

交流电弧发射光谱法测定地球 化学样品中的高含量锡

王承娟

(江西省地质调查研究院, 南昌 330038)

摘要 建立了交流电弧发射光谱法测定化学样品中锡的方法。以氧化锌、氟化钠、硫粉为缓冲剂,改善元素蒸发行为;以锗为内标,样品与缓冲剂比例为1:1。根据不同含量的锡选择不同级别灵敏线进行分析,采取内标法,建立浓度与相对强度之间的线性关系,计算出样品中锡的含量。实验中可以将锡的分析上限提高到 $x\%$,同时避免由稀释样品带来的分析误差。方法相对标准偏差(RSD, $n=12$)小于7%,测定了国家一级地球化学标准物质,结果与标准值相符。

关键词 交流电弧发射光谱法;地球化学样品;高含量锡

中图分类号:O657.3;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)01-0039-04

Determination of High Tin Content in Geochemical Samples by Alternating Current Arc Emission Spectrometry

WANG Chengjuan

(Geological Survey of Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330038, China)

Abstract In this paper a method for determination of tin in chemical samples by alternating current arc emission spectrometry was described. Zinc oxide, sodium fluoride and sulfur were used as buffer to improve the evaporation behavior of elements, and germanium was used as internal standard. The ratio of sample to buffer was 1:1. According to different content of tin, different levels of sensitive lines were selected for analysis. The internal standard method was adopted to establish the linear relationship between the concentration and relative strength, and to calculate the content of tin in the sample. This method can increase the upper limit of tin analysis to $x\%$, and avoid the analysis error caused by diluted sample. The relative standard deviations (RSD, $n=12$) was all less than 7%, The method was validated by the determination of the national geochemical standard reference materials, and the result was in agreement with the standard value.

Keywords alternating current arc emission spectrometry; geochemical sample; high tin content

前言

锡广泛分布于地壳中,是地球化学勘查中的常

规分析元素。地球化学样品中的锡含量大部分比较低,通常采用交流电弧发射光谱法,选取锡最灵敏线283.99 nm或317.502 nm为分析线,其优点灵敏度高

收稿日期:2018-09-16 修回日期:2018-12-20

作者简介:王承娟,女,工程师,主要从事发射光谱分析研究。E-mail:375019759@qq.com

本文引用格式:王承娟. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 39-42.
WANG Chengjuan. Determination of High Tin Content in Geochemical Samples by Alternating Current Arc Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 39-42.

高,精密度好,方法线性范围为 0.28 ~ 200 $\mu\text{g/g}^{[1-5]}$ 。然而,某些地球化学样品的锡含量超出此线性范围上限几十倍、几百倍。由于含量过高,限制标准曲线的线性范围,出现标准曲线严重偏离,影响高含量锡测定的准确度。传统分析高含量锡的方法采用基体稀释的办法,但是稀释倍数的不确定、稀释混匀的均匀度、操作的繁琐等因素影响,稀释并不能完全满足地球化学样品中高含量锡的测定^[6-10]。

通过实验研究,利用锡具有多条灵敏线的特性,选取 2 条灵敏度较弱的线进行高锡样品的分析,从而实现高含量锡一次性测定。大大提高了发射光谱法测定锡的分析上限,避免稀释带来的污染和分析误差。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

WP-1 型一米栅摄谱仪(北京瑞利分析仪器公司),光栅刻线 2 400 条/mm,倒线色散率 0.37 nm/mm,中心波 328.0 nm,三透镜照明系统,狭缝宽度 7 μm 、高 1 mm,中间光栏 2.5 mm。

交直流电弧发生器。预热阶段 5 A 保持 5 s,积分阶段 16 A 保持 46 s。

1.2 试剂与标准系列

1.2.1 缓冲剂

分别称取光谱纯试剂氧化锌、氟化钠、硫、氧化锆,按 $m_{\text{氧化锌}}:m_{\text{氟化钠}}:m_{\text{硫}}=70:15:15$ (内含氧化锆 0.086%)比例混匀。

1.2.2 合成硅酸盐光谱分析基准物

合成硅酸盐光谱分析基准物(以下简称基物):分别称取高纯物质二氧化硅(72%)、三氧化二铝(15%)、三氧化二铁(4%)、碳酸钙镁(4%)、硫酸钾(2.5%)、硫酸钠(2.5%),在马弗炉中 950 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧,冷却后磨均备用。

1.2.2 标准系列的配制

标准系列由国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质 GSE I 9、GSE I 11 和国家一级矿石标准物质 GBW07241、GBW07281、GBW07282,与基物按比例混合磨匀备用^[6]。该系列锡含量见表 1。

1.3 电极规格

光谱纯石墨电极:上电极为平头柱状,直径 4 mm、长 10 mm;下电极为细颈杯状,孔径 3.8 mm、孔深 5.0 mm、壁厚 0.7 mm,细颈的直径 3.0 mm、颈长 4 mm,离杯口约 4.0 mm 处打孔。

1.4 样品的制备与填装

按样品与缓冲剂 1 : 1 的比例分别准确称取样品和缓冲剂,混合磨匀后装入下电极中,滴入 2 滴蔗糖乙醇溶液(2%,乙醇溶液比例为 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$),烘干备用。

表 1 锡标准系列浓度范围

Table 1 The concentration range of the standard series of Sn

标准系列编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\omega_{\text{Sn}}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	100	200	500	850	1 700	3 175	6 350	12 700	22 350	44 700

1.5 分析线对及测量范围

测试分析线对及测量范围见表 2。

表 2 测试分析线对及测量范围

Table 2 Analytical line and measuring range

分析线对/nm	测量范围/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
303.276/270.960	200~6 000
281.358/270.960	2 000~40 000

2 结果与讨论

2.1 内标元素与分析线对的选择

在分析工作中,由于光源波动、基体效应和人为因素的干扰,导致分析谱线强度的改变。通常采用内标法,即分析线与内标线的相对强度来减少这些因素的影响^[1],从而提高分析方法的精密度和准确度。选择的内标元素其蒸发行为应与被测元素一

致。目前发射光谱法测定锡常用锆为内标,从图 1 中可以看出锆元素的蒸发行为与被测元素一致^[11-12]。

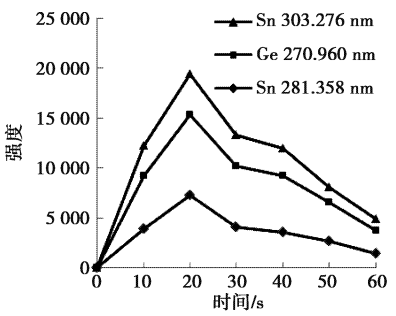


图 1 元素蒸发曲线

Figure 1 The evaporation curves of elements.

锡具有多条特征谱线,选择的分析谱线应黑度适中并且谱线峰值两侧或一侧无其他谱线的干扰。

分析线附近背景尽量浅以保证扣除背景的一致性。通过实验选择灵敏度相对弱的 Sn(303.276nm)和 Sn(281.358 nm)线。

内标线应与分析线的波长靠近,并背景与分析线相似。本方法选取 Ge 270.960 nm 为内标线。

由图 2 可见,锡的 303.276 nm 谱线在 200 μg/g 时能够被辨识,当含量达到 6 350 μg/g 时达到饱和,标准曲线开始弯曲,因此 303.276 nm 测定范围为 200~6 000μg/g。锡的 281.358 nm 谱线灵敏度比 303.276 nm 低,由图 2 可见,在 2 000 μg/g 时能够被辨识,因此锡的 281.358 nm 谱线测定范围为 2 000 μg/g~4‰。

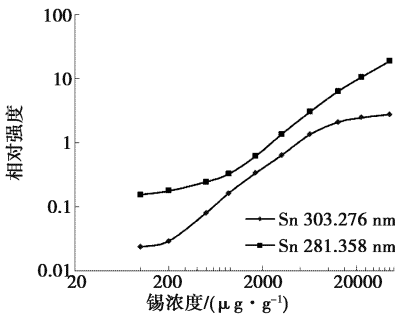


图 2 Sn303.276 nm 和 Sn281.358 nm 标准系列曲线

Figure 2 The standard curve of Sn303.276 nm and Sn281.358 nm.

2.2 缓冲剂的选择

地球化学样品的基体成分复杂且存在差异,添加一定量的缓冲剂,使得基体成分趋于一致。同时,为了稳定弧焰、控制电弧温度和元素的蒸发行为,在电弧原子发射光谱定量分析中也采用缓冲剂法以达到提高分析准确度、精密度,降低检出限的目的。

低电离能碱金属的加入可以获得稳定的弧焰与

稳定的电弧温度。本方法以氧化锌为缓冲剂的主体,氧化锌的加入有利于锡的激发。加入适量的硫与氟化钠使得锡在截取曝光时反应充分而完全。氟化钠加入一定量时,对锡分析线和锗内标线的黑度有明显的增强作用^[12-13]。

2.3 积分时间的选择

选取标准系列中 GBW07282($\omega_{\text{Sn}}=12\,700\,\mu\text{g/g}$),按照上述操作方法,采用不同的时间进行积分,制作积分时间与强度的曲线,从图 3 中可以看出,从 0~45 s 之间强度随着时间增加不断增加,到 46~50 s 强度稳定,50 s 后由于背景加深,扣除背景后强度值反而下降。因此,选择的积分时间为 46 s。

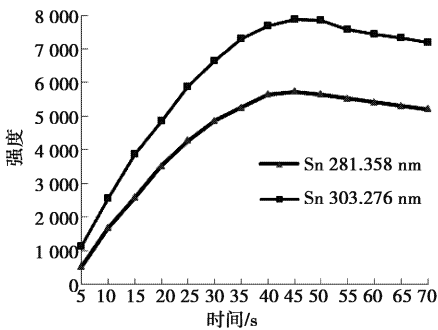


图 3 积分时间与强度关系

Figure 3 Relations of exposure time an blackness.

2.4 准确度与精密度

选取国家一级标准样品 GBW07311、GBW07240、GBW07282,每个样品平行测定 12 份,计算相对标准偏差(RSD%)与相对误差。由表 3 可知,本方法具有较好的精密度,标准物质测定与标准值相符

表 3 方法准确度与精密度

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

样品号	测定值/(μg·g ⁻¹)				标准值/(μg·g ⁻¹)	平均值/(μg·g ⁻¹)	RSD/%	相对误差/%
GBW07311	393	349	432	429	375	410	6.7	9.33
	443	432	414	403				
	390	432	406	380				
GBW07240	1 422	1 398	1 597	1 507	1 400	1 485	5.6	6.07
	1 442	1 438	1 588	1 360				
	1 372	1 551	1 559	1 500				
GBW07 282	12 070	13 770	12 175	13 158	12 700	12 974	5.9	2.16
	13 939	12 080	11 858	12 859				
	13 660	13 745	13 468	13 325				

3 结论

建立了高含量锡的分析方法。该方法利用锡多

灵敏线的特性,结合当前发射光谱测定锡的先进技术,为高含量锡制定一套标准,选择合适的分析线对,提高了发射光谱法测定锡的上限。该方法操作

简单、快捷,适合批量地球化学样品中高含量锡的测定,具有一定的实用价值。

参考文献

[1]岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析:第2分册[M]. 4版. 北京:地质出版社,2011.

[2]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(Rock and Mineral Analysis), 2006,12(4):323-326.

[3]张文华,王彦东,吴冬梅,等. 交流电弧直读光谱法快速测定地球化学样品中的银、锡、硼、钼、铅[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2013,3(4):16-19,26.

[4]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(Acta Geologica Sinica),2016(8):2070-2082.

[5] 姚伟立,何汉江. 发射光谱法定量测定岩矿、土壤中的Ag、B、Sn、Mo[J]. 化工矿产地质(Geology of Chemical Minerals),2007(2):115-118.

[6]姚建贞,郝志红,唐瑞玲,等. 固体发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2013, 33(11): 3124-3127.

[7]余宇,和振云,毛振才,等. 交流电弧发射光谱的不同灵敏度谱线测定锡[J]. 岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2013,32(1):44-47.

[8]李亚静,李士杰,唐秀婷,等. CCD-1 型平面光栅电弧直读发射光谱仪测定化探样品中铅锡钼铜银锌的方法研究[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(6):29-35.

[9]肖柳婧,汤行,吴玉华,等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定锡矿石中锡[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2018, 8(5):38-40.

[10]吴俞辉. 发射光谱法测定地球化学样品中的锡[J]. 福建地质(Geology of Fujian),2014,33(4):314-319.

[11]赵先球,李光一,石英,等. 发射光谱法测定地质样品中的锡[J]. 资源环境与工程(Resources Environment & Engineering),2014,28(6):1009-1012.

[12]王承娟,乐兵. 直流电弧原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡和钼[J]. 理化检验(化分册)[Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)],2017,53(12):1470-1473.

[13]王承娟. 发射光谱法定量测定硼、铅、锡、钼[J]. 广东化工(Guangdong Chemical Industry), 2011, 38(3): 138-139.