

加热柱芯电极发射光谱测定化探 样品中痕量金砷铋锑

彭苏文[●]

西藏地矿局中心实验室 拉萨 850002

摘要 探讨了加热柱芯电极的蒸发和激发过程。利用 ZnO 为载体, Fe₂O₃ 作增强剂, MgO 作稳定剂, 碘溶液作卤化剂, 样品不需化学预富集, 使测金的检出限达到 1:5 万化探扫描面要求, 同时还可测定砷、铋、锑。各元素检出限分别为: 1.1×10^{-9} Au, 1×10^{-6} As, 0.1×10^{-6} Bi, 2×10^{-6} Sb, 试样分析的 RSD($n=10$) 在 4.2%~19.8% 范围, 质量符合要求。

关键词 原子发射光谱 金 砷 铋 锑 化探样品

目前国内测定化探样品中痕量金常用化学光谱法^[1]、石墨炉原子吸收法^[2]等, 但这些方法都要求样品经过化学处理预富集后才能测定。本文采用加热柱芯电极, 选取适当的载体、增强剂、稳定剂、卤化剂, 样品不需预富集, 直接摄谱测定。方法的 RSD、RE、 $\Delta \lg c$ 都符合地质矿产实验室测试质量管理规范, 也适合硅酸岩、碳酸盐、石英脉、铁矿和锑矿等不同成分样品的分析。

1 实验部分

1.1 加热柱芯电极蒸发和激发过程

光源中发生的过程, 主要由分析试样的蒸发过程及等离子区中气态原子的激发过程两部分组成^[3]。在一般常规电极法光谱分析中, 分析试样的蒸发和激发几乎是同时发生的, 大多数待测原子蒸发后没来得及激发就挥发掉。而本法由于所用电极的特殊性, 其蒸发和激发过程是分步进行的。这类似用蒸发装置蒸发样品, 然后将其蒸气引入等离子区中离解和激发^[4]。由此, 样品在加热柱芯电极中充分地加热蒸发, 而在柱芯的高

温下被有效地激发, 使待测原子受激发的几率相应地增加, 从而使谱线强度大大增强。电极形状和规格见图 1。

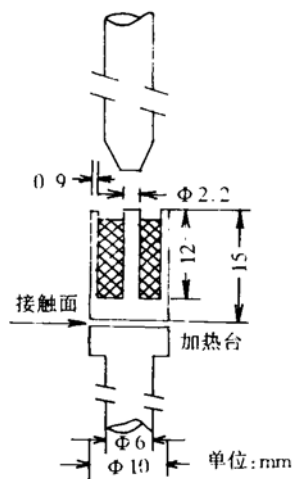


图1 电极规格

电极内样品蒸发约 10 s 时, 由于柱芯最先被加热, 柱芯周围的样品首先被加热气化, 气化的化合物和原子沿柱芯上升到柱芯顶端被离解、激发(见图 2-a); 然后随着电极底部被接触电阻所产生的热所加热, 沿柱芯外围的样品被熔化, 原子和化合物蒸气在等离

● 彭苏文 男, 工程师, 岩矿分析专业。

子区又一次被离解、激发(见图 2-b)。这时样品已全部形成了熔珠,由于分馏效应的存在,待测原子和化合物由于挥发差异进一步从熔珠内部扩散出来,在柱芯顶端被再一次离解和激发。这种分步蒸发和激发也有利于谱线强度的积分。每一步进入等离子区的待测原子蒸气不如一般电极那样多。所以,电弧蒸气利用系数较高;由于所用电极比常规电极大,样品是由热传导作用沿柱芯一层一层被加热熔化、气化的,故在等离子区每一瞬间,处于基态的待测原子浓度低于常规电极法。因此,自吸收效应明显减弱,用一条线可测定 1~4 000 ng/g 的金。

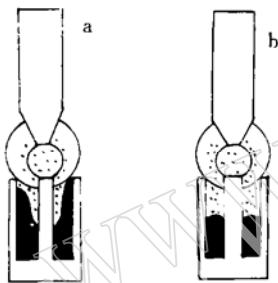


图 2 样品蒸发激发过程示意

a—样品蒸发约 10 s;b—样品蒸发 10 s 后。

1.2 缓冲剂的选择

1.2.1 载体和卤化剂的选取

良好的载体不仅能控制和稳定电弧温度,改善弧烧状况,影响测定元素的蒸发行为及激发条件,还能增加弧焰中的原子浓度、降低元素的检出限^[5]。但是,由于载体的作用机理十分复杂,选择一种载体是难达到要求的。经过对 NH₄I、炭粉、ZnO、结晶碘、NH₄NO₃、NH₄Cl、AgCl、Al₂O₃、聚三氟氯乙烯、NaF、KCl、MgO、CaO、K₂SO₄ 和 S 等的组合选取,用本电极系统进行了大量实验,结果表明 ZnO 是金线激发的良好载体,结晶碘为卤化剂,碘用溶液形式加入更为方便。由图 3 可见,金和砷、铋、锑分馏效应明显,蒸发比较一致。谱线背景小。金的检出限达到 15

ng/g,已低于目前固体样直接测金的 AES 检出限^[5,6]。如果不要求金的灵敏度再提高,这种缓冲剂将使 As、Sb、Bi、Ge、In、Tl、Sn 等达到较低检出限。Bi 的检出限将低于 0.01 × 10⁻⁶,即低于化学光谱法测 Bi 的 0.02 × 10⁻⁶。

1.2.2 增强剂和稳定剂的选择

能测定 15 ng/g 以上的金对于化探异常背景值高的地区和金矿区是可行的,但对大多数金丰度在 4~8 ng/g 的化探样品就无能为力了。因此考虑从增强剂选择上再提高金的测定灵敏度。

表 1 Fe₂O₃ 对金显线的增强作用

试样号	标准值 (ng/g)	ΔP	
		未加 Fe ₂ O ₃	加入 Fe ₂ O ₃
GAu-5	3.3	不显线 - 60	显线 - 27
GAu-3	6.2	不显线 - 65	显线 - 25
GAu-4	36	显线 - 25	显线 - 15
GAu-7	87	显线 - 18	显线 - 2

文献^[7]曾用 Fe₂O₃ 作稳定剂获得成功,经过本实验证明,样品中加入 Fe₂O₃ 并于 650℃ 灼烧 30 min,加入缓冲剂混匀后加碘溶液烘干摄谱,金的蒸发速度明显加快(见图 3-2)。金的检出限降到 3 ng/g。加铁灼烧后能提高金的灵敏度(表 1)。一方面可能是由于 Fe₂O₃ 在高温时与样品中的 CO 反应,部分生成黑色的 Fe₃O₄。经 X 射线结构分析^[8],由于 Fe₃O₄ 的晶体中交替地包含有 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 两种铁离子,在电场作用下,电子很容易从 Fe²⁺ 离子转移到 Fe³⁺ 离子上。因此,在电弧的等离子区中,电子压力增大,第 2 类碰撞增多导致金线增强;另一方面,样品灼烧后可以改变其结构。在受热膨胀后,晶格中的 H₂O、S、CO、有机质等挥发物质被蒸发掉,留下很多孔隙,大量铁分子渗透于基物的晶格中,在电极高温下,使样品中金蒸发

变得更加容易,即金原子向表面扩散变得更加容易。因此,谱线得到了增强。

由图 3-2 也可看出,加入 Fe_2O_3 后,As、Bi、Sb 的蒸发延长了,谱线强度有不同程度的削弱,特别是由于形成难挥发的 FeAs ,灵敏度和精密度大大降低。加入 Al_2O_3 、 NaF 、

CaO 、 AgCl 、 MgO 等进行实验,结果是加入 MgO 使金的灵敏度略有提高,检出限降到 1.1×10^{-9} ,由于 MgO 能在弧烧的整个过程中起稳定剂作用,金的重现性更好了(见表 2)。而 As、Bi、Sb 的蒸发行为也得到了明显改善(图 3-3)。

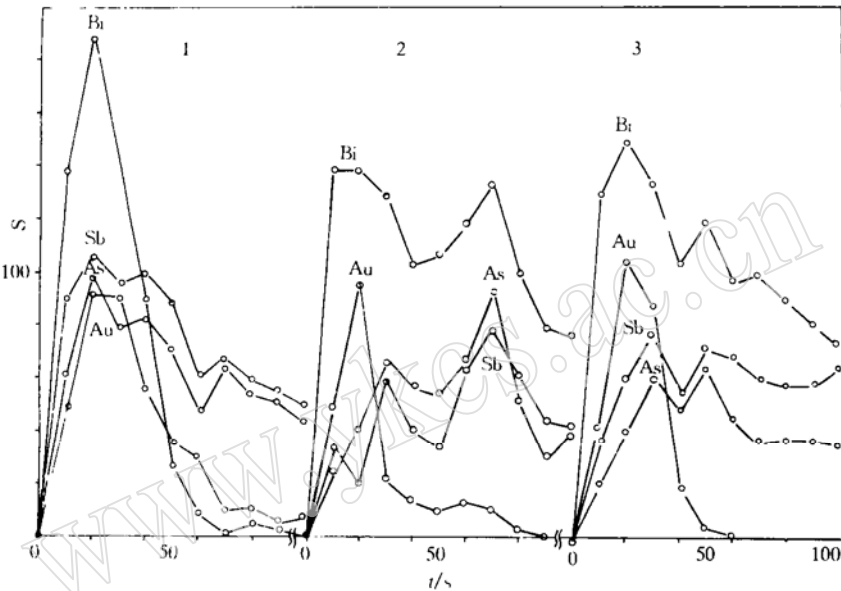


图 3 各元素蒸发曲线

1—缓冲剂为 ZnO + 碘溶液;2—缓冲剂为 ZnO + 碘溶液 + Fe_2O_3 ;3—缓冲剂为 ZnO + 碘溶液 + Fe_2O_3 + MgO 。

表 2 MgO 对测金重现性的影响

试样号	标准值 (ng/g)	RSD(%, $n=13$)	
		未加 MgO	加入 MgO
GAu-3	6.2	20.0	16.3
YTAuⅢ-5	940	14.7	11.8

1.2.3 熔珠位置的控制

熔珠在柱芯顶端转动,即 $m_{\text{样}}:m_{\text{缓}}=2:1$ 时,结果是弧焰漂移不定,熔珠转速很快,谱板背景很深,金在 1~100 ng/g 范围内,低含量 ΔP 值大于高含量 ΔP 值;当 $m_{\text{样}}:m_{\text{缓}}=1.5:1$ 时,大多数试样在形成熔珠后将在电极中部转动,转速有所变缓,背景有所减少,准确度和精密度都有提高,但由于各种样品组成不一样,有些试样在形成熔珠后还会

上升到柱芯顶端,所以,这种方式不实用;最后选定了 $m_{\text{样}}:m_{\text{缓}}=1:1$ 或 $0.8:1$,这时熔珠在电极下部转动,谱线背景进一步降低,在低含量部分, $I \propto C$ 的关系在一定时间谱线强度积分后已成立,准确度和精密度都达到本电极系统最佳条件。

1.3 天然标准的选取

由于人工合成的标准化学组成和物理性质与分析样品很难一致,即使为光谱纯试剂,在痕量分析时曲线的下部分发生严重上弯现象。金在人工配制的标准中 0.3 ng/g(换算成 10g 取样)就会显线,而实际样品在 3 ng/g 左右(化学光谱法)才会显微弱的线。故用天然标准代替人工标准可以大大提高准确度^[9],本法金和砷、锑、铋都用一或二级标

样配制(见表3~表4)。有些含量标样难找到,可用高含量标样与不含待测元素的样品冲稀而成,或在标样中插入几个人工标准。

表3 金天然标准系列的配制

序号	标样号 ^①	含量 (ng/g)	序号	标样号	含量 (ng/g)
1	GAu-18	10000	6	GAu-4	36
2	GAu-17	3140	7	GAu-3	6.2
3	GAu-16	1090	8	GAu-5	3.3
4	GAu-15	300	9	GAu-2	0.8
5	GAu-7	87			

① G Au 为国家一级标样。

表4 由标样组合成的砷锑锡天然标准系列^①

序号	标样号	标准值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		
		As	Sb	Bi
1	85GRD-1	511	100*	88.6
2	GSD-12	115	24.3	31.0*
3	85GRD-13	54.5	14.1	10.9
4	85GRD-7	37.1	10.8	6.2*
5	85GRD-3	22.0	4.7	1.30
6	85GRD-10	12.5	2.0	0.52
7	GSD-8	2.4	1.3	0.19

① 带* 为人工标准;85GRD 为云南地矿局勘探队和湖北地质实验研究所研制;GSD 为国家一级标样。

1.4 工作条件的选择

1.4.1 电极

将 Φ 10 mm 石墨电极截成 15 mm 长柱状,然后用 3 mm 宽、15 mm 长的车刀偏离电极轴心 1.1 mm,钻进 12 mm 就可车成图 1 形状的电极。上电极用 Φ 6 mm 石墨电极车成圆锥体。

1.4.2 试样的制备及填装

称取 0.4 g 试样、0.1 g Fe_2O_3 于瓷钳锅中,用玻璃棒搅匀并放入马弗炉中,稍开炉门于 650℃ 灼烧 30 min,冷却后加 0.4 g 缓冲剂($m_{\text{ZnO}}:m_{\text{MgO}}=350:50$)混匀,装入一个电极中,用带孔(Φ 2.5 mm)金属棒将样品压低 1.5 mm,不可压得太紧,刮去电极口壁的样

品,加入 5 滴碘酒溶液($\rho(\text{I}_2)=100\text{ g/L}$),稍干后,加 1~2 滴糖水,105℃ 烘 3 h 摄谱。

1.4.3 摄谱条件

摄谱仪 PGS-2(也可用一米光栅光谱仪);光栅刻线 1 302 条/mm;狭缝 20 μm ,中间光阑 5 mm(一米光栅的狭缝 15 μm ,光阑 3 mm)。

光源及曝光 交流电弧,16 A,3 s 预燃,曝光 41 s。

相板及洗相 天津 I 型相板,A、B 混合液用水冲稀 1 倍,20℃ 显影 2 min。

1.4.4 分析线、检出限及测定范围

取 GSD-7、GSD-8、GAu-4 标样各 10 份,按分析条件摄谱,测分析线近旁 ΔP 值,按 $L_D=\Delta\bar{P}+3s$,在工作曲线上查出各元素的检出限。分析线、检出线及测定范围见表 5。

表5 分析线、检出限及测定范围

元素	分析线 (nm)	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	测定范围 ($\mu\text{g/g}$)
As	234.948	1	1~500
Au	267.595	0.0011	0.003~4
	247.826		0.1~20
Bi	306.772	0.1	0.1~2
	289.798		2~100
Sb	259.806	2	2~100

1.4.5 测光及校正曲线的绘制

MD-100 测微光度计,P 标尺,狭缝高 14 mm,宽 0.15 mm。在每件样分析线近旁无干扰的背景处调 $-\infty$,然后测分析线的 P 值。Bi 在空白处调一次 $-\infty$,然后测 Bi 线绝对 P 值。校正曲线按 $P-\lg C$ 绘制。

1.5 组分影响及消除

在金标样中加入质量分数在 10%~25% 的 Na_2SO_4 、CaO、MgO、 Al_2O_3 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 SnO_2 对金无显著影响; MnO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、CdO、NiO、CuO、BiO 达到 10%~20% 时,背景将变深,金谱线减弱。10%~50% 的

Fe₂O₃ 对金无影响。由于本法缓冲剂比例较大,基物的变化对其它待测元素影响不大。又因为采用了天然标准及分步蒸发和激发方式,元素的赋存状态影响基本上得到消除。

1.6 分析结果

本法用金标样分析验证,结果与标准值相符(表 6),RSD<20%。较化学光谱法测

金^[10]的 RSD(20%~30%)为优。
按照新的质量管理规定^[11],用国家一级标样 GSD-1 至 GSD-12 对 As、Bi、Sb 各测定 10 次,其部分结果列于表 7。从表 7 中看,除 Sb 的检出限稍差外,各项指标基本上都达到要求,证明在做微金的同时测定 As、Bi、Sb 是可行的。

表 6 测定金的准确度和精密度 $w(\text{Au})/10^{-9}$

标样号	标准值	测 定 值								$\bar{x}$	RSD(%)	$\Delta \lg C$
GAu-3	6.2	6.0	6.0	5.0	6.2	6.2	6.3	6.2	6.0	16.3	-0.02	
		4.2	6.0	5.2	5.8	6.3	8.5					
GAu-4	35.8	26	44	27	27	26	26	27	29.2	19.8	-0.09	
		32	38	24	25	27	30					
GAu-16	1090	1120	950	1040	1090	980	840	1150	1006	11.5	-0.03	
		950	1150	930	800	1120	960					

表 7 测定铋锑的准确度和精密度 $w_B/10^{-6}$

标样号	As			Bi			Sb		
	标准值	本法均值	RSD(%, n=10)	标准值	本法均值	RSD(%, n=10)	标准值	本法均值	RSD(%, n=10)
GSD-2	6.2	5.54	17.8	1.64	1.42	8.7	0.46	-	-
GSD-3	17.6	22.9	10.4	0.79	0.76	8.3	5.4	7.16	13.6
GSD-5	75	76	7.2	2.4	2.3	13.1	3.9	5.4	10.8
GSD-10	25	24.2	10.3	0.38	0.32	11.0	6.3	6.6	13.5
GSD-11	188	202	8.5	50	44	8.8	14.9	14.9	16.0
GSD-12	155	125	8.6	10.9	10.3	17.6	24.3	24.4	10.8

2 参考文献

1 蒋建华,马重光,陈方伦.化学光谱法测定超痕量金.岩矿测试.1982,1(2):48.

2 雷中利,张晶玉,任英.泡沫塑料快速富集-石墨炉原子吸收法测定化探样品中的痕量金.光谱学与光谱分析.1994,14(5):73.

3 南开大学化学系仪器分析编写组.仪器分析(上册).北京:北京人民教育出版社,1978.69.

4 郭玉生,陈全菊.卤化反应电弧蒸发粉末法 ICP-AES 分析的初步研究.光谱学与光谱分析.1988,8(2):28.

5 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第 2 分册).第 3 版,北京:北京地质出版社,1991.

6 陈礼宽.载体熔珠蒸馏直接光谱法.分析化学.1983,11(8):65.

7 徐沛清.改进超痕量金发射光谱分析的新潜力——微型化对电极气室法.光谱学与光谱分析.1988,8(1):35.

8 上海师大无机化学编写组.无机化学(下册).上海:上海科技出版社,1978.661.

9 丁宝卿.采用天然标准是提高发射光谱粉末法准确度的有效途径.光谱学与光谱分析.1993,13(4):77.

10 李龙男,万兵,李太星.化学光谱法测定化探样品中痕量金的工作改进.地质实验室.1992,8(3):171.

11 中华人民共和国地质矿产部.DZ 0130.1-0130.13-94.地质矿产实验测试质量管理规范.西安:交通大学出版社,1994.55.

(收稿日期:1995-06-27,修回日期:1996-01-23)

Determination of Trace Elements in Geochemical Samples by Emission Spectrometry with a Heating Axis Electrode

Peng Suwen

(Central Laboratory of Geology and Mineral Resources of Tibet, Lasa, 850002)

A method for the determination of Au, As, Bi and Sb in geochemical samples by emission spectrometry with a heating axis electrode was developed. The mechanism of solid sample evaporation and excitation by this method was discussed. Samples were analyzed directly by using Fe_2O_3 as an enhancer, MgO as a stabilizer, I_2 as a halogenating agent and without any chemical preconcentration. The detection limits for Au, As, Bi and Sb are 1.1×10^{-9} , 1×10^{-6} , 0.1×10^{-6} and 2×10^{-6} respectively. The satisfactory results for these elements in geochemical samples were obtained with precision of 4.2% ~ 19.8% RSD ($n = 10$).

Key words: emission spectrometry, geochemical sample, gold, arsenic, antimony, bismuth