

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与难挥发微量元素[J]. 岩矿测试, 2017, 36(4) :367 – 373.

WANG He-ling, LI Guang-yi, QU Shao-peng, et al. Determination of Volatile and Nonvolatile Trace Elements in Geochemical Samples by Fluoride Solid Buffer-AC Arc Direct Reading Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4) :367 – 373.

【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201608230125】

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与难挥发微量元素

王鹤龄, 李光一, 曲少鹏, 钱玉平, 仇秀梅, 董学林*
(湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034)

摘要: 应用电弧直读发射光谱法测定化探样品, 样品无需消解, 采用固体进样的方式可以同时测定多个元素。但目前化探分析中常采用的固体缓冲剂(如焦硫酸钾、氟化钠)的电弧温度较低, 只能分析银、硼、锡、铅、钼、铜等易挥发元素, 而不能分析铬、锰、钛等沸点较高的难挥发性元素。本文通过碱金属控制较低的电弧温度, 并利用难挥发元素能在高温条件下与氟离子发生化学反应降低其激发温度, 配制了一种以氟化铝、聚三氟氯乙烯等氟化效率较高的化合物为主要成分的固体缓冲剂, 通过优化分析线对的选择、曝光时间、电极形状等分析条件, 实现了一次制样可同时分析地球化学样品中 14 种易挥发和难挥发元素。方法检出限为 0.016 ~ 46.93 $\mu\text{g/g}$, 相对标准偏差为 4.1% ~ 12.3%, 通过国家标准物质验证了准确度, 测定值与标准值相符, 各项参数都能满足地球化学普查规范要求。本方法分析效率高, 在化探分析中具有一定的实用性。

关键词: 地球化学样品; 易挥发元素; 难挥发元素; 电弧直读发射光谱法; 缓冲剂; 氟化反应

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B

银、硼、锡、铅、铬、锰、钛等 14 种微量元素是地球化学勘查中非常重要的元素, 在多目标地球化学调查项目和 1 : 5 万地球化学普查项目中都包含这些微量元素。在化探分析配套方案中, 铅、钼、镍等元素常采用 X 射线荧光光谱法^[1]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – OES)^[2–4]、电感耦合等离子体质谱法^[5–6]、原子荧光光谱法^[7]、原子吸收光谱法^[8–9]进行分析, 各项参数能够满足规范的要求, 而银、硼、锡三种元素由于受样品分解难度大、干扰严重、试剂空白高等因素的影响, 常采用电弧发射光谱法进行分析。2015 年, 湖北省地质实验测试中心研制了 CCD – I 型电弧直读发射光谱仪, 该仪器采用 CCD 接收光信号, 可接收 82 nm 波长范围的光谱信息, 灵敏度较高, 消除了相板乳剂特性曲线的影响, 分析元素工作曲线采用一次方程拟合, 线性范围较

宽, 分析结果精密度与准确度都有很大提高, 此仪器已经在全国地质实验室间进行普及。

采用固体进样的方式, 具有分析效率高、分析成本低、绿色环保的优点。采用电热蒸发与 ICP – OES 联用^[10–14]以及激光剥蚀与 ICP – OES 联用^[15]都为近期报道的实现直接固体进样分析技术。而电弧直读发射光谱法为典型的固体进样分析方法, 在 1 : 5 万地球化学普查项目中, 此方法分析结果既可以满足规范要求, 分析成本又较低。然而, 目前常用的固体缓冲剂以焦硫酸钾、氟化钠等碱金属为主要成分, 缓冲剂激发温度较低, 则只能分析银、硼、锡、铅、钼、铜等易挥发元素, 而不能分析铬、锰、钛等沸点较高的元素。分析难挥发元素需提高电弧激发温度, 但此时易挥发元素由于蒸发速度过快, 检测灵敏度大幅降低。为解决这一问题, 本文通过碱金属控制较

收稿日期: 2016 – 08 – 23; 修回日期: 2017 – 05 – 17; 接受日期: 2017 – 05 – 30

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目基金[2013]01 – 025 – 019

作者简介: 王鹤龄, 高级工程师, 主要从事光谱仪研制及其分析工作。E-mail: 13554071405@163.com。

通讯作者: 董学林, 硕士研究生, 主要从事岩矿分析及环境样品分析。E-mail: dongxlin109@126.com。

低电弧温度,并利用难挥发元素能在高温条件下与氟离子发生化学反应^[16-17],降低其激发温度的实验思路,配制了一种以氟化铝、聚三氟氯乙烯等氟化效率较高的化合物为主要成分的固体缓冲剂,通过对分析线对的选择、曝光时间、电极形状等分析条件进行优化,实现了一次制样,可同时分析地球化学样品中银硼锡铅钼镍钴铜锌镓铬锰钛钒共 14 种易挥发和难挥发元素。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

电极规格:光谱纯石墨电极,上电极为平头柱状,Φ3 mm,长 10 mm;下电极为细颈杯状,Φ4.0 mm,孔深 6 mm,壁厚 1.0 mm,细颈 Φ2.6 mm,颈长 4 mm,距离杯口 5 mm 处打孔。

摄谱仪:CCD-I 型电弧直读发射光谱仪(湖北省地质实验测试中心研制)。光栅刻线 2400 条/mm,波长范围 82 nm,焦距 1000 mm,色散倒数 0.37 nm/mm,中心波长 581 nm,三透镜照明系统,狭缝宽度 7 μm,高 4 mm。

WJD 型交直流电弧发生器,预燃电流 5 A,预燃时间 3 s,激发电流 14 A,激发时间 40 s,背景采集时间 6 s,元素谱线强度对数值与元素浓度对数值直线拟合,建立工作曲线,计算机自动计算结果。

1.2 缓冲剂制备

将配制缓冲剂的化合物按照如下质量比:氟化钠:焦硫酸钾:碳粉:硫粉:聚三氟氯乙烯:氟化铝:氟化钡=25:20:15:15:5:10:10(内含 0.05% 海绵钡和 0.01% 氧化锆),于玛瑙研钵中混合均匀,放置在干燥试剂瓶中,备用。

1.3 试样制备

分别称取试样 0.1000 g 与缓冲剂 0.1000 g 于 5 mL 瓷坩埚中,人工研磨或磨样机研磨 0.5 min,装入下电极中压紧,滴加 2 滴 2% 蔗糖的乙醇和水的混合溶液(体积比为 1:1),放在 75℃ 烘箱中烘干 45 min。

1.4 标准系列的制备

采用国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质 GBW07701 ~ GBW07709 和国家一级标准物质 GBW07317 建立本方法的标准系列。

镓标准系列以人工基物逐级稀释光谱纯氧化镓配制而成,合成基物由下列高纯物质混合而成:铝+三氧化二铁+氧化钙+硫酸钠+氧化镁+二氧化硅,质量比为 12:5:5:5:2:71。镓元素标准系

列浓度分别为(单位:μg/g):2.5、5、10、20、50、100、200、500、1000。

2 结果与讨论

2.1 缓冲剂的选择

发射光谱法是一种半经验性分析方法,对于物质在电弧中的激发过程没有成熟的理论研究。电弧的激发过程包含物相转化和电离平衡两个化学平衡过程。电弧是一个敞开式激发电源,电弧的激发温度受缓冲物质的沸点与电离电位的控制。碱金属的沸点较低,大量碱金属的存在可以稳定电弧温度,减弱了由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。张雪梅等^[18]利用质量分数为 22% 的焦硫酸钾与 20% 的氟化钠控制电弧温度,能够很好地分析地质样品中的银等易挥发元素,且稳定性较高,故本文同样加入 25% 氟化钠与 20% 焦硫酸钾来稳定电弧温度。

在缓冲剂中加入少量碳粉,可以减小电弧激发过程中样品喷溅、熔珠脱落现象,对于维持电弧稳定起到重要作用。碳粉的沸点很高,可以提高电弧温度,有利于难挥发元素的激发,但碳粉可以与钼、硼在高温下发生化学反应生成高沸点的碳化物,碳粉过量对其谱线强度有所削弱。碳粉含量对锰、钛、钼、硼谱线强度的影响如图 1 所示,碳粉含量分别为 20% 和 30% 时,锰、钛的强度达到最大;但当碳粉含量超过 15% 时,钼的强度逐渐降低;碳粉含量超过 20% 时,硼的谱线强度逐渐降低。为了提高硼、钼的检测灵敏度,缓冲剂中加入了 15% 的碳粉。

硫粉能减弱样品激发过程中的熔珠脱落现象,维持弧焰稳定,并且可通过加入硫粉提高弧焰温度与分析元素发生硫化反应有利于难挥发元素的激

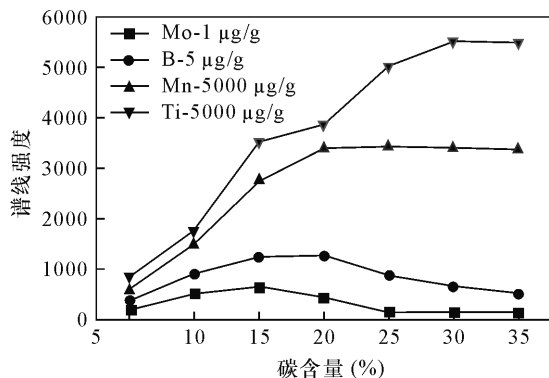


图 1 碳粉含量对元素谱线强度的影响

Fig. 1 Effect of carbon content on element spectral intensity

发。卤素元素在高温下与分析元素发生卤化反应的效率较高,尤其是可发生氟化反应。在高温条件下,分析元素强度随着氟离子的浓度增加而增加。本文选用了含氟量较高的聚三氟氯乙烯,但其为有机聚合物颗粒,比重较轻,不易与其他试剂混匀,当其浓度大于 5% 时样品激发出现喷溅现象。则改用氟化效率较高的氟化钡与氟化铝,这两种无机化合物易与其他试剂混匀。但当氟化钡含量大于 10% 时,钡的谱线对银、锌的谱线产生干扰,故选择其浓度为 10%。最终缓冲化合物的混合比例确定为:氟化钠:焦硫酸钾:碳粉:硫粉:聚三氟氯乙烯:氟化铝:氟化钡=25:20:15:15:5:10:10。

2.2 内标元素和曝光时间的选择

由于光源的波动和基体效应的干扰影响,改变了被测元素的蒸发和激发行为,导致分析谱线绝对强度的波动,因此选用分析线和内标谱线的强度比进行测定,可以消除或减小由于光源波动、元素蒸发行为受基体影响等因素对分析结果的影响。

内标元素一般采用定量加入的方法,选择内标元素时,首先要考虑所用的内标元素和分析元素的蒸发行为尽量一致,激发能尽量接近,并且内标元素谱线不受其他元素的干扰。锆的沸点为 1700℃,适合作易挥发元素的内标;钪的沸点为 3112℃,适合作难挥发元素的内标。实验中,称取 0.100 g 标准物质 GBW07364 与 0.100 g 缓冲剂,混匀后装入石墨电极中,按照上述 1.1 节工作条件激发摄谱,制作元素的蒸发曲线。图 2a 蒸发曲线显示:易挥发元素银、锡、锌、钴、镓与内标元素锆的蒸发行为一致,故对此类元素选择锆作内标。图 2b 蒸发曲线显示:难挥发元素硼、铅、铜、钼、镍、铬、锰、钛、钒与内标元素钪的蒸发行为一致,故对此类元素选择钪作内标。

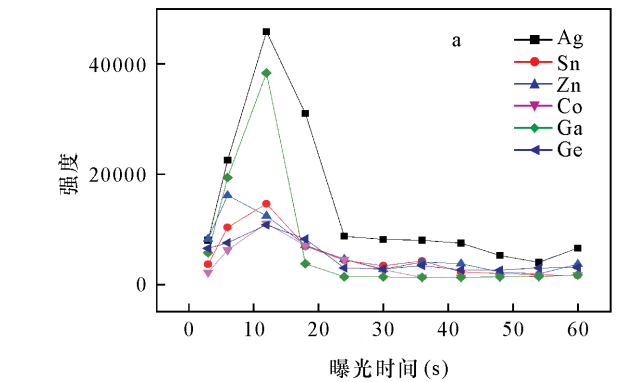


图 2 (a)易挥发元素和(b)难挥发元素蒸发曲线

Fig.2 Evaporation curves of (a) volatile elements and (b) nonvolatile elements

由于弧焰瞬时波动性很大,为了进一步消除弧焰波动对分析结果稳定性的影响,保证样品全部燃尽,曝光时间应选择 40 s。

2.3 电极形状的选择

采用垂直电极法,交流电弧在放电过程中,上电极直径越小,弧烧越稳定,锥形电极比平头柱状电极的弧烧更稳定。但在高温下电极越细,电极烧蚀越快,故上电极采用直径为 3 mm 的柱状电极。

下电极的孔深越大,电极温度越低,元素在电极中的分馏效应加强,难挥发元素在电弧中挥发变慢,并在电极底部有所富集。沸点较高的难挥发元素在电弧中被激发时可能发生电离滞后现象。本文观察了 Ti 元素在孔深为 4 mm、6 mm、8 mm 三种规格电极中的蒸发行为,蒸发曲线如图 3 所示,电极深度为 8 mm 时 Ti 的蒸发时间过长。在孔深为 6 mm 的下电极中,难挥发元素能在缓冲剂作用下消除分馏现象,相比于孔深为 4 mm 的电极能够得到较高信号强度,故本文选择下电极的孔深为 6 mm。

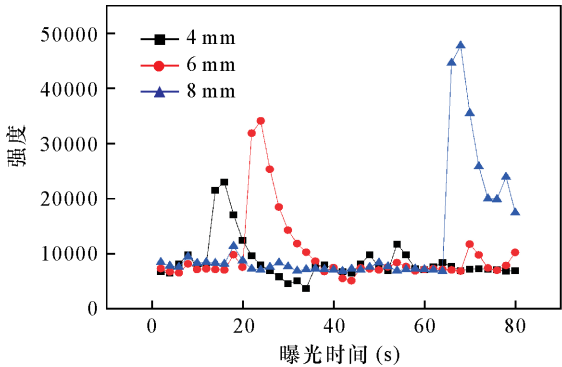
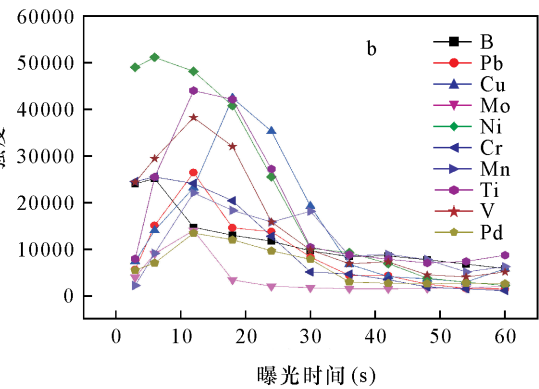


图 3 不同电极形状中 Ti 元素蒸发曲线

Fig.3 The evaporation curves of Ti in different electrode shape



3 分析技术指标

3.1 工作曲线和方法检出限

按照上述试样制备步骤,激发标准系列样品,不同元素分别选取不同级别灵敏线,对应着不同线性范围。分别以分析线与内标线相对强度的对数值与元素浓度的对数值拟合一次线性方程。并按照上述试样制备步骤,分别只以缓冲剂和基物混匀后进行平行 12 次测定,以测定结果的 3 倍标准偏差计算得到方法检出限。分析元素不同级别灵敏线及对应线性方程、相关系数、检出限如表 1 所示。各元素的检

出限能够满足 DZ/T 0011—2015《地球化学普查规范》(1:5 万)的要求。

3.2 方法准确度和精密度

选取了水系沉积物、土壤、岩石共 6 个国家一级标准物质进行 12 次平行测定,测定结果如表 2 所示。由数据可知,除了 GBW07103 中的铬元素没有给出标准值外,其他元素的相对误差都小于允许限,相对标准偏差(RSD)介于 4.1%~12.3%,能够满足 DZ/T 0011—2015《地球化学普查规范》(1:5 万)的要求。

表 1 线性方程和方法检出限

Table 1 Linear equation and the detection limits of elements

元素	分析线 (nm)	内标线 (nm)	线性方程	相关系数 (R^2)	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	1:5 万规范要求 ($\mu\text{g/g}$)
Ag	328.0683	Ge (326.94)	$y=0.01991x+2.6824$	0.9980	0.016	0.03
B	249.7733	Pd (311.40)	$y=0.01465x-0.87846$	0.9869	0.57	5
Sn	283.9989	Ge (270.96)	$y=41.84187x-59.60691$	0.9981	0.67	1
Cu	282.4281	Ge (270.96)	$y=45.70798x-141.53336$	0.9981	27.23	1.5
	327.4047	Ge (270.96)	$y=37.0919x-11.0803$	0.9931	1.02	—
Pb	283.3160	Pd (311.40)	$y=49.90404x-125.23204$	0.9985	1.12	5
	266.3160	Pd (311.40)	$y=38.8363x-61.44835$	0.9988	12.65	—
Zn	328.2422	Pd (325.88)	$y=40.3932x-113.90369$	0.9893	9.12	15
Mo	313.2318	Pd (311.40)	$y=39.90176x-22.15677$	0.9943	0.13	0.5
Co	324.351	Ge (270.96)	$y=45.24665x-117.73741$	0.9962	0.81	1
Ni	305.0748	Pd (311.40)	$y=34.75742x-38.14033$	0.9846	1.09	3
Ga	294.3800	Ge (270.96)	$y=48.51972x-146.11944$	0.9889	0.39	—
Cr	297.110	Pd (325.88)	$y=0.7352x+0.7152$	0.9930	8.37	15
Mn	304.4300	Pd (325.88)	$y=1.0439x-0.5983$	0.9961	17.65	30
Ti	318.6168	Pd (325.88)	$y=0.9747x-0.3757$	0.9861	46.93	100
V	319.801	Pd (325.88)	$y=0.9356x+1.6726$	0.9970	8.91	20

表 2 方法准确度和精密度

Table 2 Accuracy and precision tests of the method

元素	GBW07317				GBW07307a				GBW07401			
	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)
Ag	0.027	0.026	3.7	9.6	1.25	1.32	-5.6	4.5	0.35	0.36	-2.9	6.0
B	5.30	5.84	-10.2	11.2	195	182	6.7	4.6	50	51	-2.0	5.0
Sn	0.97	0.92	5.2	5.3	2.5	2.6	-4.0	7.8	6.1	6.5	-6.6	5.0
Cu	11	12	-9.1	9.7	22.5	24.1	-7.1	7.7	21	25	-19.0	6.5
Pb	13	13	0.0	6.1	555	576	-3.8	5.4	98	91	7.1	5.7
Zn	16	19	-18.8	12.3	780	758	2.8	9.7	680	704	-3.5	6.4
Mo	0.500	0.392	21.6	9.2	0.82	0.97	-18.3	6.3	1.4	1.3	7.1	4.3
Co	3.60	3.75	-4.2	6.6	15.2	14.5	4.6	8.8	14.2	16.3	-14.8	8.5
Ni	3.00	2.86	4.7	5.9	22	20	9.1	8.1	20.4	18.5	9.3	8.7
Ga	11.2	10.4	7.1	8.0	14.4	16.5	-14.6	5.5	19.3	16.9	12.4	8.7
Cr	12.0	13.5	-12.5	8.0	43	42	2.3	5.4	62	60	3.2	9.2
Mn	218	241	-10.6	6.9	886	991	-11.9	8.7	1760	1700	3.4	4.3
Ti	1370	1299	5.2	6.3	4100	4612	-12.5	7.4	4830	5300	-9.7	5.4
V	20	23	-15.0	6.2	77	81	-5.2	4.1	86	78	9.3	6.2

(续表)

元素	GBW07408				GBW07103				GBW07104			
	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)
Ag	0.06	0.067	-11.7	9.4	0.033	0.031	6.1	9.3	0.072	0.075	-4.2	6.3
B	54	56	-3.7	6.8	24	22	8.3	5.1	4.7	5.5	-17.0	9.3
Sn	2.8	3.0	-7.1	4.5	12.5	12.0	4.0	7.0	0.79	0.87	-10.1	9.8
Cu	24.3	22.63	6.9	8.5	3.2	4.0	-25.0	10.6	55	60	-9.1	9.0
Pb	21	21	0.0	9.3	31	28	9.7	8.5	11.3	10.1	10.6	9.8
Zn	68	75	-10.3	8.6	167	183	-9.6	9.4	99	88	11.1	8.0
Mo	1.16	1.22	-5.2	5.9	3.5	3.2	8.6	8.6	0.54	0.46	14.8	8.7
Co	12.7	13.7	-7.9	5.3	3.4	3.0	11.8	9.0	13.2	11.9	9.8	8.8
Ni	31.5	36.6	-16.2	9.2	2.3	2.6	-13.0	9.3	17	16	5.9	7.7
Ga	14.8	13.7	7.4	8.7	19	17	10.5	9.4	18.1	15.8	12.7	7.7
Cr	68	77	-13.2	6.4	-	-	-	-	32	37	-15.6	5.8
Mn	650	710	-9.2	6.9	463	500	-8.0	8.1	604	579	4.1	7.4
Ti	3800	3612	4.9	7.6	1720	1902	-10.6	4.2	3090	3241	-4.9	7.0
V	81	94	-16.0	5.1	24	25	-4.2	7.5	94	111	-18.1	6.9

4 结论

本研究建立了采用固体进样方式,一次制样可同时测定 14 种易挥发与难挥发元素的电弧直读发射光谱分析方法。实验所确定的固体缓冲剂的成分以碱金属化合物和氟化物为主,既可以稳定电弧温度,减少基体影响,又可以降低一些难挥发元素的激发时间。本方法节约了分析成本,提高了测试效率,适用于 1 : 5 万地球化学普查样品分析。

5 参考文献

[1] 徐国栋,葛建华,金斌,等. X 射线荧光光谱法与电感耦合等离子体 – 原子发射光谱法联用测定土壤、水系沉积物、岩石中 21 种主、次痕量元素[J]. 光谱实验室,2011,28(1):1 – 6.
Xu G D,Ge J H,Jin B,et al. Determination of 21 major, minor and trace elements in soil, stream sediment and rock by X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28 (1):1 – 6.

[2] 刘亮,周丽萍,李中玺,等. ICP – OES 测定土壤、岩石及水系沉积物中的 19 中微量元素[J]. 光谱实验室, 2013,30(5):2184 – 2187.
Liu L,Zhou L P,Li Z X,et al. Determination of trace elements in soil,rock and water sediments by ICP-OES [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory,2013, 30(5):2184 – 2187.

[3] Moorl C,Lymberopoulou T,Dietrich V J. Determination of heavy metals in soils,sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS[J]. Mikrochimica Acta,2001, 136:123 – 128.

[4] 刘峰,秦樊鑫,胡继伟,等. 不同混合酸消解样品对电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中重金属含量的影响[J]. 理化检验(化学分册),2011,47(8): 951 – 954.
Liu F,Qin F X,Hu J W,et al. Effects of different acid mixtures for sample digestion on the ICP-AES determination of heavy metal elements in soil [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2011,47(8):951 – 954.

[5] 赵玲,冯永明,李胜生,等. 碱熔 – 电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中硼和锡[J]. 岩矿测试,2010, 29(4):355 – 358.
Zhao L,Feng Y M,Li S S,et al. Determination of boron and tin in geochemical exploration samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010,29(4):355 – 358.

[6] 乐叔葵,段永梅. 电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)测定土壤中重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2015,5(3):16 – 19.
Le S K,Duan Y M. Determination of heavy metal elements in soil by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2015,5(3):16 – 19.

[7] 赵如琳,李宏萍,王骏峰,等. 氢化物发生 – 原子荧光光谱法测定地质试样中锡[J]. 分析试验室,2016,35 (10):1227 – 1231.
Zhao R L,Li H P,Wang J F,et al. Determination of tin in geological samples using hydride genetarion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2016,35(10):1227 – 1231.

[8] 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

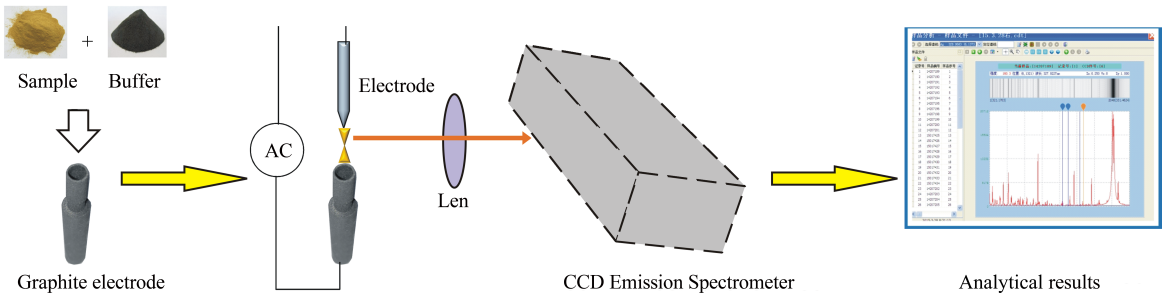
- (5);554-557.
- Xu P, Wang Q B, Jiang Y H. Direct determination of heavy metals in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with solid sampling [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(5):554-557.
- [9] 杨晓婧,李美丽,白建华. 火焰原子吸收光谱法测定废水中的重金属离子[J]. 光谱实验室, 2010, 27(1): 247-249.
- Yang X J, Li M L, Bai J H. Determination of heavy metal ions in waste water by the flame atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(1):247-249.
- [10] Pan L, Qin Y C, Hu B, et al. Determination of nickel and palladium in environmental samples by low temperature ETV-ICP-OES coupled with liquid-liquid extraction with dimethylglyoxime as both extractant and chemical modifier[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2007, 23(4):399-403.
- [11] Wanlao R, Hu B, Jiang Z C, et al. Determination of trace metal impurities in cerium oxide by fluorination-assisted ETV-ICP-AES after HPLC separation [J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(2):197-200.
- [12] Vogt T, Bauer D, Neuroth M, et al. Quantitative multi-element analysis of argonne premium coal samples by ETV-ICP-OES—A highly efficient direct analytical technique for inorganics in coal [J]. Fuel, 2015, 152: 96-102.
- [13] 潘亮,秦永超,胡斌,等. 以 DDTP 为化学改进剂,低温电热蒸发 ICP-OES 测定环境样品中的钴和镍[J]. 分析试验室, 2006, 25(8):45-49.
- Pan L, Qin Y C, Hu B, et al. Determination Co and Ni in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using diethyldithiophosphate (DDTP) as a chemical modifier [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(8):45-49.
- [14] Asfaw A, Beauchemin D. Combination of a multimode sample introduction system with a pre-evaporation tube to improve multi-element analysis by ICP-OES[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(1): 80-91.
- [15] 李科学,周卫东,沈沁梅,等. 激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱技术分析土壤中的 Sn[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8):2249-2252.
- Li K X, Zhou W D, Shen Q M, et al. Laser ablation and fast pulse discharge plasma spectroscopy analysis of Sn in soil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(8):2249-2252.
- [16] 江祖成,胡斌,黄敏,等. 稀土元素的氟化辅助电热蒸发-等离子体光谱分析及蒸发机理研究[J]. 稀土, 1993, 15(6):23-29.
- Jiang Z C, Hu B, Huang M, et al. Study on fluorination auxiliary electrothermal evaporation-ICP-AES and evaporation mechanism of rare earth elements [J]. Chinese Rare Earth, 1993, 15(6):23-29.
- [17] 李胜清,胡斌,江祖成. 用 ETV-ICP-MS 研究 Cr、Ni、Zr、Nb、Yb 在石墨炉中的蒸发/原子化机理[J]. 分析科学学报, 2005, 21(5):473-480.
- Li S Q, Hu B, Jiang Z C. Investigation of the vaporization and atomization mechanisms of Cr, Ni, Zr, Nb and Yb in graphite furnace by ETV-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21(5):473-480.
- [18] 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.

Determination of Volatile and Nonvolatile Trace Elements in Geochemical Samples by Fluoride Solid Buffer-AC Arc Direct Reading Emission Spectrometry

WANG He-ling, LI Guang-yi, QU Shao-peng, QIAN Yu-ping, QIU Xiu-mei, DONG Xue-lin*
(Geological Research Center of Hubei Province, Wuhan 430034, China)

Highlights

- A new solid buffer has been prepared to realize the simultaneous determination of volatile and nonvolatile elements.
- The quality and efficiency of analysis has been improved by adopting the photoelectric direct reading system.
- The test parameters could meet the requirements of the relevant specifications.



Abstract: It is not necessary to digest a sample if it is determined by Arc Direct Reading Emission Spectrometry, and multiple elements can be simultaneously determined by solid injection. Currently used geochemical solid buffers, such as potassium persulfate and sodium fluoride have a low temperature arc flame, and can only analyze silver, boron, tin, molybdenum, lead, copper and other volatile elements but cannot analyze chromium, manganese, titanium and other high boiling point elements. Alkali metal was used to control the low arc temperature, and a solid buffer composed of aluminum fluoride, PCTFE and other high efficiency fluorination compounds was prepared based on the fact that the reaction between difficult volatile elements and fluorine ion under high temperature would have lower excitation energy. By optimizing the choice of line pairs, exposure time, electrode shape and other analysis conditions, 14 volatile and non-volatile elements in the geochemical samples can be simultaneously analyzed. The detection limit of the method ranges from 0.016 to 46.93 $\mu\text{g/g}$, and the relative standard deviation is 4.1% to 12.3%. The accuracy was verified by national standard material. The results were in accordance with the standard values, and the parameters meet the requirements of geochemical census. The method has high analysis efficiency and is practical in geochemical analysis.

Key words: geochemical samples; volatile elements; nonvolatile elements; Arc Direct Reading Emission Spectrometry; buffer; fluorination