

直接滴加液体缓冲剂 CCD-I 型交流电弧 直读发射光谱法测定土壤中银锡

谭龙奇

(湖南省地质测试研究院,长沙 410007)

摘 要 以氟化铵为液体缓冲剂,采用直接固体进样,使用 CCD-I 型交流电弧直读发射光谱法同时测定土壤中的 Ag、Sn,其检出限为 Ag 0.035 $\mu\text{g/g}$,Sn 0.52 $\mu\text{g/g}$ 。免去称样及与粉末缓冲剂混合磨匀的过程,缩短流程,快速简便。滴加氟化铵作缓冲剂,使 Sn 难挥发元素快速蒸发,增强检测信号强度,增加灵敏度。

关键词 CCD-I 型光谱仪;银;锡;缓冲剂

中图分类号:O657.31;TH744.12

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)02-0039-03

Determination of Ag and Sn in Soil by Direct Addition of Liquid Buffer CCD-I Emission Spectrometer

TAN Longqi

(Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha, Hunan 410007, China)

Abstract In this study, ammonium fluoride was used as a liquid buffer, the concentration of Ag and Sn in soil were simultaneously detected through direct solid injection by CCD-I emission spectrometer. The detection limit was 0.035 $\mu\text{g/g}$ and 0.52 $\mu\text{g/g}$ for Ag and Sn, respectively. The method eliminates the process of weighing sample and mixing with powder buffer, shortens the process, and is fast and simple. Dropping ammonium fluoride as buffer makes nonvolatile elements Sn evaporate rapidly, enhances the detection signal intensity and increases sensitivity.

Keywords CCD-I emission spectrometer; Ag; Sn; liquid buffer

前言

现代化学分析越来越趋向仪器精密化,要求的分析方法也越来越简单、快速、准确。当然成本也是一个重要因素,环保也渐渐占有重要位置。发射光

谱发展迅速,成为化学分析中一个重要的环节。

本文采用交流电弧光源,利用氟化铵溶液作为缓冲剂滴加于样品上来处理试样,通过氟化反应,使分析元素转化为易挥发的化合物提前蒸发,即有效改变被测元素的蒸发行为,同时采用 CCD 接收光电

收稿日期:2019-06-17 修回日期:2019-12-17

基金项目:湖南省地质测试研究院大型科研仪器设备购置项目(2018KT5001)

作者简介:谭龙奇,男,工程师,主要从事分析测试研究。E-mail:498952328@qq.com

本文引用格式:谭龙奇.直接滴加液体缓冲剂 CCD-I 型交流电弧直读发射光谱法测定土壤中银锡[J].中国无机分析化学,2020,10(2):39-41.

TAN Longqi. Determination of Ag and Sn in Soil by Direct Addition of Liquid Buffer CCD-I Emission Spectrometer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 39-41.

信号直接转化为数字信息分析计算出结果^[1-6]。方法缩短曝光时间,增强信号强度,降低检出限,有快速简捷、易掌握等优点,适合大批量样品的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

CCD-I 型交流电弧直读发射光谱仪工作条件:采用北京瑞利公司生产的交直流电弧发生器预燃电流 5 A,预燃时间 5 s;曝光电流 14 A,曝光时间 30 s;CCD 接收光电信号,再直接转化为数字信息分析计算;分析线采用 Ag 328.07 nm、Sn 283.99 nm。

1.2 实验材料

电极规格:上电极 4 mm×12 mm,下电极细颈杯状 3.7 mm×3.7 mm×0.65 mm,杯长 5 mm。

试剂:氟化铵。

1.3 工作曲线的绘制

工作曲线采用国家标准物质 GSESI-2、GSESI-3、GSESI-4、GSESI-5、GSESI-6、GSESI-7、GSESI-8、GSESI-9(S2~S9)绘制,见表 1。

表 1 标准系列

元素	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Ag	0.064	0.11	0.21	0.51	1	2	5	10
Sn	0.58	1.1	2.1	5.1	10	20	50	100

1.4 实验步骤

直接用下电极在样品上按压装样,样品要尽量装的力度、松紧一致,滴加 1~2 滴氟化铵溶液(200 g/L),在 105 °C 烘干于 1.5 h,取出后即可按前述仪器工作条件摄谱、测量、计算。

2 实验结果与讨论

2.1 缓冲剂的选择及浓度值

分析元素中,Ag 是中等易挥发元素,Sn 是难挥发元素,选用怎样的缓冲剂能够使他们同时稳定地蒸发和激发。为解决此问题,试用过一些固体缓冲剂。也曾考虑过用硫化反应生成易挥发的硫化物,从而使 Sn 等难挥发元素提前蒸发,到目前为止,实验结果不尽人意。考虑用卤化物反应提高灵敏度,而在卤化物中又以氟化物的沸点为最低,沸点由高到低的排列顺序为:碘化物→溴化物→氯化物→氟化物,考虑到易蒸发、分馏效应及去干扰等因素,卤化物还是选用氟化物。采用氟化铵作缓冲剂,用溶液滴加的办法。不同氟化铵浓度下的黑度值见表 2。

表 2 不同氟化铵浓度下黑度值

Table 2 Blackness value at different concentrations of ammonium fluoride

氟化铵浓度/ (g·L ⁻¹)	0	50	100	150	200	250	300
Ag	66.3	70.5	75.3	78.4	79.1	69.2	66.5
Sn	17.4	20.9	20.4	25.5	29.4	21.8	17.4

由表 2 可以看出 200 g/L 的氟化铵黑度值最佳。

2.2 蒸发曲线

滴加 200 g/L 氟化铵溶液作缓冲剂,Ag、Sn 元素的蒸发曲线如图 1 所示。

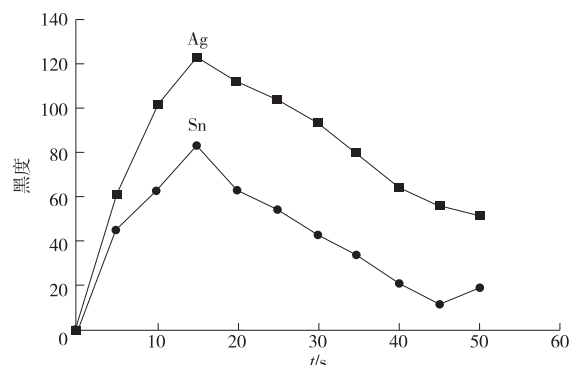


图 1 蒸发曲线

Figure 1 Evaporation curve.

2.3 方法检出限

按照实验方法,以基物做 12 次空白实验,分别滴加 200 g/L 的氟化铵溶液后进行测定,测定结果以 6 倍标准偏差计算得到方法检出限(表 3)。从表 3 的结果可以看到,两种元素的检出限都很低。

表 3 Ag、Sn 元素的分析线、测定范围及检出限

Table 3 Ag、Sn analysis line, determination range and detection limit of elements

元素	分析线 λ/nm	测定范围/(μg·g ⁻¹)	检出限/(μg·g ⁻¹)
Ag	328.07	0.035~10	0.035
Sn	283.99	0.52~100	0.52

2.4 方法精密度实验

对 8 个含量不同的国家一级标准物质进行测定,每个样品进行 12 次测定,计算平均值和相对标准偏差(RSD),数据见表 4。由表 4 可知,8 个国家标准物质结果准确,相对标准偏差均小于 10%,方法精密度高。

2.5 方法准确度实验

按实验方法测定国家一级标准物质 GSD18、GSS17、GSS25、GSS27、GSS28、GSD4a、GSD16、GSS23 中的 Ag、Sn,结果见表 5。数据表明,ΔlogC(测定值与标准值的对数差)绝对值均小于 0.1。本方法准确度高,且适用含量范围宽。

表 4 方法精密度

Table 4 Method precision(n=12)

元素	项目	GSD18	GSS17	GSS25	GSS27	GSS28	GSD4a	GSD16	GSS23
Ag	测定平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.043	0.048	0.072	0.147	0.134	0.215	0.052	0.070
	RSD/%	2.1	1.4	5.4	3.4	4.9	8.7	6.4	5.3
Sn	测定平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.9	1.4	2.8	4.1	8.8	3.9	2.1	3.6
	RSD/%	2.3	3.4	4.2	1.5	4.2	6.6	3.2	8.4

表 5 方法准确度

Table 5 Method accuracy

Ag				Sn		
样号	推荐值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\Delta\log C$	推荐值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\Delta\log C$
GSD18	0.044	0.045	0.010	1	1	0.000
GSS17	0.05	0.047	-0.027	1.3	1.4	0.032
GSS25	0.07	0.071	0.006	2.9	2.7	-0.031
GSS27	0.14	0.142	0.006	4	4.2	0.021
GSS28	0.13	0.135	0.016	8.7	8.8	0.005
GSD4a	0.22	0.214	-0.012	4	3.8	-0.022
GSD16	0.05	0.051	0.009	2.3	2.5	0.036
GSS23	0.069	0.067	-0.013	3.4	3.6	0.025

3 结论

采用 CCD-I 型交流电弧直读发射光谱法直接粉末滴加氟化铵缓冲剂进样激发,免去称样及与粉末缓冲剂混合磨匀的过程,缩短流程,简单快速,结果准确;满足地球化学样品 Ag、Sn 元素分析要求;无论是检出限、精密度、准确度都符合地球化学质量方法要求;适用水系沉积物、土壤和岩石样的测定。

参考文献

[1] 中华人民共和国国土资源部. 中华人民共和国地质矿产行业标准·地质矿产实验室测试质量管理规范: DZ/T 0130—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Geological and mineral industry standard of the People's Republic of China • Code for quality management of geological and mineral laboratory testing: DZ/T 0130—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006.

[2] 杨胜科, 张文英, 程果莲, 等. 平头电极发射光谱分析法测定化探样品中痕量银的研究[J]. 西北地质, 1995(4): 81-83.
YANG Shengke, ZHANG Wenying, CHENG Guolian, et al. Determination of trace silver in geochemical exploration samples by flat head electrode emission spectrometry[J]. Northwest Geology, 1995(4): 81-83.

[3] 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.

[4] 章安民, 张孝英. 深孔电极法同时测定化探样品中痕量银和锡[J]. 河北化工, 1996(4): 66-67.
ZHANG Anmin, ZHANG Xiaoying. Simultaneous determination of trace silver and tin in geochemical exploration samples by deep hole electrode method[J]. Hebei Chemical Industry, 1996(4): 66-67.

[5] 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, 2018, 8(6): 29-35.
LI Yajing, LI Shijie, TANG Xiuting, et al. The study of determination method of Pb, Sn, Mo, Cu, Ag and Zn in geochemical exploration samples by CCD-1 plane grating electric ARC direct reading emission spectrometer [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 29-35.

[6] 张文华, 石静, 张雪梅. 发射光谱法测定岩石样品中 15 种痕量元素[J]. 地质实验室, 1995(4): 203-207.
ZHANG Wenhua, SHI Jing, ZHANG Xuemei. Determination of 15 trace elements in rock samples by emission spectrometry[J]. Geological laboratory, 1995(4): 203-207.