

# 关于改善银锡钼钨硼 5 种元素测试方法的探讨

司银奎

(山东省第八地质矿产勘查院, 山东 日照 276826)

**摘要:**该方法主要探讨利用元素 S 易造岩特性及  $\text{NH}_4\text{I}$  与试样基体强烈作用生成较活泼金属碘化物, 极快加剧电极中样品的反应强度, 改变了所有分析元素的蒸发行为, 增加了电弧等离子体中各种分析元素的浓度, 对高沸点元素钨、钼和中低沸点元素硼、银、锡的蒸发起到较好的缓冲作用, 通过多次实验数据证明, 精确度和准确度均能够满足分析需要。

**关键词:**发射光谱; 缓冲剂; 检出限; 精密度; 准确度

**中图分类号:** P631.6<sup>+</sup>21

**文献标识码:** B

在微量地球化学元素调查和勘查工作中, 各个野外地质实验室主要承担 1:20 万区域化探扫面和 1:5 万区域地质调查<sup>[1,2]</sup> 样品分析测试任务。在这些实验室现有条件下, 能满足高、中、低挥发点元素同时测定的常规分析方法中, 加罩电极法能够满足要求但手续繁琐, 操作上有一定难度, 成本较高, 而其他方法所达到的检出限还没有实质性突破。该方法在这些实验室现有设备条件的基础之上, 对 5 种元素同时检出进行了探讨, 改变了传统方法中有毒害性的缓冲剂, 简化了操作手续, 同时提高了检测灵敏度。

## 1 实验部分

### 1.1 摄谱仪及影谱仪工作条件

(1) 摄仪器: WPC-100 型 1 m 平面光栅摄谱仪光栅刻线 1 200 条/mm, 中间光阑高 3.2 mm, 狭缝宽 8  $\mu\text{m}$ , 三透镜照明系统。

(2) 激发光源及曝光: WPF-2 型交流电弧发生器, 摄谱电流 18 A 直接曝光, 上下电极接触起弧, 5 s 内缓慢拉开, 以防反应过于剧烈, 出现喷溅现象。起弧后 25 s 燃烧趋于稳定, 各种元素蒸发平稳, 70 s

燃烧完全, 停止燃弧。

(3) 相板及暗室处理<sup>[3]</sup>: A, B 显影液与蒸馏水以 1:1:2 混合, 天津 I 型紫外相板, 18℃ 显影 2 min, 于 F-5 酸性坚膜定影液中定影 30 min 以上, 然后清水冲洗、凉干。

(4) 影谱仪及标准曲线绘制: 9 w 型测微光度计, 测量狭缝宽 0.1 mm, 高 10 mm, 湖南长沙产 CTS 自动译谱系统, 扣除背景。

### 1.2 标准系列

使用合成硅酸盐标准 GBW07701-GBW07709 作为光谱分析标准系列, 单位 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ), 其中基物成分为:  $\text{SiO}_2$  72%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4%,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (纯白云石) 4%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2.5%,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  2.5% 经 950℃ 灼烧无污染磨匀至 200 目配制, 数值见表 1。

### 1.3 基体反应试剂(缓冲剂)

综合考虑到高中低挥发点元素的检出限以及灵敏度, 经实验缓冲剂组选定为: AR(分析纯)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  60%,  $\text{NH}_4\text{I}$  20%, S 20% 混合磨匀至 200 目, 使用时试样与缓冲剂 2:1 混匀<sup>[4]</sup>。

\* 收稿日期: 2012-03-12; 修订日期: 2012-04-06; 编辑: 陶卫卫

作者简介: 司银奎(1972—), 男, 山东单县人, 工程师, 主要从事地矿产品检测工作; E-mail: s3890105@sohu.com。

表 1 标准系列

元素	GBW07701	GBW07702	GBW07703	GBW07704	GBW07705	GBW07706	GBW07707	GBW07708	GBW07709
Ag	0.034	0.064	0.110	0.210	0.510	1.0	2.0	5.0	10.0
Sn	0.28	0.58	1.1	2.1	5.1	10.0	20.0	50.0	100.0
Mo	0.21	0.51	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
W	0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
B	2.1	5.1	10.0	20	50	100	200	500	1000

1.4 电极规格

光谱纯石墨电极,下电极为杯状  $\Phi 4.5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$ ,上电极为  $\Phi 6\text{ mm}$  平头圆锥电极,顶部  $\Phi 3\text{ mm}$ (图 1)。

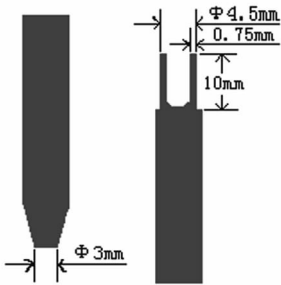


图 1 电极形状

1.5 分析手续

准确称取 0.1 g 样品和 0.05 g 缓冲剂于玛瑙研钵中磨匀,全部装入下电极,用凸头石墨电极棒压紧,使之成凹槽状,擦去装电极时粘在外壁的试样粉末,滴入 1+1 酒精 2 滴作为收缩剂,于烘箱中  $80^\circ\text{C}$  恒温烘干,然后按工作条件摄谱分析。

2 结果讨论

(1)各元素的分析线对、背景位置、检出限及测定范围见表 2,其中钨 298.64 nm 左侧背景,294.69 nm 右侧背景,两条线均为 8 级,测量值十分稳定一致可同时采用,起到较好的监控作用。

表 2 各元素背景、检出限、检出范围

元素	分析线 (nm)	背景位置	检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定范围 ( $\mu\text{g/g}$ )
Ag	328.07	右侧	0.02	0.01~50
	317.50	右侧	1	1~100
Sn	303.28	左侧	1	100~1000
	319.40	右侧	0.5	0.3~500
W	298.64	左侧	0.5	0.5~500
	294.69	右侧	0.5	0.5~500
B	249.77	右侧	5	10~1000

(2)方法的精密度和准确度:利用该方法对国家一级地球化学标准物质(水系沉积物和土壤样品)进行测定,共 8 个标样,每一个样品测定 10 次,取平均值,利用对数偏差统计测定准确度<sup>[5]</sup>。

$$\Delta \lg C = \lg C_j - \lg C_i$$

式中:  $C_j$ —标准物质 10 次测定平均值;  $C_i$ —标准物质的推荐值。所测数据(表 3)经检验准确度符合 1:5 万化探规范要求。

表 3 准确度统计

元素		GSD-9	GSD-10	GSD-11	GSD-12	GSS-3	GSS-4	GSS-5	GSS-6
Ag	$C_i$	0.089	0.27	3.2	1.15	0.091	0.070	4.4	0.20
	$C_j$	0.120	0.35	3.0	1.20	0.130	0.100	4.2	0.25
	$\Delta \lg C$	0.130	0.11	-0.03	0.02	0.15	0.15	-0.02	0.10
Sn	$C_i$	2.6	1.4	370	54	2.5	5.7	17.7	72.4
	$C_j$	3.5	1.8	341	52.5	3.43	6.05	17.0	65.1
	$\Delta \lg C$	0.13	0.11	-0.04	-0.01	0.14	0.03	-0.02	-0.05
Mo	$C_i$	0.64	1.20	5.90	8.40	0.30	2.60	4.60	18.0
	$C_j$	0.80	1.32	5.20	9.0	0.39	2.50	4.40	16.0
	$\Delta \lg C$	0.10	0.04	-0.05	0.03	0.11	-0.02	-0.02	-0.05
W	$C_i$	1.76	1.63	126	37.4	0.95	6.20	33.5	89.5
	$C_j$	1.60	1.70	113	36	1.00	4.80	31.0	87.0
	$\Delta \lg C$	-0.04	0.02	-0.05	-0.02	0.02	-0.11	-0.03	-0.01
B	$C_i$	53	26	68	24	23	97	53	57
	$C_j$	54	29	67	27	27	92	51	55
	$\Delta \lg C$	0.01	0.05	-0.01	0.05	0.07	-0.02	-0.02	-0.02

同样取 8 个国家一级地球化学标准物质,每一样品测定 20 次,利用测定值统计其相对标准偏差<sup>[5]</sup>:

$$RSD \% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n-1}} \times 100\%$$

式中: $C_i$ —该方法  $i$  次测定值; $C_s$ —标样推荐值; $n=20$ 。经检验精密度符合 1:5 万化探规范要求(表 4)。

表 4 精密度统计

元素	GSD -9	GSD -10	GSD -11	GSD -12	GSS -3	GSS -4	GSS -5	GSS -6
Ag	27.2	25.6	9.3	15.7	22.8	20.0	1.4	19.3
Sn	24.2	25.9	8.1	10.5	18.7	14.3	11.8	4.6
Mo	33.3	30.8	12.3	7.4	35.6	15.9	13.8	9.7
W	24.5	28.7	17.1	19.0	32.4	20.7	16.1	8.3
B	8.8	14.3	8.2	15.9	14.7	7.7	7.2	2.1

(3)取高、中、低含量 3 个样品,每一个样品装电极 20 支,每支曝光 80 s,间隔 10 s 移动一次相板,每个试样得到一组 8 条谱线,显影后测量谱线黑度。统计得出整个燃弧过程中各元素谱线强度与燃弧时间的关系曲线(图 2)。从曲线上可以看出银、锡属易蒸发元素,曝光 10 s 后即达到浓度高点,30 s 后浓度急剧下降,蒸发过程基本结束;硼属于中等蒸发元素,在 20 s 后达到浓度高点,50 s 后浓度急剧下降,蒸发过程基本结束;钼、钨属难蒸发元素,曝光 30 s 后达到浓度高点,60 s 后浓度急剧下降,蒸发过程基本结束。所以整个燃弧过程控制在 70 s 能够完成所有元素曝光。

(4)方法适用于以硅酸盐为主的岩石、土壤、水系沉积物等样品的微量分析,电极反应中样品和缓冲剂生成较活泼的金属硫化物和金属碘化物,改变了蒸发行为,加快了蒸发速度。

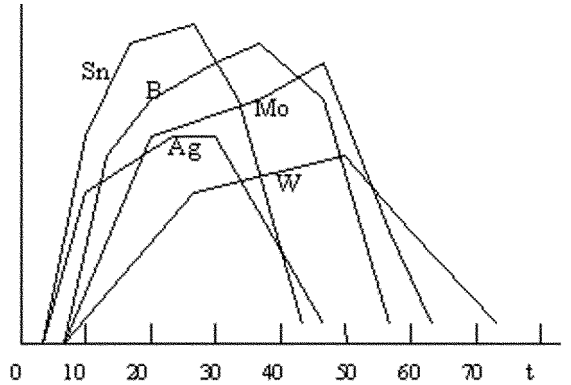


图 2 分时摄谱中元素谱线黑度 S 与时间 t 的关系曲线

(5)注意事项:①由于样品在电极燃烧过程中产生大量如  $CO_2$ ,  $SO_2$  等的烟气,为了操作安全,摄谱室应该装备有效排风系统,起弧装置要在封闭带有排风出口的箱体中进行。②摄谱时电极样品容易喷溅,故需烘干烘透,若燃烧过程中出现大量气泡,将液化基体鼓起形成影像掩盖中间光阑时,要随时拉大上下电极距离,以消除基体产生的分子光谱干扰。③由于谱板曝光较强,谱线灵敏度较高,故显影时严格控制显影时间。

### 3 结语

该方法能有效利用造岩元素加强电弧反应,解决了高、中、低挥发点元素同时测定困难,试剂污染小,成本低,工作效率较高。

### 参考文献:

- [1] DZ/T 0011-91 中华人民共和国地质矿产行业标准[S]. 1991.
- [2] 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.
- [3] 尹明,李家熙. 岩石矿物分析第四分册(第四版)[M]. 北京:地质出版社,2011.
- [4] 张庆莲,袁建新. 关于钨、银的发射光谱分析方法[J]. 地质实验室,1992,8(4):223-225.
- [5] DZT0130-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 2006.

## Study On Improving the Method for Testing Silver, Tin, Tungsten, Molybdenum and Boron Elements

SI Yinkui

(No. 8 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Rizhao 276826, China)

**Abstract:** By using easy rock characteristics of S element, and active metal iodide generated by  $\text{NH}_4\text{I}$  and sample matrix, response intensity of electrode samples has been intensified, evaporation behavior of all elements have been changed, various analytical element concentration in arc plasma have been increased, and evaporation of tungsten, molybdenum with high boiling point and silver, tin, boron with low boiling point have been buffered well. As showed by many experiments, precision and accuracy of this method can meet the need of analysis.

**Key words:** Emission spectroscopic; buffer; detection limit; precision; accuracy