.03	0.09	0.083	6.92	V	2.8	4.0	116	9.8
La	5.0	9.0	55.1	8.35	Y	0.7	3.1	39.8	6.67
Mn	10	30	381	5.91	Yb	0.46	0.86	3.39	6.50
Mo	0.50	2.0	6.0	6.33	Zr	4.0	6.6	273	6.43
Nb	1.0	3.6	10.5	5.1					

表 4 分析结果对照 (ppm)

元 素	GSD-1		GSD-2	
	测定值	推荐值	测定值	推荐值
As	2.18	1.96	6.18	6.2
Sb	0.31	0.22	0.43	0.46
Bi	0.66	0.66	2.1	1.64
Cd	0.103	0.088	0.060	0.065
Pb	21.6	24.4	31.3	32
Sn	2.6	3.1	30	29
In	0.082	(0.06)	0.049	(0.046)
Tl	0.70	0.61	1.6	1.9
Be	2.6	3.0	15.8	17.1
Ba	937	950	250	185
Ni	73	76	4.9	5.5
Co	22.6	20.4	2.6	2.6
Nb	34.4	35	98	95
La	50	43	86	90
Y	24.3	22.5	57	67
Zr	283	310	428	460

续表 4

元 素	GSD-1		GSD-2	
	测定值	推荐值	测定值	推荐值
Cr	201	194	11.6	12.2
Cu	23.8	21.8	4.1	4.9
Mn	796	920	234	240
Sr	454	525	32	28
Yb	3.25	2.36	12.6	11.0
Mo	0.72	0.74	1.98	2.0
Sc	15.4	15.6	4.0	4.4
Ti	5820	5870	1348	1380
V	126	121	14.5	16.5

四、方法的检出限、精密度和准确度

1. 方法的检出限和测定限 根据文献^[8]的计算方法求得, 见表3。

2. 方法的精密度(RSD)见表3。

3. 方法的准确度 按上述工作条件和

操作手续对地球化学标样(GSD1-8)中20多个元素进行分析,结果绝大部分元素的 $\Delta \text{LogC} < \pm 0.10$ 。列举其中2个分析结果于表4。

参考文献

- [1] 沈瑞平等,《物探与化探》,3,170,1985。
[2] 沈瑞平等,《稀有元素及其矿物的光谱分析》,江苏科学技术出版社,142-168,

1983。

- [3] 岩石矿物分析编写小组,《岩石矿物光谱分析》,地质出版社,73,1974。
[4] 陈维杰等,《分析试验室》,2,52-54,1984。
[5] 上海师范大学数学系编,《数学》(下)上海人民出版社,253,1975。
[6] 许大兴等编,《勘查地球物理勘查地球化学文集》地质出版社,3-4,1985。

(收稿日期,1987年10月16日)

Spectrographic Determination of 25 Elements in Geochemical Samples Using a Specially Shaped Electrode

Zhou Jianlin Cheng Jing

A capped cell electrode is devised for the spectrographic determination of As Ba Be Bi Cd Co Cr Cu In La Mn Mo Nb Ni Pb Sb Sc Sn Sr Ti Tl V Y Yb and Zr. Experimental orthogonal method is used to select the buffer which is composed of NH_4I , S, Na_2SO_4 , ZnO , SiO_2 and graphite powder. The detection limits of the volatile elements are lowered significantly. Combined with the usual arc concentration technique, 25 elements can be measured simultaneously. The RSD are 3-11%. The detection limit, precision and accuracy meet the requirements of regional geochemical survey.