

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 05 - 0425 - 03

深孔电极载体蒸馏光谱法测定化探样品中八个易挥发元素

熊 艳

(安徽省地球物理地球化学勘查技术院 , 安徽 合肥 230022)

摘要 : 以碘化铵、硫酸钠、硫粉、碳粉、氧化钙、二氧化硅混合物为缓冲剂 , 深孔电极 , 截取曝光 , 以谱带背景作内标 , 一次摄谱同时测定化探样品中 As、Sb、Bi、Ag、Pb、Cd、Tl、Sn 等微量元素。方法精密度(RSD $n = 10$) 为 1. 2% ~ 5. 0% , 检出限为 0. 013 ~ 1. 0 $\mu\text{g/g}$ 。方法经国家一级标准物质验证 , 测定结果与标准值基本相符。

关键词 : 深孔电极载体蒸馏法 ; 发射光谱 ; 易挥发元素

中图分类号 : O657. 31

文献标识码 : B

Spectrometric Determination of Eight Volatile Elements in Geochemical Exploration Samples with Deep Hole Electrode Carrier Distillation

XIONG Yan

(Geophysical and Geochemical Exploration Institute of Anhui Province , Hefei 230022 , China)

Abstract : A method for the spectrometric determination of trace volatile elements , including As , Sb , Bi , Ag , Pb , Cd , Tl , Sn , in geochemical exploration samples with deep hole electrode carrier distillation was developed. The mixture of ammonia iodide , sodium sulfate , sulfur powder , carbon powder , calcium oxide and silicon dioxide was selected as a buffer and the spectra were obtained by single cutting-out exposure with band background as internal standard. The detection limits for the elements are 0. 013 ~ 1. 0 $\mu\text{g/g}$. The precision of the method for these elements is 1. 2% ~ 5. 0% RSD ($n = 10$). The method has been applied to the determination of these elements in National Standard Reference Materials and the results are in agreement with certified values.

Key words : deep hole electrode carrier distillation method ; emission spectrum ; volatile element

化探样品中 As、Sb、Bi、Ag、Pb、Cd、Tl、Sn 等易挥发元素的测定 , 大多要采用几种分析方法 , 其成本高 , 劳动量大 , 步骤繁琐。目前普遍采用发射光谱法对其进行检测^[1-4]。痕量易挥发元素的测定常利用电极中热化学反应来增强分馏效应 , 达到与基体元素的分离^[5]。本文参阅了文献 [6] 进行试验 , 其结果并不理想。在此基础上 , 对缓冲剂的组成、添加剂、电极的规格、曝光时间及电流选择等进行试验 , 取得了较好的结果 , 提高了被测元素的准确度和精密度。通过对国家一级标准物质及几年来实测样品的分析 , 各被测元素的检出限、精密度和准确度均能满足化探检测质量要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

摄谱仪 : PGS - 2 型二米平面光栅摄谱仪 , 光栅刻线 1302 条 /mm , 中心波长 305.0 nm , 三透镜照明系统 , 狭缝宽度 13 μm , 中间光阑 3.2 mm。

激发光源 : WPF - 2 交流电弧发生器 , 电源电压 220 V , 起弧电流 5 A , 曝光时间 5 s , 燃弧电流 17 A , 曝光时间 35 s。

电极规格 : 光谱纯石墨电极。上、下电极见图 1。

基板及暗室处理 : 天津紫外 I 型感光板。显影液 A + B

+ H₂O (体积比 1 : 1 : 1) 在 20℃ 显影 4 min。

F - S 酸性坚膜定影液定影。

测光及校准曲线 : 用 9W 型测微光度计 , 狭缝宽度 0.18 mm , 高度 12 ~ 14 mm , P 标尺在分析线旁背景最浅处调零至 - ∞ 后测量分析线黑度值 , 以 $\Delta P - \log C$ 绘制校准曲线 , 查得元素含量。

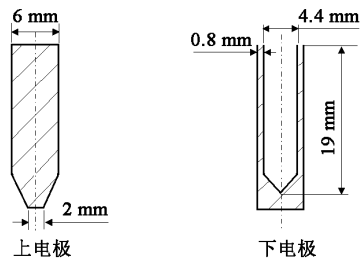


图 1 电极规格

Fig. 1 The electrode shape

1.2 缓冲剂组成及与样品的比例

试剂 : 优级纯 NH₄I , 分析纯 Na₂SO₄、CaO、SiO₂ , 光谱纯 C 和 S。

收稿日期 : 2006-09-27 ; 修订日期 : 2007-02-08

作者简介 : 熊艳 (1961 -) , 女 , 四川邛崃人 , 工程师 , 从事岩矿测试工作。E-mail : xiongyan0328@ sina. com。

缓冲剂组成 $u(\text{NH}_4\text{I}):u(\text{Na}_2\text{SO}_4):u(\text{C}):u(\text{S}):w(\text{CaO}):u(\text{SiO}_2)=28:8:27:23:1:13$ 。
样品与缓冲剂组成 $m_{\text{样品}}:m_{\text{缓冲剂}}=2:1$ 。

1.3 添加剂

无水乙醇(分析纯)、蔗糖、 Na_2SO_4 (光谱纯),以上试剂配制成含 50 g/L 蔗糖的酒精水溶液 $V(\text{酒精}):V(\text{水})=1:1$ 及含 40 g/L 的 Na_2SO_4 溶液。

1.4 标准样品的配制

标准样品以人工基体配制。基体由(质量分数 w ,下同) SiO_2 73%、 Al_2O_3 14%、 Fe_2O_3 5%、 CaO 1.5%、 MgO 2%、 Na_2SO_4 4%、 TiO_2 0.5% 组成,并在 900 ℃ 灼烧 8 h,冷却后磨细,在基体中准确加入被测元素的光谱纯氧化物,配制成一套标准系列(表 1)。

表 1 标准系列中各元素的含量								
Table 1 Concentration of elements in calibration series								
元素	标准系列 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	0.003	0.01	0.03	0.1	0.3	1	3	10
Sb, Bi, Cd, Tl	0.03	0.1	0.3	1	3	10	30	100
As, Pb, Sn	0.3	1	3	10	30	100	300	1000

1.5 分析方法

称取试样 120 mg,载体缓冲剂 60 mg 于 10 mL 瓷坩锅中,用玻璃棒搅拌 1 min,将全部试样通过玻璃漏斗倒入深孔电极中,用带尖的不锈钢棒压紧,滴加 1 滴含糖 50 g/L 的酒精水溶液及 1 滴 40 g/L Na_2SO_4 溶液,在 105 ℃ 烘 0.5 h (标准样品同样处理),按上述条件摄谱、显影、定影、测光及数据处理。

2 结果与讨论

2.1 实验条件选择

2.1.1 载体缓冲剂的选择

本法以测定易挥发元素为主,因此选择 NH_4I 、硫粉作主要载体反应剂,利用碘化反应,生成易挥发的碘化物。由于碘具有较高的电离能,极大地降低了易挥发元素的检出限,而硫主要是抑制基体元素的蒸发,用来减小背景。 Na_2SO_4 可促进各元素间的分馏效应,稳定弧焰,防止样品的喷溅。 CaO 主要使 Na_2SO_4 充分发挥作用,使 Na_2SO_4 蒸发加快。本试验中加入 CaO 后, Sb 的谱线明显增强。碳粉、 SiO_2 为稀释剂,以消除或减少由于元素赋存状态、组分不同带来的影响。经多次试验确定缓冲剂组成为: NH_4I 28%、 Na_2SO_4 8%、C 27%、S 23%、 CaO 1%、 SiO_2 13%。

实验表明,样品与缓冲剂混合,随缓冲剂量的增加,背景加深,影响检出限,选择样品与缓冲剂以质量比 2:1 混合。

2.1.2 电极选择

深孔电极主要是用来增强被测元素与基体元素间的分馏效应,使易挥发元素在蒸发与激发过程中容易分开,创造出一个对各自有利的温度条件。分别对 $\phi 4.4\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 0.80\text{ mm}$ 、 $\phi 4.4\text{ mm}\times 19\text{ mm}\times 0.80\text{ mm}$ 、 $\phi 4.4\text{ mm}\times 21\text{ mm}\times 0.80\text{ mm}$ 带颈和不带颈电极进行对比实验。结果表明,选

用不带颈 $\phi 4.4\text{ mm}\times 19\text{ mm}\times 0.80\text{ mm}$ 的电极,其分馏效应明显,准确度高,重现性好,光谱背景适中。

2.1.3 添加剂的选择

由于化探样品的成分比较复杂,遇到酸性硅酸盐样品时,经常发生起弧时样品喷溅及熔珠现象,造成结果的偏差。为了克服这一现象的发生,选择酸性硅酸盐样品,平行装取 12 份,分 A、B、C 三组进行试验。A 组未滴加任何试剂, B 组滴加 40 g/L Na_2SO_4 溶液 1~2 滴, C 组滴加 1~2 滴含糖 50 g/L 的酒精水溶液 $V(\text{酒精}):V(\text{水})=1:1$ 。烘干后按分析流程进行测定,其平均结果见表 2。由表 2 可见, A 组样品结果明显偏低,是因为产生了喷溅和熔珠,而 B、C 两组起弧后弧焰平稳无喷溅和熔珠,这是由于滴加的溶液在电极表面形成薄而硬的干渣层^[4],起到稳定弧焰的作用,从而取得了较好的准确度和检出限,其精密度也明显提高。

表 2 添加剂对硅酸盐样品测定的影响								
Table 2 Effect of additives on silicate sample analysis								
添加剂	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$							
	As	Sb	Bi	Ag	Pb	Cd	Tl	Sn
A	19	5.2	0.25	0.20	20	0.82	0.17	1.0
B	24	6.0	0.36	0.26	26	1.10	0.20	1.3
C	25	6.2	0.37	0.27	26	1.11	0.21	1.4

2.1.4 电流强度及摄谱时间的选择

选用电流 15 A、16 A、17 A、18 A 分别进行试验, 17 A 电弧最稳定,线背比最佳。

经标准和化探样品多次试验,各元素的蒸发曲线见图 2。图 2 结果表明,采用 35 s 截取曝光是适宜的,此时基体元素尚未大量蒸发(图 3),而被测元素已获得最大黑度。

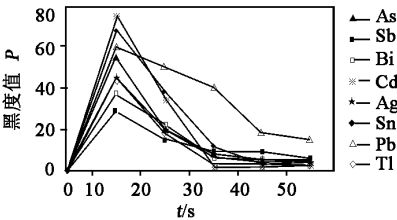


图 2 各元素蒸发曲线
Fig. 2 The evaporation curves of elements

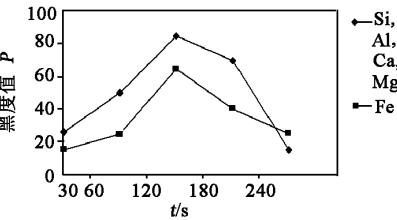


图 3 基体元素蒸发曲线
Fig. 3 The evaporation curves of matrix elements

2.2 分析线、检出限及测定范围

分析线的选择参阅文献[6]。检出限(L_D)依据计量认证的方法和计算公式 $L_D = X_0 + Ks_0$ ($K = 3$) ,用基体作空白进行 15 次测定 ,计算出各元素的检出限。表 3 结果表明 ,方法的检出限为 0.013 ~ 1.0 $\mu\text{g/g}$ 。

2.3 精密度

取水系沉积物国家一级标准物质 GBW 07304 样品经 10 次摄谱 ,计算各元素平均含量及相对标准偏差(RSD) ,表 3 结果表明 ,方法的精密度为 1.2% ~ 5.0%。

表 3 分析线、检出限、测定范围和精密度
Table 3 Analytical wavelengths , detection limits , determination range and precision of the method

元素	分析线 λ/nm	内标背景 位置	$L_D/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		RSD/%
				测定范围	$\bar{x}$	
As	278.02	右侧	1.0	1 ~ 300	21	3.1
Sb	287.79	左侧	0.35	0.3 ~ 100	1.8	4.3
Bi	306.77	右侧	0.04	0.1 ~ 10	0.67	2.5
	289.80	右侧		10 ~ 100		
Tl	276.79	左侧	0.03	0.1 ~ 10	1.2	4.2
Ag	328.07	左侧	0.013	0.03 ~ 10	0.085	5.0
Pb	266.32	右侧	0.3	3 ~ 100	28	2.5
	240.19	左侧		100 ~ 1000		
Cd	326.10	左侧	0.16	0.2 ~ 100	0.17	3.3
	228.80	左侧				
Sn	303.41	左侧	0.23	1 ~ 100	4.0	1.2

2.4 准确度

本法经 GBW 07302、GBW 07305、GBW 07307 和 GBW 07311 等水系沉积物国家一级标准物质验证 ,测定结果(表 4)与标准值基本相符。

3 结语

本法简便、快速、可靠、易掌握 ,适用于水系沉积物、土壤样品的测定。已用于 1 : 5 万化探图幅 2000 余个样品的测试 ,分析结果全部符合化探样品的质量要求。

表 4 标准物质分析结果

Table 4 Analytical results of elements in Standard Reference Materials

元素	GBW 07302		GBW 07305		GBW 07307		GBW 07311	
	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法
As	6.2 ± 0.9	5.8	75 ± 11	78	84 ± 9	88	188 ± 20	192
Sb	0.46 ± 0.17	0.47	3.9 ± 0.7	4.2	2.6 ± 0.3	2.9	14.9 ± 1.8	13.5
Bi	1.64 ± 0.17	1.8	2.4 ± 0.4	2.3	0.66 ± 0.14	0.62	50 ± 5	47.2
Tl	1.9 ± 0.5	1.6	1.16 ± 0.22	1.2	0.93 ± 0.19	1.0	2.9 ± 0.5	3.2
Ag	0.066 ± 0.015	0.063	0.36 ± 0.04	0.35	1.05 ± 0.09	1.0	3.2 ± 0.5	3.5
Pb	32 ± 8	30	112 ± 13	115	350 ± 26	336	636 ± 34	615
Cd	0.065 ± 0.016	0.062	0.82 ± 0.07	0.83	1.05 ± 0.08	0.99	2.3 ± 0.2	2.5
Sn	29 ± 4	30	4.6 ± 1.2	5.0	5.4 ± 1.3	5.9	370 ± 68	358

致谢 本文在实验过程中 ,得到了关永波高级工程师和 陈博文高级工程师的大力支持和帮助 ,在此表示感谢。

4 参考文献

[1] 孙中华 ,章志仁 ,毛英 ,等. 电弧蒸馏光谱法测定化探样品中痕量银锡铅硼铋[J]. 岩矿测试 ,2004 ,23(2) :153 - 156.

[2] 李滦宁 ,赵淑杰 ,王烨. 发射光谱载体蒸馏法测定地质样品中微量硼铍锡钨[J]. 岩矿测试 ,2004 ,23(1) :30 - 32 ,36.

[3] 陈秋萍 ,张思成 ,王景艳. 发射光谱法快速测定化探样品中的硼铋[J]. 地质实验室 ,1999 ,15(4) :235 - 237.

[4] 刘涛 ,李念占. 发射光谱法定量分析水系沉积物中的铜、铅、锌、银、钨[J]. 黄金 ,2003 ,24(8) :45 - 48.

[5] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物光谱分析[M]. 2 版. 北京 :地质出版社 ,1975 :73 - 104.

[6] 1 : 5 万区域地质调查及地球化学普查样品分析方法及管理指导性规程[J]. 地质实验室 ,1990 ,6(增刊) :28 - 33 ,43 - 44.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告
《冶金分析》2008 年征订启事

国内统一刊号 :CN11 - 2030/TF 邮发代号 :82 - 157 国际 CODEN :YEFEET
国际标准刊号 :ISSN 1000 - 7571 国外代号 :1579BM 广告经营许可证号 :1000004000026

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊 ,由中国金属学会和钢铁研究总院合办 ,国际钢铁工业分析委员会支持。《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。自 1981 年创刊以来 ,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度 ,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验、报道研究成果 ,发表综述文章 ,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生阅读参考。《冶金分析》总被引频次和影响因子已连续 6 年位居冶金工程技术类期刊前列。《冶金分析》多年来一直是中国科技论文统计用期刊、中国科学引文数据库核心期刊、全国中文核心期刊 ,是美国 CA 千种表中我国化工类核心期刊 ,90 年代初期就为美国工程信息公司 EI 数据库收录 ,同时为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

为了加强国际间学术交流 ,促进冶金分析测试技术发展 ,在国际钢铁工业分析委员会支持下 ,增加了一批国外专家担任编委 ,本刊自 2008 年起改版为中英文双语出版 ,页数由 80 页增加到 160 页。

《冶金分析》为月刊 ,大 16 开 160 页 ,每期定价 20 元 ,全年 12 期 ,合计 240 元。全国各地邮局发行 ,如有漏订的单位和读者 ,请直接与编辑部联系。欢迎订阅 ! 欢迎投稿 ! 欢迎刊登广告 !

编辑部地址 :北京海淀区学院南路 76 号 (邮编 :100081) 电话 / 传真 :010 - 62182398
E - mail : yjfx@analysis.org.cn ; yejinfenxi@163.com 网址 : www.yejinfenxi.cn