

化探样品光谱分析—应用两台摄谱仪联合接收法

荣卫民 杨永基
浙江地质测试中心

1982年我们曾报导过应用两台摄谱仪联合接收法进行化探样品光谱分析的方法^[1] (下称方法一)。当时未能解决银、铈、镉等易挥发元素的同时连测问题,而且在实际分析中,硼、铟等元素的测定结果不够稳定。

为此,我们着重研究并采用了深孔套筒敞口对电极法,提高了砷、锡、铈、镉等元素的检测能力和稳定性;以及研究了多种内标元素和分析线对,减少了基体组分的影响。从而制定了一个能同时连测银、砷、铈、铋、镉、硼等20多个元素的分析方法。

对一万多个1:20万化探样品的实际测定

表明,除铈的检测能力略差外,其余均能达到化探扫面的各项要求。RSD在10—20%左右,密码检查和内检样品的分析合格率均在90%以上。

实 验 部 分

一、标准配制

采用硅酸盐组分作为配制标准的基体,元素以氧化物形式加入,标准系列浓度见表1。

二、电极规格和装样方法

电极规格:所用套筒下电极,配以园柱形上电极不能满足砷、铈、镉的检测要求,

表1 标准配制

含量 (ppm) 元素 编号	As Sb Bi Cd	B Pb Cr Ni	Sr Ba Mn	Ag
	Cu Sn Be Co Mo	Nb Y Zr V	La Ti	
1	0.1	1	10	0.01
2	0.3	3	30	0.03
3	1	10	100	0.1
4	3	30	300	0.3
5	10	100	1000	1
6	30	300	3000	3
7	100	1000	10000	10

注: Ag在基体中含有0.04ppm,因此, Ag的标准系列实为0.05、0.07……10.04ppm。

必须加以改进。在有关资料^[3,4,5]和以往工作的基础上,又设计了一种敞口深孔上电极,称为X型,和原来套筒下电极(称Y型)相配合,见图1。

X型上电极,仅用于易挥发元素的摄谱,Y型电极的套筒是为了便于装样和衔接中等和难挥发元素的摄谱,其底部留的小阶梯,是为了防止浓缩在电极底部的难挥发元

素飞出。

装样方法:与通常将样品装满电极孔穴的方法不同,而是留有一定高度的空腔,并用装样工具在电极孔穴中扎一小孔,直至底部,以增加有效蒸发面积。

采用X—Y型电极搭配,和上述装样方法从整个易挥发元素摄谱过程中可以看出,电弧放电十分稳定,除在起弧瞬间,电弧发

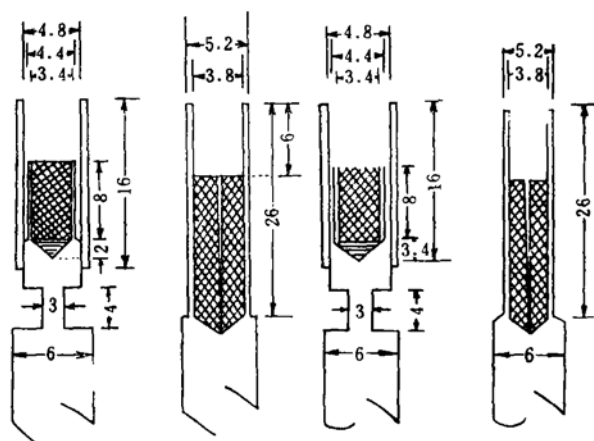


图1 电极形状

生器控制间隙停止放电。摄完谱后,电极孔穴中的样品上部呈烧结状态,下部呈半烧结状态,其形状无明显变化。

此种电极和装样方法所以收到较好效果,初步的解释是:1.此种电极和装样方法类似于双电弧电极的作用,部分元素的原子蒸发和激发分开。由于样品未装满电极孔穴,弧烧不直接在样品表面进行,避免了火花的直接撞击和溅射,试样形状保持完好。样品中被测元素由弧焰中传来的热能使其成为原子蒸气至电极孔穴空腔中,继而进入弧焰激发。2.由于这种蒸发比一般直接弧烧样品表面均匀缓慢,提高了有效蒸发和受激率。3.由于上述原因易挥发元素和基体元素的分馏效应较通常方法更为明显,大大减少了基体元素谱线和背景的干扰。由以上所述可以看出,样品不装满电极孔穴是决定性因素,但空腔高度和装样量多少为宜,对各被测元素的影响如何?实验结果于图2。图2中的纵坐标并不表示各元素的实际黑度值,而是各元素自身黑度的相对变化值。

从实验看出,空腔高度在2—10mm,样品重量在370—490mg的范围内,除硼、银、铅的谱线强度随着空腔高度的增大而有所减弱外,其余元素并无明显变化,且在6—8mm处变化平稳。这说明影响谱线强度

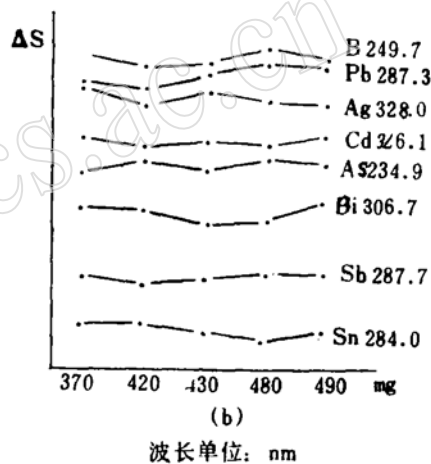
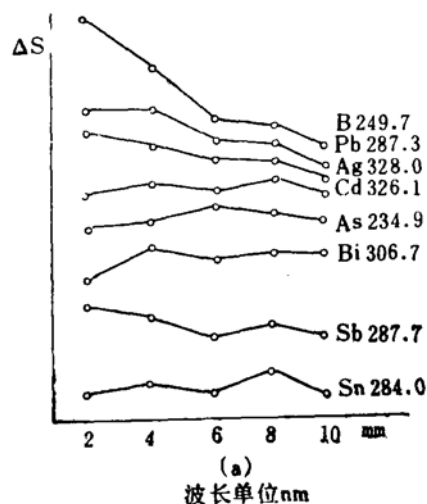


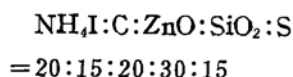
图2 谱线黑度随电极空腔高度(a)和样品量(b)的变化曲线

的主要因素是空腔高度,在实际分析中尤以硼最为明显。

三、内标缓冲剂

1. 缓冲剂

本实验选择缓冲剂的主要要求是能提高砷、锑、镉的检测能力,并与上述电极相配合,得到稳定的摄谱。资料^[6-7]和我们以往的工作认为碳粉、碘化铵和氧化锌对砷、锑、镉的谱线有增强作用,在氧化锌基体中对镉有较大的增强^[9],而对其它易挥发元素无不良影响,且对弧焰有良好的稳定作用。经试验确定,缓冲剂为



上述缓冲剂,由于有大量氧化锌的存在,在300.0nm以上波段,背景增加较快,对Cd 326.1nm的检测不利,但对以背景作内标的银来讲,正好达到了背景所要求的黑度值^[10]。在实际测试中也证明了这一点。

2. 内标元素和分析线对

化探扫描面要求分析的元素较多,内标元素难以选择,有不少采取以背景作内标的方法^[11],但比较难掌握,经验因素较大。本文将证明,用扣除背景的方法尽管使测量精密度有所改善,但它对操作中的偶然偏差只能控制在很小的范围内,而对基体效应所带来的系统偏差则无能为力。

众所周知,无论是模拟人工基体标准或是其它任何基体标准与被测样品的基体只能是类似,而不可能完全相同。因此,如何解决因基体不同给分析带来的影响,是能否在化探扫描面中充分发挥光谱多元素分析的主要问题之一。过去主要通过缓冲剂稀释法,但对痕量多元素分析是有困难的,因为不可能同时用多种缓冲剂,且稀释倍数也受到一定

的限制,而内标元素的选择却不存在上述问题和限制。因此,我们设想,能否进一步扩大内标的作用,不仅能补偿操作中的偶然偏差,而且也能够补偿因基体效应所产生的系统偏差^[12]。实践证明,这种设想对不少元素是能够实现的。本法除Ag 328.0nm, Cd 326.1nm尚未选择到合适的内标外,其余元素均采用了内标。

表2是用模拟硅酸盐人工基体配制标准,测定化探一级标样和我省二级标样中砷、铅、锡、铋等易挥发元素的部分结果。从表中可以看出,当用扣除背景方法时,砷系统偏高,其余则系统偏低。这说明存在基体效应影响。砷为正效应,其余为负效应。能否选择出与之相适应的内标元素呢?据此,我们除按通常选择内标元素的条件外,增加了对基体效应的条件选择。试验表明,锗在样品中与砷同为正效应,锗可作砷的内标;铟在样品中与铅等同为负效应,铟可作铅等的内标。但在数量上“正”多少,“负”多少较为合适,需要通过内标元素的加入量和分析线对的相对强度来调整解决。详见表2和表3。

表2 内标元素组分

内 标 元 素	In ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	HfO ₂	Sc ₂ O ₃	Pd	Er ₂ O ₃	GeO ₂
含 量 %	0.02	0.05	0.1	0.028	0.004	0.028	0.032

被测元素和内标元素的蒸发情况见图3。与原方法相比较,易挥发元素的分馏效

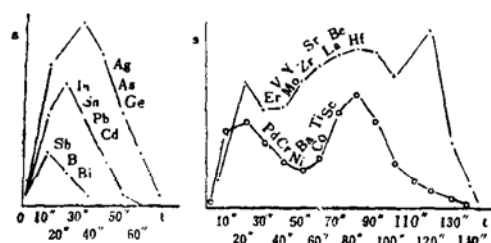


图3 蒸发曲线

应更加明显,40秒钟大部分易挥发元素蒸发完毕,其中,难挥发元素的分馏效应则不明显,在2分10秒已基本蒸发完毕,其中铋、锑蒸发推迟,而铈和钽则有所提前。整个摄谱时间缩短了半分钟,这是比较有利的。

四、主要工作条件及操作步骤

1. 仪器

摄谱仪 上海31WI—米平面光栅摄谱仪(1200条/mm),三透镜照明系统;西德RSV二米平面光栅摄谱仪(1200条/mm)三

表 3 用扣除背景和用不同分析线对所测结果比较

分析结果 (ppm) 分析线对 标样号	Pb 2873/背景	Pb 2873/In 2601	Pb 2873/In 2932	推 荐 值
GSD-3	10	20	46	41
-7	196	220	375	350
31GRD-1	25	42	91	102.8
-2	10	20	45	42.3
	Sn 2840/背景	Sn 2840/In 2601	Sn 2840/In 2932	
GSD-3	1	2.4	6.1	3.4
-7	2	4.4	7.2	5.4
31GRD-1	1.3	4.3	9	3.8
-2	2	5	10.5	4.96
	Bi 3067/背景	Bi 3067/In 2601	Bi 3067/In 2932	
GSD-3	0.36	0.71	1.9	0.79
-7	0.38	0.64	1.1	0.66
31GRD-1	0.4	0.87	1.9	0.79
-2	0.25	0.5	1.3	0.43
	As 2349/背景	As 2349/Ge 2327	As 2349/Ge 2417	
GSD-3	22	15	23	17.7
-7	84	90	>100	84
31GRD-1	8.4	3.2	<1	3.9
-2	9	3.2	3.4	3.2

透镜照明系统。

光源 东德蔡司ABRⅢ 交流电弧发生器，电源电压220V+10%。

2. 电极规格(单位mm)

装样深孔X型电极： $3.8 \times 26 \times 0.7$

装样Y型套筒电极： $3.4 \times 9 \times 0.5$

电极套筒： $4.6 \times 16 \times 0.7$

3. 样品的制备及装样方法

将样品与缓冲剂按2:1的比例，总量390mg，于玛瑙研钵中研磨均匀，装入垫有约16mg碳粉的Y型下电极中，并压紧，然后套上套筒，剩余样品全部装入X型电极中，留出空腔6mm，用装样工具压紧，中间有1.2mm的小孔直至底部。

4. 相板：天津I型光谱相板。

5. 摄谱条件及操作步骤

易挥发元素砷、锑、铋、镉、银、锡、铅、硼的摄谱：X型电极为上电极，Y型电极为下电极，电流强度14A(AC)，中间光栏5mm，狭缝 $10\mu\text{m}$ ，一米光栅摄谱仪接收，曝光40秒，无预燃，逐个摄完，留下Y型电极，备作中、难挥发元素摄谱使用。

中、难挥发元素的摄谱，除去Y型电极套筒作下电极，上电极为园椎形，两台摄谱仪联合接收，一米光栅摄谱仪接收钡和铍，电流强度18A(AC)，中间光栏1.2mm，狭缝 $5\mu\text{m}$ ，无预燃，曝光120秒；其余元素二米光栅摄谱仪接收，中间光栏2mm，狭缝 $15\mu\text{m}$ ，预燃40秒，全烧光。

五、分析线对，测定范围，元素的检出

限, 方法的精密度 测定值 列于表 4。表中检出限按照“国际纯粹和应用化学协会”

表 4 分析线对、测定范围、元素检出限

元 素	分 析 线 nm	内 标 线 nm	测 量 值 $\bar{C}$ (ppm)	推 荐 值 ppm	测 定 范 围 ppm	RSD%	检 出 限 CL(ppm)
As	234.9 278.0	Ge232.8 Ge232.8	20.2	17.7	1—100 1—100	27.2	0.9
Ag	328.0	背景左328.0	0.69	0.56	0.01—10	7.32	0.03
B	249.8	Eu281.4	34.3	33	3—1000	29.1	1
Ba	233.5 307.1	Eu281.4 Eu281.4	652.7	615	30—10000 30—10000	10.5	20
Be	234.9 *313.0	Eu281.4 Er336.4	2.7	1.5	0.3—100 0.3—100	9.6	1
Cd	228.8 326.1	Ge232.8 背景326.9	0.15	0.103	0.03—0.5 0.1—10	50	0.03 0.16
Bi	306.7	In260.1	0.99	0.79	0.1—10	6.78	0.09
Co	345.4	Pd324.3	11	11.7	1—100	9.5	0.9
Cr	301.5	Pd324.3	95	87	10—3000	16.1	6
La	324.5	Er336.4	44	38.8	30—3000	12.5	9
Mo	317.0	Sc327.0	100	92	0.5—100	17.2	≤0.3
Nb	316.3	Hf313.4	13.4	16.2	10—1000	19.6	5
Ni	301.2	Pd324.3	23.7	25.7	10—3000	9.3	8
Pb	287.3	In260.1	44.4	41	3—1000	5.7	1
Sb	287.8	Eu281.4	6.6	5.5	0.3—100	19.1	0.29
Su	284.0	In260.1	2.5	3.4	1—100	14.7	1.2
Sr	346.5	Pd324.3	104	90	30—10000	19	15
Ti	335.3	Sc327.0	5973	6360	30—10000	4.98	80
V	318.5	Pd324.3	88	120	3—1000	6.1	0.5
Y	332.9	Hf313.4	16.5	22.2	3—1000	12.5	1
Zr	327.3	Hf313.4	222	220	3—1000	1.46	10

* 在二米光栅摄谱

(IUPAC) 的规定。

$S_L = \bar{S}_0 + K\sigma$, 此处 $K=3$ 。按上述公式计算出各元素的检出限。

精密度和测量值是取一级化探标样 GSD-3 摄谱15次, 计算出RSD和测量值。

六、测定结果 见表5。

问题讨论

1. 实验所选条件并非最佳条件, 而是兼

顾条件, 照顾的重点是砷、锑、镉、银、锡、硼六元素。这些条件适合于水系沉积物和岩石硅酸盐组份样品的测定。

2. 锑的检出能力不够, 在实际测试中, 尽管报出率为100%, 但在 0.3ppm 附近, 偏差较大。

表 5 测定结果(ppm)

元 素	GSD-1		GSD-2		GSD-3		GSD-4	
	本法值	推荐值	本法值	推荐值	本法值	推荐值	本法值	推荐值
Ag	0.06	0.045	0.039	0.072	0.43	0.56	0.11	0.087
As	2.5	2.2	6.3	6.5	15.9	18	15.5	20
B	6.7	5	10.3	8	30	29	46.8	45
Ba	945	950	170	188	560	615	440	467
Be	2.5	3.0	15	17	1.7	1.5	1.9	2.4
Bi	0.61	0.66	1.7	1.6	0.9	0.8	0.71	0.67
Cd	0.1	0.075	0.1	0.07	0.12	0.1	0.17	0.2
Co	20	20.4	2.9	2.6	16	11.7	18	18
Cr	240	194	12	12	70	87	76	81
La	36	39	98	90	42	38.8	40	38
Mo	1.1	0.74	1.3	2.03	100	92	1.4	0.86
Nb	25	35	62	95	21	16.5	28	18.2
Ni	89	76.4	4.4	5.5	21	25	37	39.5
Pb	20	24.5	30	31.7	48	40	26	30.4
Sb	0.35	0.3	0.61	0.45	5.45	5.2	2.1	1.9
Sn	2	3.3	36	30	3.2	3.3	4.3	4.1
Sr	520	530	48	30	120	90	114	140
Ti	5867	5970	1800	1380	6900	6400	5400	5380
V	120	120	21	16.5	94	120	88	119
Y	22	22.6	82	67	15	22.2	32	26.4
Zr	365	315	510	470	183	218	222	190

参 考 文 献

〔1〕 杨永基, 周东兴等, 应用两台摄谱仪联合接收法进行化探样品光谱分析(摘要), 《光谱学与光谱分析》, 1982年3~4期。

〔2〕 区域化探样品分析方法汇编, 1981年6月地质部化探分析方法评审会论文 南京。

〔3〕 同文献〔2〕P8, 115。

〔4〕 Shaw D. M., Joensuu O. I., Ahrens L. H. Spectrochim Acta. 14, No. 3, 1953.

〔5〕 С. К. Калинин, Э. Е. Фаин Спектральный Анализ Минерального Сырья АЛ-МА-АТА 1962Г.

〔6〕 陈新坤, 发射光谱分析中的载体效应和缓冲效应, 第一届全国光谱学会, 学术报告会论文1982年6月, 北京。

〔7〕 同文献〔2〕, P11。

〔8〕 同文献〔5〕, P14。

〔9〕 郭玉生, 光谱分析照相法中扣除背景新方法的探讨及应用, 第一届全国光谱学会, 学术报告会论文, 1982年6月, 北京。

〔10〕 同文献〔2〕, P13。

〔11〕 杨永基, 高森林, 消除矿石矿物总成份对光谱定量分析影响的两种方法, 《原子能科学技术》1962年6期。

Multi-elemental Spectrochemical Analysis of Geochemical Exploration by Joint Usage of Two Spectrographs

Rong Weiming Yang Yongji

The present paper succeeds a previous article, aiming at a further research

about the electrode, the ways of fixing the specimen and the reduction of the matrix effect by proper use of internal standard elements. The testing ability for As, Sb, Ag, Sn and B is enhanced, thus making it possible to test 20 elements simultaneously.