

邱宏喜, 赵刚, 刘玖芬, 等. 基于扫描电镜技术电弧直读原子发射光谱载体缓冲剂的改进[J]. 岩矿测试, 2018, 37(3): 283 – 291.
QIU Hong-xi, ZHAO Gang, LIU Jiu-fen, et al. Improved Carrier Buffer for AC Arc Direct Reading Atomic Emission Spectrometry Based on the SEM Technique[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 283 – 291.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201710120163】

基于扫描电镜技术电弧直读原子发射光谱载体缓冲剂的改进

邱宏喜¹, 赵刚², 刘玖芬³, 李克勇², 龙志武², 李志雄², 向懋笔¹, 刘伟洪¹

- (1. 中国人民武装警察部队黄金第九支队, 海南 海口 571127;
2. 中国人民武装警察部队黄金第十支队, 云南 昆明 650019;
3. 中国人民武装警察部队黄金指挥部, 北京 100064)

摘要: 原子发射光谱粉末固体进样法由于样品处理方法简单, 检出限低, 环境污染小, 被大量应用于痕量 Ag、B、Sn 等多种元素的同时测定, 但显著的基体效应制约了方法的适用性。本文基于扫描电镜微区检测技术, 对比分析了特定配方与不同样品、在不同时段反应产物的组成差异, 结合蒸发曲线反推反应过程, 研制了适用于不同基体类型地球化学样品的载体缓冲剂。在实现前人致力改善弧烧过程的基础上, 研制的载体缓冲剂是以 $K_2S_2O_7$ 、NaF 作为助熔剂, “催化”基体分解, 与聚四氟乙烯、沉降 S 等协同促进待测元素以多种形式快速蒸发; 缓冲剂在与样品基体作用过程中形成的 $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - BaO$ 互熔体降低了 Tammann 温度, 能够原位吸收 CaO、SiO 等基体氧化物, 抑制了其干扰。相比已有方法, 灵敏度提高 1.2 倍以上, 精密度、准确度、检出限等优于各类地球化学调查规范要求。

关键词: SEM 微区检测技术; 原子发射光谱法; 固体进样; 基体效应; 载体缓冲剂; Tammann 温度过程

- 要点:**
(1) 利用 $K_2S_2O_7$ 、NaF 与 $CaCO_3$ 、 Fe_2O_3 协同“催化”待测反应进程, 方法灵敏度提高 1.2 倍以上。
(2) 改进的载体缓冲剂与样品基体作用过程中形成的 $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - BaO$ 互熔体, 原位吸收基体氧化物, 使其干扰基本得到了抑制。
(3) 改进的交流电弧直读原子发射光谱载体缓冲剂配制方案, 适用于所有类型地球化学样品。

中图分类号: P575.2; O657.31 文献标识码: B

粉末固体进样, 以样品预处理方法简单、环境污染小等特点, 当前已成为广大科研工作者关注的一个热点^[1-6], 我国在直读原子发射光谱研究方面成果显著^[6-9]。Ag、B、Sn 等元素的同时测定, 作为多目标区域地球化学调查、生态地球化学评价项目多种配套方案的最佳选择^[10-15], 更凸显了固体进样方法检出限和试剂空白低、样品分解效果好的优势。

然而, 采用固体进样, 因为待测元素分馏与受激发过程几乎完全重合, 原子发射光谱法的基体效应明显高于其他采用固体进样模式的分析仪器。前人的解决方案主要有: ①内标加基体校正的标准硅

酸盐工作曲线法, 改良后也称控制试样法; ②特殊电极法; ③缓冲剂或标准基物多倍稀释法。这些方法使用的缓冲剂多数以石墨为主, 侧重点在基体的模拟或“稀释”, 由于程序复杂, 单人工作量一般每天 10 件左右。中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(以下简称“物化探所”)以 $K_2S_2O_7$ 、NaF 改善反应过程, 以易电离的 K^+ 、 Na^+ 稳定弧烧^[9,16], 工作效率大幅度提高, 但着眼点依然是硅酸盐基体的“稀释”和匹配, 碳酸盐及结合水较高的土壤类样品容易崩溅, 方法灵敏度有待进一步提高。

对于任意载体缓冲剂配方, 根据蒸发曲线, 可以

收稿日期: 2017-10-12; 修回日期: 2018-01-31; 接受日期: 2018-03-21
基金项目: 中国地质调查局专项资金资助项目(12120113072100, DD2016008001)
作者简介: 邱宏喜, 工程师, 从事原子光谱分析测试研究。E-mail: 13707532231@163.com。

定性其对待测元素参与还原检测过程^[6,9,16]以及特定基体的控制程度。然而,原子发射光谱的反应过程,不仅温度高,而且始终处于物理、化学反应的持续变化状态,直接量化研究难度很大。Tammann 控制的固相反应是整个检测的关键环节,受检载体熔融或半熔的反应状态可被瞬间定格;如果对缓冲剂配方进行改进,在不同反应节点,同一或不同基体的样品都将获得极具关联性的反应产物。扫描电镜(SEM)分辨率高,能够客观反映微区中矿物的形貌特征,结合能谱分析获得这些关联产物的准确组成信息,即可反推上述任意反应过程。选择一个合适的参照物,通过比对、筛选、重新配比验证,可望从根本上解决基体干扰。

根据这一思路,本文选择3件国家一级标准物质作标本,以物化探所专利缓冲剂作参比,基于中国地质调查局成都地质调查中心、昆明矿产资源监督检测中心提供的电镜扫描图像和能谱分析成果,研制了 $K_2S_2O_7$ 、NaF、沉降S、 $CaCO_3$ 、聚四氟乙烯、石墨、 Fe_2O_3 联合优化反应过程, $BaCO_3$ 分解后与 Al_2O_3 、 SiO_2 以及基体氧化物等形成共熔体,以抑制其干扰的载体缓冲剂,将直读原子发射光谱粉末固体进样方法的适用范围,拓展到所有类型勘查地球化学样品。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 载体缓冲剂的配制

为确保载体缓冲剂对待测元素足够的灵敏度与广泛的适用性,先后试验了数十个配方,最终确定以 Al_2O_3 、 $K_2S_2O_7$ 、 $BaCO_3$ 为主, SiO_2 、沉降S、 $CaCO_3$ 、聚四氟乙烯、石墨、 Fe_2O_3 等根据工作区实际略作调整的方案,内标 GeO_2 的含量占0.007%。所有组分研磨均匀,备用。

1.1.2 样品制备

选择可以代表当前区域地球化学调查样品性质的标准物质:GBW07706(标准硅酸岩)、GBW07108(泥质灰岩)、GBW07407(土壤,富 Fe_2O_3 与结合水),将其与新研制载体缓冲剂分别1:1混合均匀,压装入规格为4.2 mm×5.0 mm×0.6 mm杯状石墨电极中(带 $\Phi 3.5$ mm×4.0 mm细颈),滴入2滴3%的蔗糖酒精溶液,中心扎1 mm孔70℃烘干。发射光谱仪4.5 A起弧预化学反应,5 s后升至15 A,激发至预定时间,取出电极中的熔体残渣,经切割、制片、抛光、镀膜等步骤,制成SEM样片干燥备用。

1.2 分析仪器及实验方法

SEM分析及验证工作,分别在中国地质调查局成都地质调查中心、国土资源部昆明矿产资源监督检测中心完成。仪器型号分别为Hitachi S-4800(日本日立仪器公司)及EV018型(德国蔡司仪器公司)场发射扫描电镜,能谱仪分别为牛津Oxford EDS及布鲁克XFlash6100。

首先用电镜观察熔体残渣中物质的分布及形态特征,为X射线能谱分析圈定待测区域,随后检测各断面(含表面)、纵切及横切代表性部位的物质组成。能谱仪激发电压选择20 kV;点分析选择100 s/点,线扫描选择1800 s/线,面分析选择3600 s/面;数据处理执行3倍标准偏差原则,全面提取图像与物质组成信息。

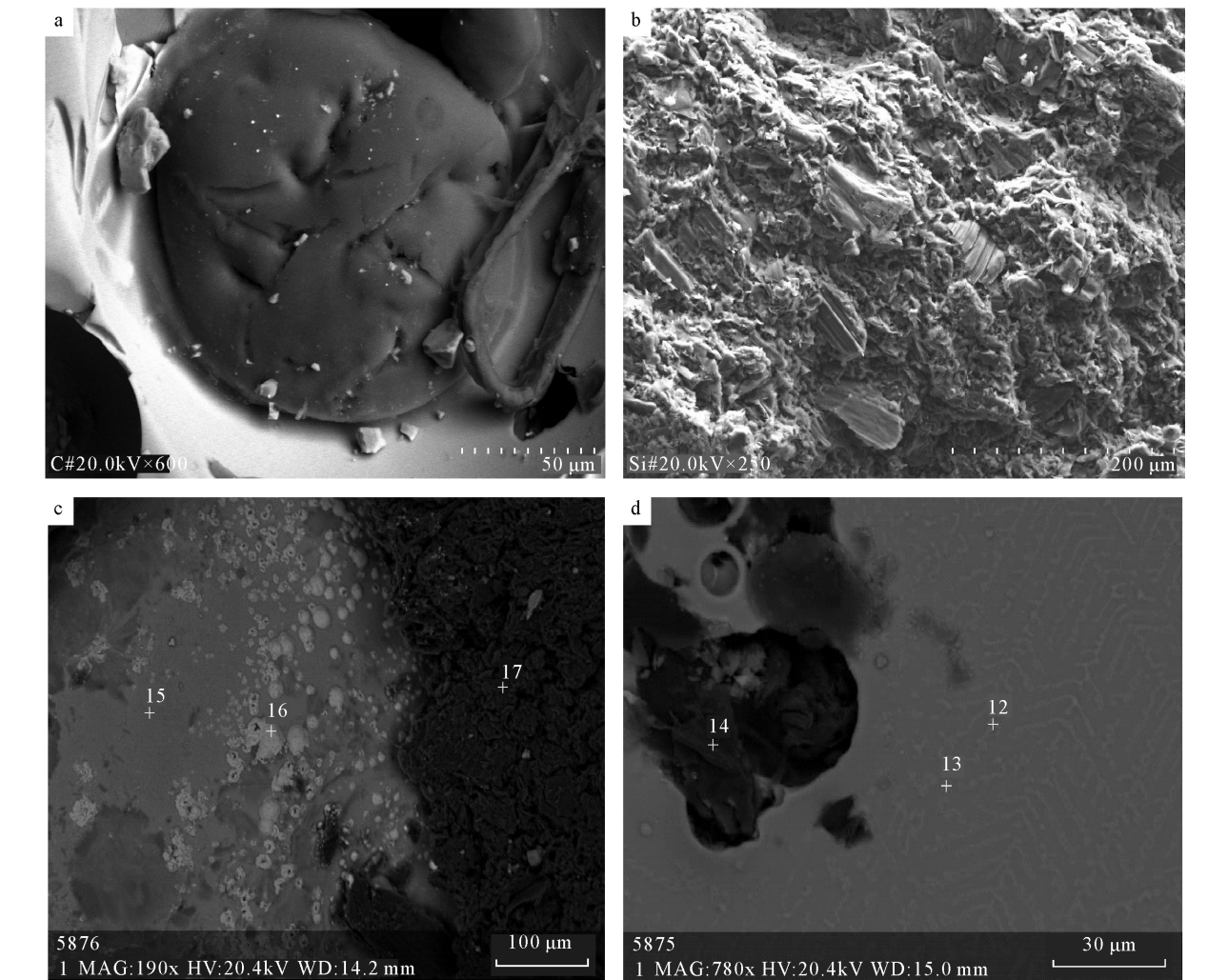
日常分析:样品预处理方法同1.1.2节,分析仪器为AES-7200型直读发射光谱仪(北京瑞利仪器公司)或CCD-1型直读发射光谱仪(湖北地质实验研究所),4.5 A预反应4~5 s,15 A激发25~30 s,由同批插入的国家一级标准样品对工作曲线进行校准后,直接导出分析结果。

2 结果与讨论

2.1 载体作用过程

图1是GBW07108、GBW07706、GBW07407与本文新研制载体缓冲剂混合后,激发30 s时熔融残渣的电镜扫描图。图1a中的碳集合体,形状光滑,无明显棱角,因夹杂其他氧化物组分,碳含量只有70%左右,显示了一个从无到有的化学反应过程,与采自同一标本上表面图1d中的碳(扫描点14)显然为两种“来源”;图1b、c(扫描点17)、d中的碳形状相似,且碳含量都在96%左右,一定是配制载体缓冲剂时加入的石墨。由此可以确定:新配方中的聚四氟乙烯,是整个反应过程还原剂的一个主要提供者;石墨提高了电弧温度,减少样品迸溅^[6],如图1b石墨周围均匀的玻璃态物质,为其促进样品中结合水等干扰因素的去除、充当待测元素快速分馏的“通道”提供了证据。

为了进一步证实这一问题,本文以物化探所缓冲剂(Al_2O_3 : $K_2S_2O_7$:NaF:石墨=44:22:20:14^[16])作参比,进行前人常用载体聚四氟乙烯和沉降S的加入试验。为确保样品的代表性,选择的试验标本为国家标准物质GBW07307a和GBW07311的1:1混合物,试验结果参见图2的蒸发曲线。



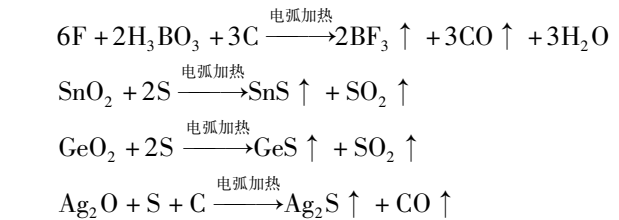
a—GBW07108 (新生态碳); b—GBW07706 ; c—GBW07407 ; d—GBW07108 (新生态碳 + 石墨) 。

图 1 本文研制载体缓冲剂与多种基体样品反应后熔融残渣中不同形式的碳元素

Fig. 1 Forms of carbon in the melt residue for different matrix samples reacted with the new buffer by SEM

将图 2 中的 a 与 b、c 两组曲线进行比较,载体成分聚四氟乙烯和沉降 S 明显促进了待测及内标元素的反应进程,原因在于单质 S 和聚四氟乙烯分解产生的单质 C、F,与待测元素 B 生成更易挥发的 BF_3 , Ag、Sn 与内标 Ge 部分生成氟化物、硫化物^[6,8]。借助这些反应,以及 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 SiO_2 、 BaCO_3 等对样品基体的“改造”和分馏效果的改善(见 2.2.2 节),本文研制的载体缓冲剂制造了图 2a 与 d 谱线峰值(灵敏度)增加一倍的显著效果。

反应过程参见下列方程式:

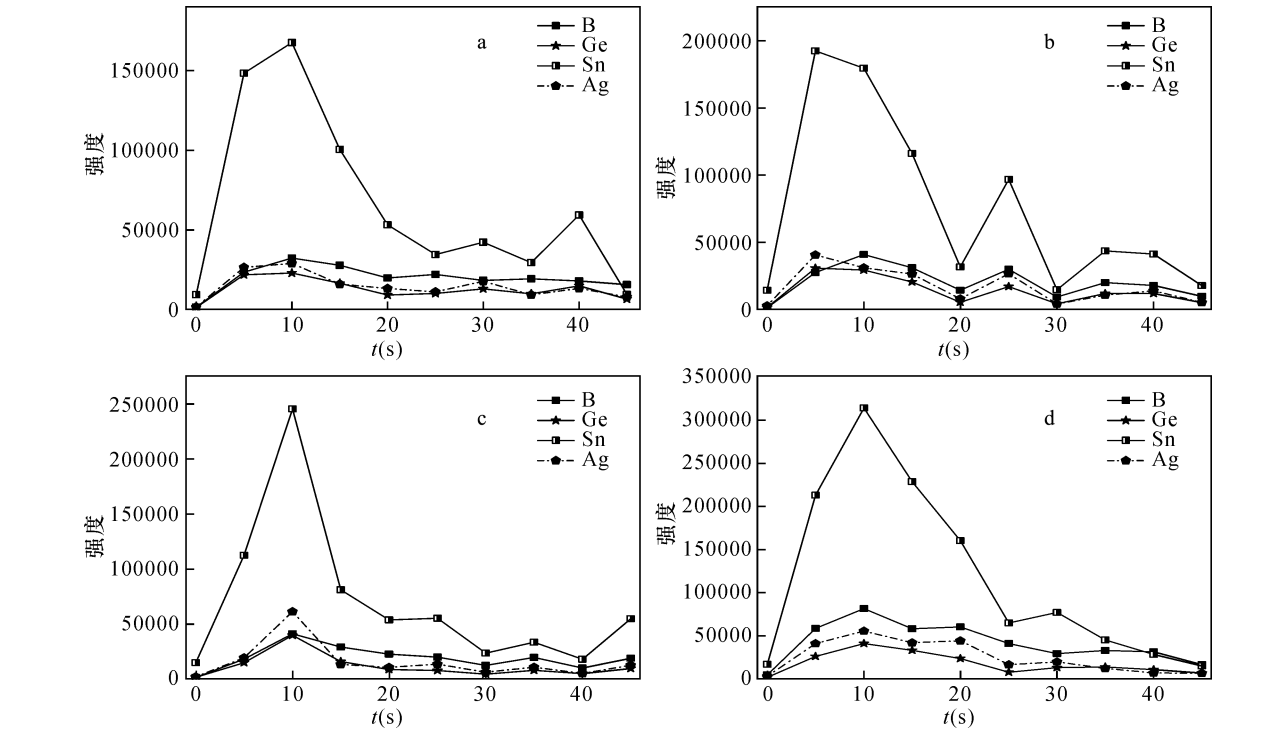


根据已有研究成果^[17],在载体反应低于 1300 K 的温度范围内,NaF 不能发生氟化反应, $[\text{F}^-]$ 仅能“润湿”颗粒物表面,形成液“固”界面,促进待测元素的反应和传质过程,主要发挥助熔剂的作用^[18-19]。另外,对于原子光谱类仪器,尽管 Na^+ 可以控制等离子体温度,却容易拉长弧焰影响其稳定性,显著增加待测元素的平均自由程,减少其碰撞激发的几率。所以,本文将 NaF 比例控制为 5%。

2.2 缓冲作用过程

2.2.1 CaCO_3 的特殊作用

对比新研制缓冲剂与 GBW07108 在不同时段熔体残渣电镜扫描结果,从 30 s 到 90 s 的激发过程,所有元素仅仅 K、Na 略有减少,Al、Si、Ca、Mg、Ba 并无明显变化。之所以出现这一结果,原因在于 CaCO_3 分解增加其自身活性基础上,提升了待测元



a—空白试验;b—沉硫 S 加入试验;c—聚四氟乙烯加入试验;d—新研制载体缓冲剂。

图2 物化探所载体缓冲剂加入试验

Fig. 2 Effect of carrier buffer with measuring elements evaporation process

素与 S 的活性^[20],F⁻取代基体框架中的 O²⁻形成固熔体,促进了样品基体晶格活化和 Al—Si 键的断裂,降低了熔体黏度^[21],碳酸盐分解因而更加彻底^[22-23]。伴随缓冲组分 BaCO₃的分解,一个低熔点、低黏度、高碱度共熔物体系 SiO₂—Al₂O₃—CaO—BaO 迅即形成,由于该体系对氧化物的超强原位吸收能力^[24],确保了其特定时间内各氧化物组分的相对稳定性。

表1为GBW07108与新研制载体缓冲剂发生热化学反应时,不同激发时间熔渣表面与内部组分的部分电镜扫描结果。以Ca为主对表中熔渣表面数据做归一化处理,Al、S、Ba明显异于内部组分,反映出它们在促进待测元素挥发却抑制Ca元素蒸发、维护等离子体气氛等方面发挥的重要作用。

2.2.2 Fe₂O₃的特殊作用

富Fe₂O₃与结合水的GBW07407,20 s后熔渣表层集中出现大量石墨和Fe单质(部分为FeSi,参见图1c扫描点16),熔渣内部组分无明显变化。90 s后,随着体系氧化气氛的增强以及SiO₂、Fe₂O₃和其他组分的大量挥发,扫描电镜下才看到新物质铅酸钡(钙)生成和Al₂O₃析出。

表1 GBW07108 与新载体缓冲剂不同反应时段熔渣组分对比

Table 1 A comparison of fusing beads components in GBW07108 at different reaction times with new carrier buffer by SEM

元素	反应 30 s 时的 表面成分(%)		反应 30 s 时熔渣 内部成分(%)		反应 60 s 时熔渣 内部成分(%)	
	原子比	换算成 氧化物含量	原子比	换算成 氧化物含量	原子比	换算成 氧化物含量
O	56.65	—	56.96	—	57.22	—
Na	1.01	1.27	1.65	2.16	1.21	1.57
Mg	0.85	1.4	2.55	4.33	2.6	4.4
Al	15.33	31.7	16.03	34.48	15.87	33.97
Si	4.36	10.65	6.54	16.58	6.42	16.2
S	1.07~0.46	3.48~1.53	0.37	1.26	0.54	1.82
K	0.72	1.62	1.09	2.17	0.79	1.57
Ca	18.23	41.5	13.1	30.98	13.56	31.92
Fe	0.72	2.11	0.86	2.62	0.85	2.55
Ba	1.06	6.57	0.84	5.41	0.93	5.99
合计	100	100.3	99.99	99.99	99.99	99.99

这一类似2.2.1节的反应过程,与新配方改善弧烧过程营造的还原性氛围关系密切:随着电极温度的升高,超过400℃时聚四氟乙烯分解成C、F高活性单体,加上配方中原有的单质S,样品与缓冲剂

混合体系呈现强还原气氛, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2$, 部分 Fe_2O_3 还原导致的晶格畸变, 表现为显著的势能差, 使样品反应进程呈几何量级被加速, 基体物质进入 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 互熔体, 石墨因比重轻、比表面积大, 故被“集体”推到了熔融体表面(参见图 1c 扫描点 17)。

潘功配在《固体化学》(2009) 中提出 Fe_2O_3 、 CaCO_3 为矿化剂, 其功能类似催化剂(早期文献中曾有 $\text{NaF} - \text{CaCO}_3$ 将出现液相温度降至 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 的报道)。为强化缓冲剂的功能, 本文在确定缓冲剂配方时, 引入了一定比例的 Fe_2O_3 和 CaCO_3 。

2.2.3 具体缓冲过程

缓冲剂的作用过程可细化为两个阶段: 首先是待测元素的活化, 即通过电极加热使其自扩散显著, 《固体化学》称之为 Tammann 温度过程, 其大小约相当于样品熔点的 $2/3$, 助熔剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 使这一温度降得更低; 待测元素由此摆脱样品晶格的束缚, 与载体成分实时反应(参见 2.1 节)。与此同时, 缓冲组分 SiO_2 于 500°C 左右发生相变, 表现出其对温度短暂缓冲的液体反应特性, CaCO_3 随之分解, 中间产物 Ca_3SiO_5 的生成使该过程更加温和。温度继续升高, NaF 开始液化, 接续上述“催(活)化”作用。整个预化学反应过程, 4.5 A 交流电弧只需维持 $4 \sim 5\text{ s}$ 即可完成, 不同反应时间对待测谱线强度的影响程度, 参见表 2 对 GBW07407 内标元素 Ge 两条一级常用谱线的示例。

表 2 GBW07407 与新载体缓冲剂不同预反应时间对谱线强度及背景的影响

Table 2 Effect of different prereaction time with the new carrier buffer on spectral line intensity and background for GBW07407

平行测定 次数	4.5 A 电弧加热预反应 2 s				4.5 A 电弧加热预反应 4 s			
	271 线	背景	327 线	背景	271 线	背景	327 线	背景
1	1292	175	511	198	2004	518	837	369
2	629	70	244	81	2170	514	906	343
3	1160	148	421	118	1924	586	874	426
4	1016	157	437	186	1710	293	664	239
5	871	177	378	163	2168	375	863	321
6	1880	309	635	285	2110	477	867	353
7	827	146	347	79	2072	350	791	279
8	1472	372	551	216	1804	209	585	146
9	2803	296	904	412	2209	293	782	240
10	867	111	316	109	1671	293	621	210
11	615	87	245	106	1893	744	957	519
12	1241	502	566	292	1973	392	795	267
RSD (%)	50.37	61.03	40.39	54.01	9.16	36.19	14.59	32.69

由表 2 结果亦可看出, 对于类似 GBW07407 含结合水及碳酸盐等干扰因素较多的样品, 延长预化学反应时间对背景值的影响不够显著。除了通过实时扣除背景提高结果的精密度、准确度^[9], 还可以采取在下电极样品混合物中心扎孔的办法, 这个小孔既可以作为上述干扰快速溢出的通道, 瞬间又是待测元素因高温等离子体而形成空腔负压集中逸出的“窗口”, 可使谱线峰值同比提高 20% 以上。

随着电极温度的急剧升高, 等离子体形成, 反应进入激发阶段。基体元素借助 Ca_3SiO_5 等中间活性成分, 经类似 2.2.1、2.2.2 节的过程, 形成熔点较低、性质更为稳定的共熔体 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CaO} \cdot y\text{BaO}$ 滞留于熔渣内。在此过程中, 下列反应生成的 AlF_3 发生分解, 与 K^+ 、 Na^+ 等一起进入高温等离子体, 扫描电镜分析数据见表 3。

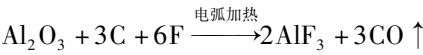


表 3 GBW07706 与新载体缓冲剂反应 15 s 时熔体残渣表面与内部组分扫描电镜分析结果

Table 3 The SEM data of surface residue and inner compositions on GBW07706 rereacted with the new carrier buffer at 15 s

元素	熔渣上表面成分 (%)		熔渣内部成分 (%)	
	原子比	换算成氧化物含量	原子比	换算成氧化物含量
O	63.04	—	64.56	—
Na	4.12	7.48	0.88	1.34
Al	4.34	13.09	19.76 ~ 11.43	49.9 ~ 26.11
Si	17.3	61.65	9.05 ~ 21.39	27.03 ~ 50.48
K	3.08	10.07	1.14	3.12
Ca	未检出	未检出	0.51	1.42 ~ 4.0
F	6.55	—	未检出	未检出
S	1.4	6.08	未检出	未检出
Fe	未检出	未检出	0.34 ~ 2.75	1 ~ 15.3
Ba	0.18	1.63	0.69	5.22
Ti	未检出	未检出	0.53	2.1
合计	100	100	100	100

表 3 中两组数据 Al、Fe、Ba、F 的明显差异, 证明了 F^- 促进 Al^{3+} 及少量 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 等持续蒸发进入等离子体, 与 K^+ 、 Na^+ 协同加强屏蔽效应的过程。这些离子不仅稳定了电弧温度^[25], 还使等离子体的收缩幅度加强, 包含待测元素的等离子体“环流”对外扩散以及对流的速度大幅度降低, 待测元素在等离子体中的分布更加对称, 停留时间即平均寿命显著增加, 大大提升了其受激发的几率^[26]。

2.3 新研制载体缓冲剂应用效果

云南是著名的红土高原,样品基体以硅酸盐为主, Fe_2O_3 含量多数超过10%,结合水一般在10%以内;部分样品含碳酸盐、背景值显著偏低的特点,与新疆西南天山类似。采用仪器推荐方法^[8],样品进溅严重,Ag、B一次分析合格率不足80%。

通过反复对比研究,投入云南工作区载体缓冲剂的配方,辅助成分 SiO_2 、沉降S、 CaCO_3 、C、聚四氟乙烯配比为8:4:4:7:2;投入西南天山项目,辅助成分 SiO_2 、沉降S、 CaCO_3 、C、 Fe_2O_3 、聚四氟乙烯配比调整为7:4:4:6:2:2。AES-7200直读发射光谱仪方法检出下限为:Ag 0.016 $\mu\text{g/g}$, B 1.0 $\mu\text{g/g}$, Sn 0.6 $\mu\text{g/g}$; CCD-1型直读发射光谱仪方法检出下限比之低约一倍。所有工作区样品一次分析结果合格率全部达到90%以上,各图谱综合得分90.4~96。

3 结论

原子发射光谱粉末固体进样法,以环境污染小,可根据不同待测元素选择不同载体缓冲剂配方、试剂空白低等特点,在解决资源以及环境问题方面具有良好的应用前景。

针对方法使用过程中突出的基体效应,根据载体可以加快反应进程、缓冲物质改变基体原有晶体状态以消除干扰的研究思路,本文借助SEM技术,通过对不同基体样品电极反应熔渣的分析比对,揭示了 CaCO_3 、 Fe_2O_3 对电弧条件下固体化学反应特殊的“催化”作用;以物化探所缓冲剂作参比,验证了聚四氟乙烯、沉降S的氟化和硫化作用。在此基础上配制的载体缓冲剂,将Tammann及激发温度“缓冲”在理想的范围内,缓冲剂在与样品基体作用过程中形成的 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO -BaO互熔体能够原位吸收CaO、SiO等可能的干扰基团,结合实时背景扣除,提高了方法的灵敏度,解决了碳酸盐和富结合水类样品进溅、测定结果跳跃性大的现实问题。

实践证明,改进后的交流电弧直读原子发射光谱载体缓冲剂配制方案,适用于硅酸盐、碳酸盐以及富 Fe_2O_3 和结合水等类型区域地球化学勘查样品,为确保不同景观区大范围区域地球化学调查的成图质量与接图效果,提供了方法和技术支撑。

致谢:扫描电镜图片及相关分析成果,分别由中国地质调查局成都地质调查中心、昆明矿产资源监督检查中心提供,谨致以最为诚挚的谢意!

4 参考文献

- [1] Babos D V, Barros A I, Ferreira E C, et al. Evaluation of solid sampling for determination of Mo, Ni, Co, and V in soil by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 130(1): 39-44.
- [2] Dobrowolski R, Mróz A, Dałbrowska M, et al. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 132: 13-18.
- [3] Soares B M, Santos R F, Bolzan R C, et al. Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2016, 160: 454-460.
- [4] Shotykh W, Kempter H, Krachler M, et al. Stable (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) and radioactive (^{210}Pb) lead isotopes in 1 year of growth of Sphagnum moss from four ombrotrophic bogs in Southern Germany: Geochemical significance and environmental implications [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 163: 101-125.
- [5] 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]. 分析试验室, 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 of Analysis Laboratory, 2015, 34(5): 554-557.
- [6] 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 direct reading emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 367-373.
- [7] 俞晓峰, 李锐, 寿森钧, 等. E5000型全谱直读型电弧发射光谱仪研制及其在地球化学样品分析中应用[J]. 岩矿测试, 2015, 34(1): 40-47.
Yu X F, Li R, Shou M J, et al. Development and application of full spectrum direct reading arc emission spectrometer E5000 and its application in geochemical sample analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1): 40-47.
- [8] 王彦东, 张文华, 吴冬梅, 等. 电弧直读光谱仪的开发

- 与应用[J]. 中国无机化学,2014,4(4):65-71.
- Wang Y D, Zhang W H, Wu D M, et al. Development and application of an arc direct-reading spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(4):65-71.
- [9] 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.
- [10] 陈波,胡兰,陈园园,等. 地质样品中总锡测定方法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(2):236-241.
- Chen B, Hu L, Chen Y Y, et al. Recent progress of research on methods for determination of total tin in geological samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(2):236-241.
- [11] 王学求,周建,徐善法,等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质,2016,43(5):1469-1480.
- Wang X Q, Zhou J, Xu S F, et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics [J]. Geology in China, 2016,43(5):1469-1480.
- [12] 刘雪敏,王学求. 全球尺度地球化学填图计划对比研究[J]. 地学前缘,2014,21(2):275-285.
- Liu X M, Wang X Q. A comparison of global-scale geochemical mapping projects [J]. Earth Science Frontiers, 2014,21(2):275-285.
- [13] 张勤,白金峰,王烨. 地壳全元素配套分析方案及分析质量监控系统[J]. 地学前缘,2012,19(3):33-42.
- Zhang Q, Bai J F, Wang Y. Analytical scheme and quality monitoring system for China geochemical baselines[J]. Earth Science Frontiers, 2012,19(3):33-42.
- [14] Yao W S, Xie X J, Wang X Q. Comparison of results analyzed by Chinese and European laboratories for FOREGS geochemical baselines mapping samples [J]. Geoscience Frontiers, 2011,2(2):247-259.
- [15] 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,2004:78-85.
- Ye J Y, Jiang B L. Regional Geochemical Exploration Sample Analysis Method [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004:78-85.
- [16] 张雪梅,张勤. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡钼铅[J]. 岩矿测试,2006,25(4):323-326.
- Zhang X M, Zhang Q. Determination of silver, boron, tin, molybdenum and lead in geochemical exploration samples by emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2006,25(4):323-326.
- [17] Claisse F, Blanchette J S (著). 卓尚军(译). 硼酸盐熔融的物理与化学[M]. 上海:华东理工大学出版社,2006:60-88.
- Claisse F, Blanchette J S (Editor). Zhuo S J (Translator). Physics and Chemistry of Borate Fusion [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Publishing House, 2006:60-88.
- [18] 徐长伟,陈勇,孟琦涵,等. 助熔剂对 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃烧结和性能的影响[J]. 材料导报,2015,29(26):443-445.
- Xu C W, Chen Y, Meng Q H, et al. Effects of fluxes on sintering and properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics [J]. Materials Review, 2015,29(26):443-445.
- [19] 章少华,江杨柳,张璟,等. NaF 助熔剂对 Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Zr⁴⁺ 荧光粉结构及发光性能影响[J]. 中国稀土学报,2012,30(5):574-580.
- Zhang S H, Jiang L Y, Zhang J, et al. Effect of NaF flux on slructure and luminescence of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Zr⁴⁺ phosphor [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012,30(5):574-580.
- [20] 马生明,朱立新,苏磊,等. 矿化剂元素硫(S)与成矿[J]. 地质学报,2016,90(9):2427-2436.
- Ma S M, Zhu L X, Su L, et al. Mineralizing agent sulfur and metallogenic process [J]. Acta Geologica Sinica, 2016,90(9):2427-2436.
- [21] 刘淑贤,张晋霞,牛福生. 助熔剂降低氧化铁矿深度还原温度的机理研究[J]. 中国矿业,2014,23(8):123-126.
- Liu S X, Zhang J X, Niu F S. The mechanism research of reducing depth reduction temperature of iron oxide by fluxing agent [J]. China Mining Magazine, 2014,23(8):123-126.
- [22] 郑怀礼,刘君玉,李林涛,等. 矿化剂对铝酸钙粉结构与光谱性能的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2009,29(11):3028-3032.
- Zheng H L, Liu J Y, Li L T, et al. Study on the influence of mineralizer on the structures and spectral properties of calcium aluminates [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(11):3028-3032.
- [23] 范伟,王亮,郑怀礼,等. 基于红外光谱分析研究矿化剂对铝酸钙制备的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2015,35(5):1214-1217.
- Fan W, Wang L, Zheng H L, et al. Study on the influence

of mineralizer on the preparation of calcium aluminates based on infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(5): 1214 – 1217.

[24] 王唐林, 宋波, 宋明明, 等. 新型 Al 基复合脱氧剂脱氧效果研究 [J]. 工程科学学报, 2015, 37(5): 568 – 572.

Wang T L, Song B, Song M M, et al. Deoxidization effect research of a new Al based complex deoxidizer [J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(5): 568 – 572.

[25] 徐沛清. 光谱分析中消除组分影响的探讨——缓冲剂中引入 Fe_2O_3 作“稳定剂” [J]. 光谱学与光谱分析, 1988, 8(1): 35 – 37.

Xu P Q. The study on elimination of interference with matrix component in spectroscopic analysis—The stable reagent (Fe_2O_3) has been introduced into buffer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1988, 8(1): 35 – 37.

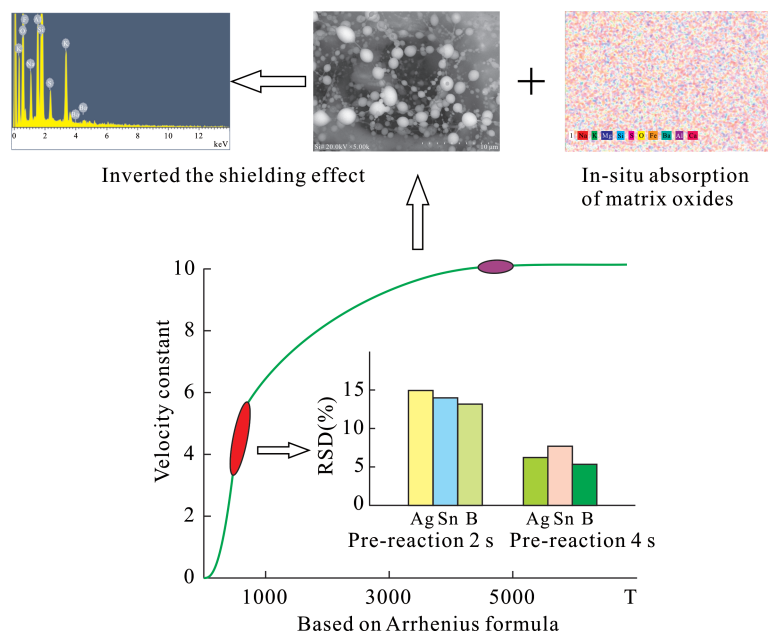
[26] 陈金忠, 魏艳红, 郭庆林, 等. 难电离元素对交流电弧等离子体中发射强度的增强效应 [J]. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(4): 51 – 55.

Chen J Z, Wei Y H, Guo Q L, et al. The enhancement effect of non-easily ionized elements on emission intensities in an AC arc plasma [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1996, 16(4): 51 – 55.

Improved Carrier Buffer for AC Arc Direct Reading Atomic Emission Spectrometry Based on the SEM Technique

QIU Hong-xi¹, ZHAO Gang², LIU Jiu-fen³, LI Ke-yong², LONG Zhi-wu², LI Zhi-xiong², XIANG Mao-bi¹, LIU Wei-hong¹

- (1. No. 9 Gold Geological Party, Chinese Armed Police Force, Haikou 571127, China;
2. No. 10 Gold Geological Party, Chinese Armed Police Force, Kunming 650019, China;
3. The Gold command of Chinese Armed Police Force, Beijing 100064, China)



HIGHLIGHTS

- (1) By using $K_2S_2O_7$, NaF, $CaCO_3$ and Fe_2O_3 to catalyze the reaction of the determined elements, the sensitivity was increased by 1.2 times.
- (2) The Al_2O_3 - SiO_2 -CaO-BaO melt formed in the reaction between improved carrier buffer and sample matrix could *in-situ* absorb matrix oxides , and the matrix effect was basically overcome.
- (3) The Arc Direct Reading Atomic Emission Spectrometric method with improved carrier buffer was applicable to a variety of geochemical survey samples.

ABSTRACT: Powder solid sampling atomic emission spectrometry is a simple sample pretreatment method with high sensitivity, low detection limit, and little environmental pollution. This method has been applied to the simultaneous analysis of trace Ag, B and Sn in geochemical samples. However, the serious matrix effect limits the application of this method. Based on the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique, the differences in the composition of the reaction products at different times for specific formulations and different samples was compared. Combined with the evaporation curve to reverse the reaction process, a carrier buffer suitable for different types of geochemical samples was developed. In order to realize the improvement of the arc burning process, $K_2S_2O_7$ and NaF were used as flux during preparing carrier buffer to catalytically decompose the matrix. Synergizing with PTFE and sedimentation S promotes rapid evaporation of analyzed elements in various forms. The formation of Al_2O_3 - SiO_2 -CaO-BaO mutual melt lowers the Tammann temperature and can absorb matrix oxides *in-situ*, suppressing the interferences. Compared with the available method, the sensitivity increased by 1.2 times, and the precision, accuracy and detection limit are superior to a number of geochemical survey specifications.

KEY WORDS: SEM micro-analysis technique; Atomic Emission Spectrometry; solid sample introduction method; matrix effect; carrier buffer; the process of Tammann temperature