

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

郝志红¹⁾, 姚建贞¹⁾, 唐瑞玲¹⁾, 杨帆^{1,2)}, 李文阁¹⁾, 白金峰¹⁾, 张勤¹⁾

1) 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊, 065000;

2) 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京, 100083

内容提要:本文建立了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、铅的分析方法。以 $K_2S_2O_7$ 、NaF、 Al_2O_3 、碳粉为缓冲剂, Ge为内标, 优选了分析线对, 曝光时间为25s, 同时扣除分析线和内标线背景。选取国家一级地球化学标准物质(GBW07103、GBW07104、GBW07107、GBW07312、GBW07302a、GBW07304a、GBW07305a、GBW07307a、GBW07406、GBW07446、GBW07454、GBW07456)作为标准系列, 以对数坐标二次曲线拟合标准曲线, 并采取两次平行分析取平均值的计算方法。方法检出限为: Ag: 0.011×10^{-6} 、B: 0.54×10^{-6} 、Sn: 0.19×10^{-6} 、Mo: 0.034×10^{-6} 、Pb: 0.66×10^{-6} , 精密度为: Ag: 4.01%~8.33%、B: 3.77%~7.86%、Sn: 2.94%~8.17%、Mo: 3.03%~10.94%、Pb: 2.01%~11.11%。经岩石、水系沉积物、土壤国家一级标准物质验证, 测定值与认定值符合。本方法操作简便、工作效率高, 是一种新的测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的分析方法, 可推广应用于大批量地球化学样品的分析测试。

关键词:交流电弧直读原子发射光谱法; 地球化学样品; 银; 硼; 锡; 钼; 铅

交流电弧原子发射光谱法采用固体进样技术(Jin Zexiang et al., 1991), 其无需样品消解, 对某些元素的测定具备一定的优势, 例如银、硼、锡、钼、铅等元素, 这些元素在地球化学研究中具有非常重要的意义(Fan Yu et al., 2014; Li Qiang et al., 2014; Chen Zhenhui et al., 2015; Zhao Yuanyi et al., 2015; Zhang Daquan et al., 2015)。因此, 传统的交流电弧原子发射光谱法测定银、硼、锡、钼、铅已是勘查地球化学样品配套分析方法中不可缺少的重要分析方法之一(Zhang Xuemei et al., 2006; Wang Xueqiu et al., 2010)。但是, 传统的分析方法必须依靠相板记录, 采用计算机定量译谱, 分析流程繁琐, 工作效率较低。

直读原子发射光谱分析可提高工作效率。目前, 固体进样直读原子发射光谱分析主要有光电直读原子发射光谱法(Huang Benli, 1978; Wang Heting et al., 1986; Zhang Wenhua et al., 2011)和直流电弧全谱直读原子发射光谱法(Flórián et al., 2001; Tibor et al., 2007; Li Bing et al., 2011; Zhao

Zhiyuan, 2012)。而上述两种方法均主要应用于测定合金或固体化合物中的一些杂质元素(Xu Deying et al., 2004; Chen Hongze, 2005; Ralf et al., 2005; Wang Junxue, 2008; Amberger et al., 2011; Sun Hongying, 2012; Wang Hui et al., 2014)。

本文介绍了一种新的分析方法——交流电弧直读原子发射光谱法, 采用CCD-I型交流电弧直读原子发射光谱仪。采用高密度全息光栅, 光栅刻度比传统一米光栅多了一倍; 利用CCD检测, 替代了传统的相板检测, 实现了直读, 并可同时获得谱线强度和背景信息。

笔者对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、铅的分析方法进行了研究。期间进行了一系列条件试验, 结果表明, 采用天然地球化学标准物质作为标准系列能很好的改善该方法分析地球化学样品的准确度; 内标法能很好的改善分析精密度; 利用对数坐标在整个标准系列范围内拟合标准曲线可减少拟合误差, 提高方法准确度。该方法选择了合适的分析线对和最佳曝光时

注: 本文为中央级公益性科研院所基本科研业务费专项项目(AS2013J11)、国土资源部公益性行业科研专项项目(编号201211081)和国土资源大调查项目(编号1212011120950, 1212011220598)资助的成果。

收稿日期: 2016-05-17; 改回日期: 2016-07-26; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 郝志红, 女, 1983年生, 工程师, 主要从事发射光谱分析方法研究。E-mail: haozhihong@igge.cn。

通讯作者: 张勤, 男, 1962年生, 教授级高级工程师, 主要从事地球化学样品分析测试研究和分析仪器研发工作。E-mail: zhangqin@igge.cn。

间,同时扣除了分析线和内标线背景。此外,本文采取了同一样品平行分析两次的测定方法,对两次分析数据作平均值计算可提高测定精密度。

本方法测定地球化学样品中的银、硼、锡、钼、铅,操作简便快速、工作效率高,分析结果准确可靠,精密度好。由于省去了传统方法中洗相和译谱环节,不仅减少了材料及人工成本,而且缩短了工作周期。本方法是一种新的测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的分析方法,可推广应用,并适用于大批量样品的分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

摄谱仪:一米平面光栅摄谱仪(北京第二光学仪器厂)。三透镜照明系统,狭缝宽度 $9\mu\text{m}$,高 4mm,中间光栏高 4mm,水冷电极夹。

全息闪耀光栅:刻线 2400 条/mm,倒线色散率 0.37nm/mm 。

激发光源:WJD 型交直流电弧发生器。前置稳压电源,交流电弧,4A 起弧,3s 后电流升至 14A,保持 22s,共截取曝光时间 25s。

CCD 检测器(湖北省地质实验测试中心):分辨率 0.01nm ,每个 CCD 单元对应谱线宽度为 0.005nm 。由六块 CCD 组成,一次测量光谱范围约为 82nm 。

电极:光谱纯石墨电极。上电极为平头柱状,直径 4mm,长 10mm;下电极为细颈杯状,孔径 3.8mm,孔深 4mm,壁厚 0.6mm,细颈直径 2.6mm,颈长 4mm。

1.2 缓冲剂及基物

缓冲剂的成分为: $\text{mK}_2\text{S}_2\text{O}_7$: mNaF : mAl_2O_3 : $\text{m碳粉} = 22 : 20 : 44 : 14$ (内含质量分数为 0.007% 的 GeO_2 作为内标)。

基物的成分为: mSiO_2 : mAl_2O_3 : mFe_2O_3 : m纯白云石 : mNa_2SO_4 : $\text{mK}_2\text{SO}_4 = 72 : 15 : 4 : 4 : 2.5 : 2.5$ 。

1.3 分析步骤

分别称取粒径小于 0.074mm (200 目) 的试料 0.2000g、缓冲剂 0.2000g,于自动玛瑙钵机中研磨 2min 混均,将样品装入两根下电极中,滴入 2 滴含 2% 蔗糖的乙醇水溶液(10g 蔗糖溶于 500mL 体积比为 1:1 的乙醇水溶液),置于电热鼓风干燥箱中,温度调至 70°C 保持 1h。

于交流电弧直读原子发射光谱仪上,用垂直电

极进行两次平行摄谱(截取曝光),分别将分析元素谱线和内标元素谱线的原始强度扣除背景后,采用内标法以对数坐标二次曲线拟合标准曲线,得出标准曲线方程,分别计算出平行两次分析结果,两次分析数据的平均值即为试料中银、硼、锡、钼和铅的含量。

2 实验结果

2.1 电极的选择

固体原子发射光谱法测定地球化学样品,通常将试样粉末装入石墨电极的孔穴中引入放电隙。本文选择了上电极为平头柱状电极(直径 4mm,长 10mm);下电极为带细颈杯状电极(孔径 3.8mm,孔深 4mm,壁厚 0.6mm,细颈直径 2.6mm,颈长 4mm),将试样装入下电极孔穴中。结果显示,采用这种电极测定样品时,方法灵敏度高、精密度好,元素背景低,且电极孔壁与试样的烧耗速度一致。

2.2 缓冲剂的选择

本实验采用并验证了目前固体原子发射光谱法测定银、硼、锡、钼、铅所采用的主流缓冲剂(Zhang Xuemei et al., 2006; Yao Jianzhen et al., 2013)。将待测样品与该缓冲剂 1:1 磨匀后,摄谱,作 Ag、B、Sn、Mo、Pb 和内标元素 Ge 的蒸发曲线(图 1),可知,采用该缓冲剂后各元素蒸发行一致。

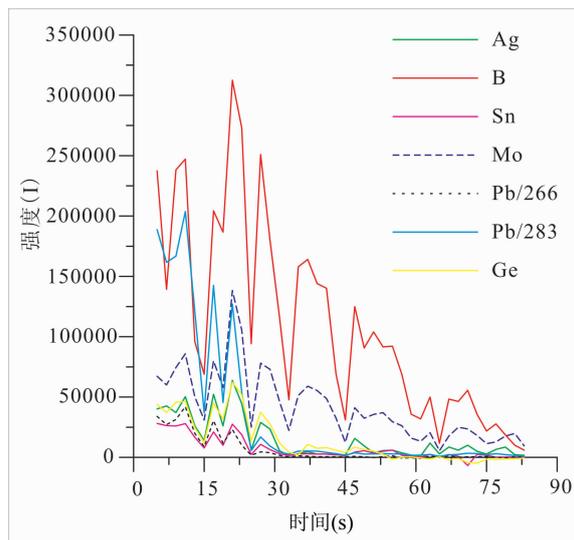


图 1 各元素蒸发曲线

Fig. 1 The evaporation curves of elements

2.3 标准系列的选用

固体原子发射光谱法测定地球化学样品,常用的标准系列有:

(1)合成硅酸盐标准物质系列(GBW07701 ~

GBW07709),各元素的含量范围见表1。

表1 合成硅酸盐标准物质标准系列中各元素含量范围

Table 1 Concentrations range of elements in synthetic silicate standard materials standard series

元素	Ag	B	Sn	Mo	Pb
含量范围/ (10^{-6})	0.024 ~5	2.1 ~1000	0.28 ~100	0.11 ~50	2.5 ~1000

(2)天然地球化学标准物质系列(Hao Zhihong et al., 2015):包括了不同性质、不同含量(含量从低到高呈系列)的国家一级地球化学标准物质(GBW07103、GBW07104、GBW07107、GBW07312、GBW07302a、GBW07304a、GBW07305a、GBW07307a、GBW07406、GBW07446、GBW07454、GBW07456),各元素的含量范围见表2。

表2 天然地球化学标准物质标准系列中各元素含量范围

Table 2 Concentrations range of elements in natural geochemical standard materials standard series

元素	Ag	B	Sn	Mo	Pb
含量范围/ (10^{-6})	0.033 ~1.2	4.7 ~195	0.79 ~72	0.35 ~18	8.7 ~555

以B和Sn为例,分别利用上述两种标准系列的标准曲线测定了13个地球化学标准样品的准确度,结果对比见表3、表4。

表3 两种标准系列B准确度结果对比

Table 3 Accuracy results of B with two standard series

样品	B标 数值 (10^{-6})	硅酸盐标准物质系列		天然地球化学标准物质系列		
		B测定值 (10^{-6})	ΔLogC	B测定值 (10^{-6})	ΔLogC	
GSD-13	5.3	4.6	-0.058	5.2	-0.005	✓
GSR-2	4.7	4.4	-0.027	5.0	0.027	✓
GSR-1	24	22.6	-0.026	23.0	-0.019	✓
GSS-17	24	21.8	-0.041	22.2	-0.033	✓
GSS-25	54	65.1	0.081	60.0	0.046	✓
GSS-27	64	78.3	0.087	70.7	0.044	✓
GSR-5	154	165.4	0.031	137.3	-0.050	✓
GSD-4a	91	108.4	0.076	94.6	0.017	✓
GSD-5a	96	118.2	0.090	102.1	0.027	✓
GSD-12	24	25.3	0.023	25.5	0.026	✓
GSS-6	57	85.9	0.178	76.8	0.130	✓
GSS-20	143	190.2	0.124	155.2	0.035	✓
GSD-7a	195	234.4	0.080	186.3	-0.020	✓

表3、表4中✓标记的结果更靠近标准值,由此可知,绝大多数样品的测定以天然地球化学标准物质系列作标准曲线时,B和Sn的结果更靠近标准值。

2.4 内标法的选择

2.4.1 内标元素以及分析线对的选择

在垂直电极—原子发射光谱分析中,内标元素

表4 两种标准系列Sn准确度结果对比

Table 4 Accuracy results of Sn with two standard series

样品	Sn标 数值 (10^{-6})	硅酸盐标准物质系列		天然地球化学标准物质系列		
		Sn测定值 (10^{-6})	ΔLogC	Sn测定值 (10^{-6})	ΔLogC	
GSD-13	0.97	0.80	-0.082	1.05	0.035	✓
GSR-2	0.79	0.69	-0.061	0.91	0.062	✓
GSR-1	12.5	12.18	-0.011	12.48	-0.001	✓
GSS-17	1.3	1.05	-0.092	1.34	0.014	✓
GSS-25	2.9	2.39	-0.084	2.82	-0.012	✓
GSS-27	4	4.70	0.070	5.16	0.111	✓
GSR-5	2	1.89	-0.024	2.28	0.057	✓
GSD-4a	4	3.78	-0.024	4.28	0.029	✓
GSD-5a	5	4.77	-0.021	5.28	0.024	✓
GSD-12	54	57.80	0.030	52.98	-0.008	✓
GSS-6	72	75.61	0.021	68.21	-0.023	✓
GSS-20	1.8	1.03	-0.244	1.31	-0.137	✓
GSD-7a	2.5	1.90	-0.119	2.29	-0.038	✓

和分析线对的选择可以避免由于光源波动、基体干扰及人为操作的影响,从而提高分析结果的准确度和精密性(Shen Ruiping, 1983)。因此,本文对内标元素和分析线对进行了实验选择(图1,表5)。

图1显示,Ge的蒸发行为与被测元素的蒸发行为一致。同时地球化学样品中Ge的含量比较均匀,本实验采用外加内标元素的方法,Ge的加入量为试样中Ge含量的50倍以上,从而保证了内标元素含量的一致性。因此,Ge可作为本实验的内标元素,与前人研究结果一致(Zhang Wenhua et al., 1995; Zhang Xuemei et al., 2006; Yu Yu et al., 2013)。

分析线对及测量范围如表5。

表5 方法选择的分析线对以及测量范围

Table 5 Analytical line pairs and measurement range of the method

元素	分析线/内标线(nm)	测量范围(10^{-6})
Ag	328.07/Ge326.95	0.011~1.2
B	249.77/Ge270.96	0.54~195
Sn	284.02/Ge270.96	0.19~72
Mo	317.03/Ge270.96	0.034~18
Pb	283.31/Ge270.96	0.66~200
Pb	266.32/Ge270.96	100~555

2.4.2 不采用内标法和采用内标法比较

以天然地球化学标准物质作为标准系列,分别作不采用内标法和采用内标法时B和Sn的标准曲线(图2,3);分别对不采用内标法和采用内标法的分析精密性作对比(表6),表中✓标记的精密性结果相对理想。结果表明,不采用内标法时,标准曲线中标准点比较离散,精密性比较差;采用内标法后,曲线变得平滑,精密性明显变好。

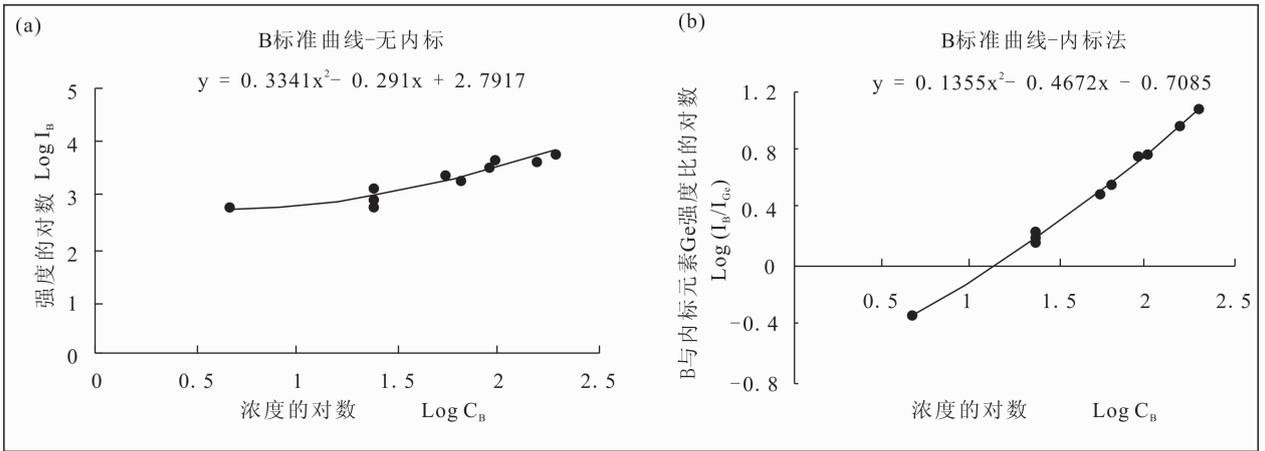


图 2 无内标(a)和内标法(b)时 B 的标准曲线

Fig. 2 Standard curves of B without internal standard (a) and with internal standard method (b)

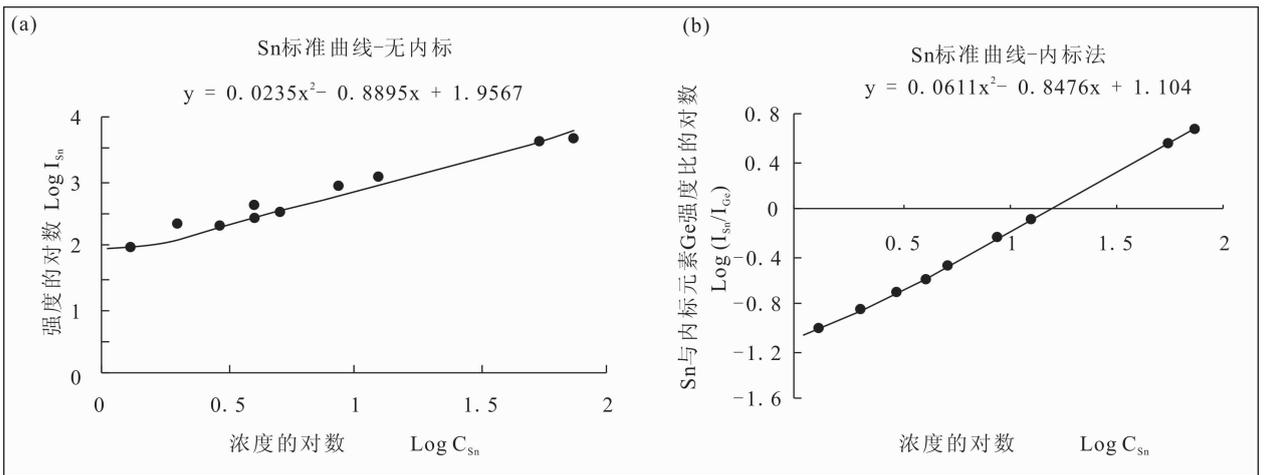


图 3 无内标(a)和内标法(b)时 Sn 的标准曲线

Fig. 3 Standard curves of Sn without internal standard (a) and with internal standard method (b)

表 6 不采用内标法和采用内标法的分析精密度作对比 (RSD, %)

Table 6 Analytical precision results without internal standard and with internal standard method (RSD, %)

元素	Ag		B		Sn		Mo		Pb	
样品	无内标	内标法	无内标	内标法	无内标	内标法	无内标	内标法	无内标	内标法
GSD-13	6.37	5.32 ✓	5.13 ✓	5.41 ✓	6.30 ✓	7.82	4.41 ✓	5.00 ✓	7.71	4.51 ✓
GSR-2	6.05	4.92 ✓	8.27	4.42 ✓	8.47	6.34 ✓	6.12	3.98 ✓	14.34	5.30 ✓
GSR-1	5.10	4.01 ✓	6.15	3.99 ✓	8.37	4.59 ✓	6.88 ✓	6.65 ✓	8.03	3.79 ✓
GSS-17	6.85	5.75 ✓	9.67	5.56 ✓	7.00	5.05 ✓	3.54 ✓	4.10 ✓	9.32	3.87 ✓
GSS-25	8.40	5.73 ✓	6.58	3.77 ✓	6.03	3.83 ✓	4.15	3.03 ✓	7.77	5.33 ✓
GSS-27	10.78	6.35 ✓	5.69 ✓	6.37 ✓	9.02	4.77 ✓	6.67	5.75 ✓	9.40	6.18 ✓
GSR-5	6.45	4.10 ✓	7.97 ✓	7.86 ✓	12.43	2.94 ✓	10.98 ✓	10.94 ✓	17.30	2.01 ✓
GSD-4a	6.11	4.16 ✓	9.18	6.14 ✓	8.95	6.15 ✓	5.80 ✓	5.88 ✓	9.06 ✓	11.11
GSD-5a	8.51	6.12 ✓	6.42	5.49 ✓	5.11	3.55 ✓	5.47 ✓	5.99 ✓	7.66 ✓	8.32
GSD-12	10.40	8.33 ✓	8.20	6.44 ✓	7.64 ✓	8.05	6.65	5.32 ✓	9.87	5.99 ✓
GSS-6	8.12	5.10 ✓	6.09	4.17 ✓	6.62	4.59 ✓	8.72	7.73 ✓	7.99	5.12 ✓
GSD-7a	9.34	7.50 ✓	7.05 ✓	7.27 ✓	9.26	8.17 ✓	4.31 ✓	5.87	8.87	5.50 ✓

2.5 曝光时间的选择

固体原子发射光谱法中,曝光时间是影响分析检出限、精密度和准确度的一个十分重要的因素。

在电极孔穴中,被测元素的谱线强度随瞬时燃弧时间而不断变化,只能采取累积曝光和积分强度的方式进行光谱分析(Lü Guangwen et al., 1999)。

本文经三次平行摄谱,绘制了各元素随时间变化的瞬时强度变化曲线(蒸发曲线)(图 4)和累加强

度变化曲线(图 5)。结果显示,到 25s 时,Ag、Sn、

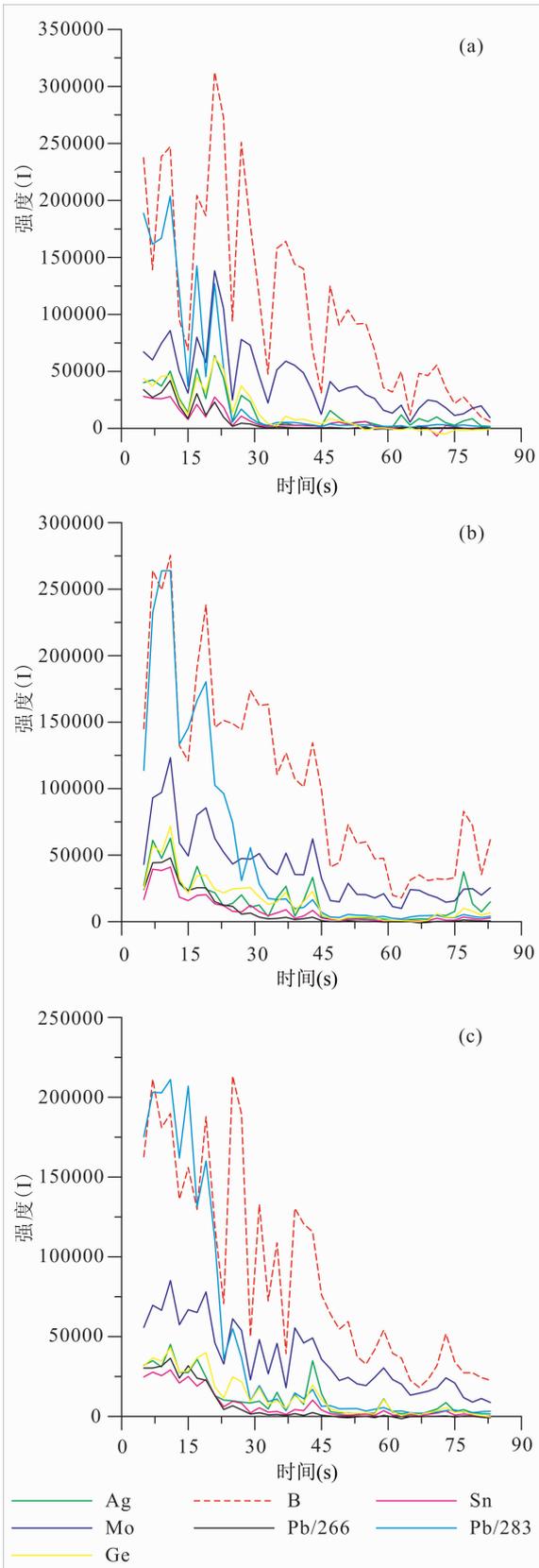


图 4 平行三次摄谱(a,b,c)蒸发曲线

Fig. 4 Evaporation curves of parallel test three times(a,b,c)

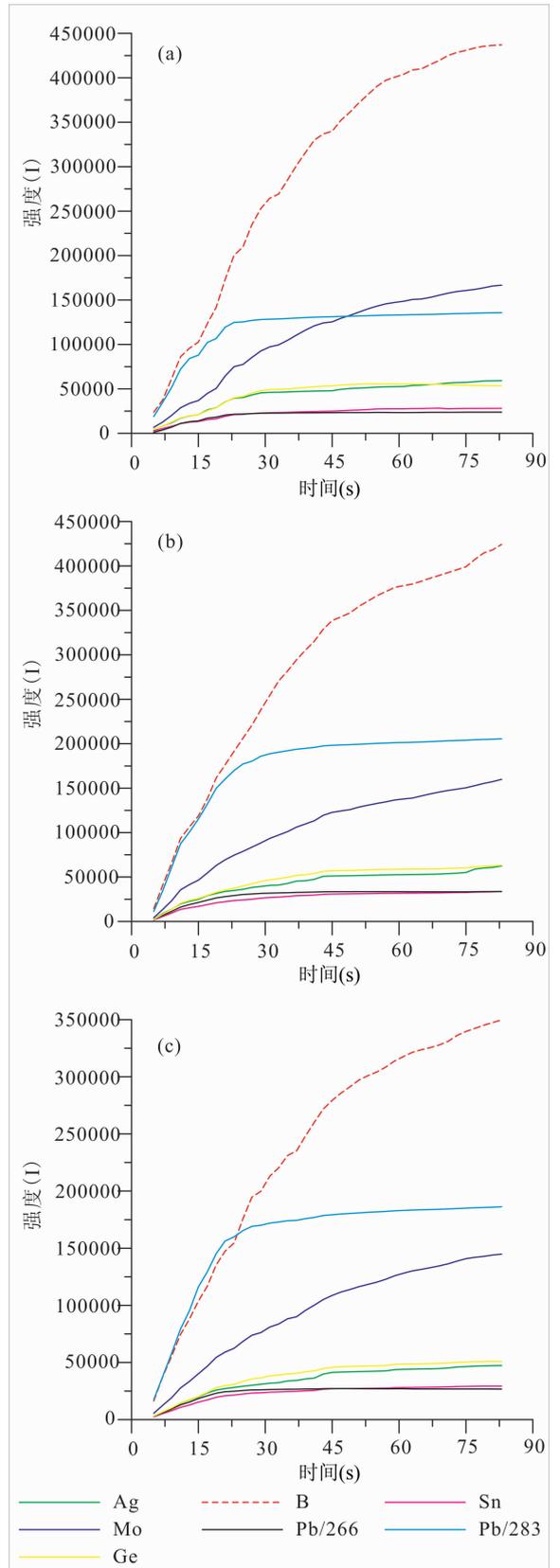


图 5 平行三次摄谱(a,b,c)累加强度变化曲线

Fig. 5 Cumulative intensity variation curve of parallel test three times (a, b, c)

Pb 已基本蒸发完全,累加强度也达到最大值;到 25s 时,B、Mo 大部分蒸发完全,随着时间的延长,累加强度继续缓慢增加,但是其蒸发过程稳定,有很好的摄谱再现性,因此曝光时间选择 25s。

2.6 背景的扣除

背景的存在对原子发射光谱定量分析结果有很大的影响,尤其对于一些基体复杂的样品,背景的不一致严重影响测定结果的准确度(Gao Hongbo et al., 2007; Yu Xiaofeng et al., 2015)。垂直电极原子发射光谱法进行定量分析时采用的是离线扣背景法,背景位置一般选择在测量谱线峰两侧或某一侧的相邻区域。本文试验了不扣除背景和扣除背景条件下的标准曲线(图 6),结果表明,扣除背景后,标准曲线变得平滑,得到了较好的测定精密度和准确度。

2.7 测量数据的处理

2.7.1 曲线拟合方式的选择

以 Ag、B、Sn 为例,分别采用强度比(分析元素与内标元素强度比)对数—浓度对数坐标(即对数坐标)和强度比(分析元素与内标元素强度比)—浓度坐标拟合标准曲线,并对比了利用这两种标准曲线计算得到的准确度结果(表 7, 8, 9),表中 \times 表示准确度结果超出一般分析质量的要求($|\Delta \text{Log} C| \geq 0.1$)。表明,采用强度比—浓度坐标以二次曲线拟合标准曲线时,对于低含量 Ag,测定值明显偏低;对于低含量 B 和 Sn,测定值明显偏高,准确度不够理

想。而采用对数坐标以二次曲线拟合标准曲线时,Ag、B 和 Sn 的准确度结果均比较理想。

采用强度比—浓度坐标以二次曲线分段拟合标准曲线,计算采用分段拟合标准曲线得到的准确度结果(表 7, 8, 9)。表明,分段拟合较整个标准系列范围拟合,分段拟合标准曲线由于减少了拟合误差,Ag、B、Sn 的准确度变好。

而采用对数坐标可在整个标准系列范围拟合标准曲线(表 7, 8, 9),计算简便,坐标取对数后,标准曲线实际范围变窄,同样由于减少了拟合误差,使分析准确度明显提高。

2.7.2 两次平行分析的验证

固体原子发射光谱法测定地球化学样品中的微量、痕量元素时,由于燃弧时弧焰的不稳定,分析线或内标线强度会出现偏高或偏低的不稳定值,影响分析结果的精密度(Zhu Ying, 2007)。因此,本文提出同一样品平行分析两次并取平均值的计算方法,进而提高测定精密度。以 Ag、B、Sn 为例,对比了单次分析和双次分析的检出限、准确度和精密度结果(表 10, 11, 12),表中 \times 标记的检出限结果和精密度结果出现异常; \checkmark 标记的检出限结果和精密度结果相对理想。结果显示,双次分析的检出限结果明显低于单次分析(表 10);对于大部分样品,单次分析和双次分析的准确度结果相近(表 11);双次分析的精密度结果明显好于单次分析(表 12)。

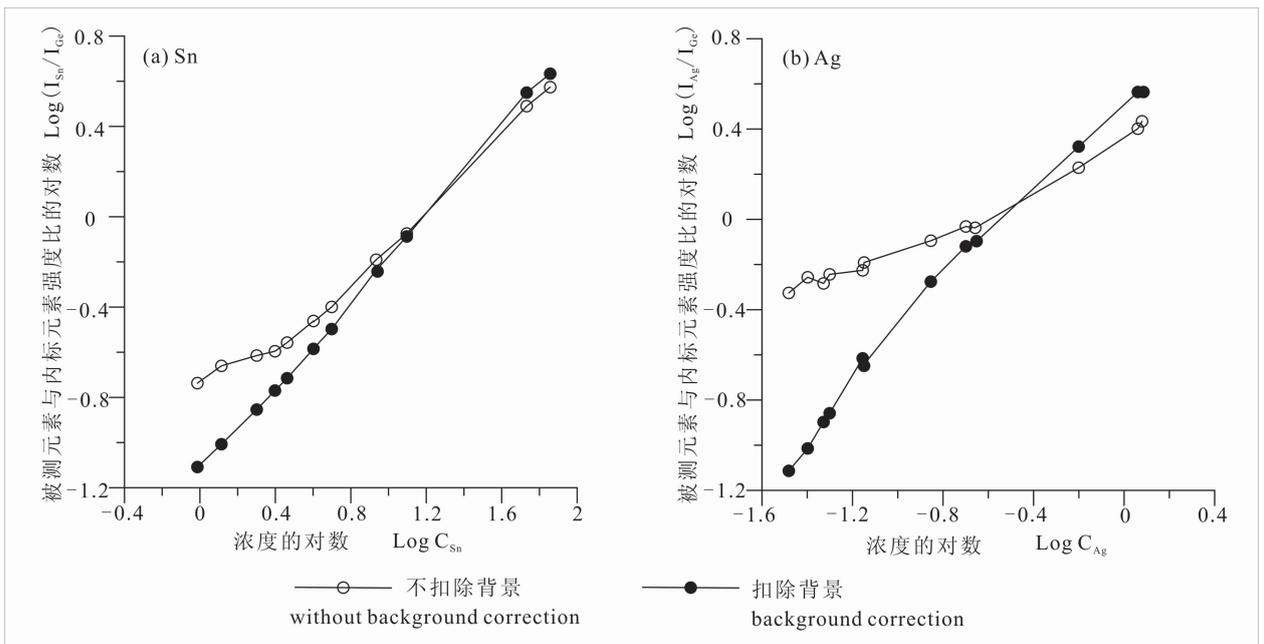


图 6 不扣除背景和扣背景条件下锡(a)和银(b)的标准曲线

Fig. 6 Standard curves of Sn (a) and Ag (b) without background correction and with background correction

表7 Ag不同曲线拟合方式准确度结果对比

Table 7 Accuracy results of Ag in different curve fitting methods

样品号	Ag标准值 (10^{-6})	对数坐标二次曲线拟合			强度比-浓度坐标二次曲线拟合			强度比-浓度坐标二次曲线分段拟合		
		Ag测定值(10^{-6})	ΔLogC		Ag测定值(10^{-6})	ΔLogC		Ag测定值(10^{-6})	ΔLogC	
GSD-13	0.027	0.037	0.14	×	0.031	0.05		0.038	0.147	×
GSR-2	0.071	0.065	-0.04		0.062	-0.06		0.064	-0.046	
GSD-2a	0.04	0.035	-0.06		0.028	-0.16	×	0.036	-0.049	
GSR-1	0.033	0.030	-0.05		0.022	-0.17	×	0.031	-0.029	
GSS-17	0.05	0.046	-0.03		0.041	-0.09		0.046	-0.032	
GSS-25	0.07	0.062	-0.05		0.059	-0.07		0.064	-0.042	
GSS-27	0.14	0.138	0.00		0.147	0.02		0.131	-0.030	
GSR-5	0.047	0.040	-0.07		0.033	-0.15	×	0.040	-0.067	
GSD-4a	0.22	0.208	-0.02		0.225	0.01		0.221	0.003	
GSD-5a	0.63	0.583	-0.03		0.608	-0.02		0.648	0.012	
GSD-12	1.15	1.103	-0.02		1.087	-0.02		1.219	0.025	
GSS-6	0.2	0.172	-0.07		0.185	-0.03		0.178	-0.050	
GSD-7a	1.2	1.202	0.00		1.175	-0.01		1.173	-0.010	

注:Ag强度比-浓度坐标二次曲线分段拟合标准曲线范围分别为: $0.033 \times 10^{-6} \sim 0.14 \times 10^{-6}$, $0.071 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ 。

表8 B不同曲线拟合方式准确度结果对比

Table 8 Accuracy results of B in different curve fitting methods

样品号	B标准值 (10^{-6})	对数坐标二次曲线拟合			强度比-浓度坐标二次曲线拟合			强度比-浓度坐标二次曲线分段拟合		
		B测定值(10^{-6})	ΔLogC		B测定值(10^{-6})	ΔLogC		B测定值(10^{-6})	ΔLogC	
GSD-13	5.3	5.2	-0.01		8.3	0.19	×	5.45	0.012	
GSR-2	4.7	5.3	0.05		8.3	0.25	×	5.55	0.072	
GSD-2a	9.7	7.6	-0.11	×	10.0	0.01		8.11	-0.078	
GSR-1	24	20.4	-0.07		20.0	-0.08		22.66	-0.025	
GSS-17	24	20.0	-0.08		19.6	-0.09		22.33	-0.031	
GSS-25	54	52.6	-0.01		48.3	-0.05		48.44	-0.047	
GSS-27	64	62.4	-0.01		57.8	-0.04		57.51	-0.046	
GSR-5	154	138.9	-0.04		144.8	-0.03		144.32	-0.028	
GSD-4a	91	94.6	0.02		91.9	0.00		90.84	-0.001	
GSD-5a	96	106.0	0.04		104.8	0.04		103.71	0.034	
GSD-12	24	24.0	0.00		22.9	-0.02		25.19	0.021	
GSS-6	57	63.0	0.04		58.5	0.01		58.11	0.008	
GSD-7a	195	182.9	-0.03		203.4	0.02		204.89	0.021	

注:B强度比-浓度坐标二次曲线分段拟合标准曲线范围分别为: $4.7 \times 10^{-6} \sim 24 \times 10^{-6}$, $24 \times 10^{-6} \sim 195 \times 10^{-6}$ 。

表9 Sn不同曲线拟合方式准确度结果对比

Table 9 Accuracy results of Sn in different curve fitting methods

样品号	Sn标准值 (10^{-6})	对数坐标二次曲线拟合			强度比-浓度坐标二次曲线拟合			强度比-浓度坐标二次曲线分段拟合		
		Sn测定值(10^{-6})	ΔLogC		Sn测定值(10^{-6})	ΔLogC		Sn测定值(10^{-6})	ΔLogC	
GSD-13	0.97	1.05	0.03		1.51	0.19	×	1.02	0.021	
GSR-2	0.79	0.83	0.02		1.41	0.25	×	0.86	0.034	
GSD-2a	8.6	8.95	0.02		7.59	-0.05		8.48	-0.006	
GSR-1	12.5	12.47	0.00		10.34	-0.08		11.48	-0.037	
GSS-17	1.3	1.20	-0.04		1.72	0.12	×	1.27	-0.012	
GSS-25	2.9	2.51	-0.06		2.75	-0.02		2.62	-0.044	
GSS-27	4	3.50	-0.06		3.50	-0.06		3.58	-0.048	
GSR-5	2	1.95	-0.01		2.32	0.06		2.06	0.012	
GSD-4a	4	3.78	-0.02		3.71	-0.03		3.84	-0.017	
GSD-5a	5	4.71	-0.03		4.40	-0.06		4.71	-0.026	
GSD-12	54	44.84	-0.08		41.75	-0.11	×	39.09	-0.140	×
GSS-6	72	60.89	-0.07		62.20	-0.06		61.82	-0.066	
GSD-7a	2.5	2.09	-0.08		2.43	-0.01		2.20	-0.055	

注:Sn强度比-浓度坐标二次曲线分段拟合标准曲线范围分别为: $0.79 \times 10^{-6} \sim 12.5 \times 10^{-6}$, $8.7 \times 10^{-6} \sim 72 \times 10^{-6}$ 。

表 10 单次分析和双次分析的检出限结果对比

Table 10 Comparison of detection limits for single and double analysis

检出限 (10^{-6})	Ag		B		Sn						
	单次	双次	单次	双次	单次	双次					
	0.061	×	0.011	√	0.53	√	0.54	√	0.24		0.19

表 11 单次分析和双次分析的准确度结果对比

Table 11 Comparison of accuracy results for single and double analysis

准确度 (ΔLogC)	Ag		B		Sn	
	单次	双次	单次	双次	单次	双次
GSD-13	0.135	0.140	-0.005	-0.006	0.035	0.034
GSR-2	-0.036	-0.041	0.054	0.053	0.058	0.066
GSD-2a	-0.056	-0.058	-0.109	-0.105	0.002	0.005
GSR-1	-0.055	-0.047	-0.093	-0.070	-0.006	-0.016
GSS-17	-0.027	-0.033	-0.101	-0.080	-0.005	0.006
GSS-25	-0.058	-0.053	-0.015	-0.012	-0.061	-0.047
GSS-27	0.001	-0.005	-0.029	-0.011	-0.063	-0.052
GSR-5	-0.067	-0.072	-0.052	-0.045	-0.003	0.012
GSD-4a	-0.022	-0.024	0.018	0.017	-0.018	-0.020
GSD-5a	0.007	-0.036	0.041	0.043	-0.035	-0.027
GSD-12	0.055	-0.019	-0.017	0.000	-0.038	-0.086
GSS-6	-0.072	-0.067	0.043	0.044	-0.009	-0.070
GSD-7a	-0.025	0.001	-0.029	-0.028	-0.055	-0.056

表 12 单次分析和双次分析的精密度的结果对比

Table 12 Comparison of precision results for single and double analysis

精密度的 (%)	Ag		B		Sn						
	单次	双次	单次	双次	单次	双次					
GSD-13	8.48	5.32	√	8.69	5.41	√	8.07	√	7.82	√	
GSR-2	6.66	4.92	√	7.58	4.42	√	7.92	√	6.34	√	
GSD-2a	6.46	√	6.00	√	7.12	5.66	√	5.54	√	6.45	√
GSR-1	8.58	4.01	√	6.43	3.99	√	4.86	√	4.59	√	
GSS-17	5.60	√	5.75	√	5.96	5.56	√	8.47	√	5.05	√
GSS-25	7.44	5.73	√	6.35	3.77	√	4.39	√	3.83	√	
GSS-27	8.50	6.35	√	9.50	6.37	√	4.25	√	4.77	√	
GSR-5	8.62	4.10	√	7.88	√	7.86	√	2.52	√	2.94	√
GSD-4a	6.50	4.16	√	8.00	6.14	√	8.24	√	6.15	√	
GSD-5a	32.77	×	6.12	√	6.00	5.49	√	3.94	√	3.55	√
GSD-12	74.08	×	8.33	√	8.47	6.44	√	12.71	√	8.05	√
GSS-6	7.53	5.10	√	7.72	4.17	√	9.59	√	4.59	√	
GSD-7a	7.92	7.50	√	9.28	7.27	√	13.65	√	8.17	√	

2.8 分析技术指标测试

2.8.1 检出限

选取接近空白的合成硅酸盐光谱分析标准物质基物为空白样品,称取 12 份,与缓冲剂 1:1 混匀后分析测定,以 12 次分析结果的 3 倍标准偏差为各元素的检出限(表 13)。

表 13 方法检出限

Table 13 Detection limits of the method

元素	12 次分析结果(10^{-6})						检出限(3S) (10^{-6})
	0.017	0.019	0.023	0.023	0.021	0.022	
Ag	0.020	0.025	0.016	0.026	0.023	0.029	0.011
B	2.22	1.89	1.72	1.89	1.83	1.75	0.54
Sn	0.37	0.41	0.38	0.44	0.37	0.40	0.19
Mo	0.046	0.037	0.071	0.068	0.051	0.060	0.034
Pb	5.23	4.75	5.04	5.13	5.25	5.05	0.66
	4.90	4.58	4.60	4.94	4.97	4.91	

2.8.2 准确度和精密度

选取 13 个不同成分不同含量的岩石、水系沉积物、土壤国家一级地球化学标准物质进行准确度和精密度实验,每个样品平行分析 12 次,计算 12 次分析结果的准确度($RE/\%$ 和 ΔLogC)和精密度($RSD/\%$)(表 14)。结果表明,本方法测定值与标准物质认定值相吻合,各元素的精密度小于 10%。

3 讨论

不同的电极形状显著影响电极的温度分布、电弧燃烧的稳定性及待测元素与基体元素的分馏效果。基于能达到灵敏度高、精密度好、背景低、且电极孔壁与试样的烧耗速度一致等目的,本文选择的上电极为平头柱状电极,下电极为带细颈杯状电极(Zhang Wenhua et al., 1995; Guo Jinchuan et al., 2005; Zhang Xuemei et al., 2006; Cao Chengdong et al., 2010)。该电极有效降低了热的损失,有利于样品的蒸发。

采用垂直电极原子发射光谱法进行定量分析时,在试样中加入一定量的缓冲剂,可以起到控制电弧温度、稳定弧烧、阻止试样飞溅及控制元素蒸发行为的作用(Bangia et al., 1988; Wu Shaohua et al., 1991; Zhu Min, 1993; Wang Guangming et al., 1994; Zheng Ruihua, 2007; Ding Chunxia et al., 2012)。本文采用的缓冲剂能使 B、Mo 转化为易挥发的氟化物提前蒸发,同时使各元素蒸发行为一致,从而得到了好的分析准确度、精密度和检出限。

由于天然地球化学标准物质系列基体与样品基体基本一致(Yao Jianzhen et al. 1995; Zhang Qin et al., 2005, 2008),本文绝大多数样品的测定以天然地球化学标准物质系列作标准曲线时,结果更靠近标准值。因此,以天然地球化学标准物质为标准系列,能很好的改善固体原子发射光谱法分析地球化学样品

表 14 方法精密度和准确度

Table 14 Analytical precision and accuracy results of the method

元素	项目	GSD-13	GSR-2	GSD-2a	GSR-1	GSS-17	GSS-25	GSS-27	GSR-5	GSD-4a	GSD-5a	GSD-12	GSS-6	GSD-7a
Ag	标准值(10^{-6})	0.027	0.071	0.04	0.033	0.05	0.07	0.14	0.047	0.22	0.63	1.15	0.2	1.2
	平均值(10^{-6})	0.037	0.065	0.035	0.030	0.046	0.062	0.138	0.040	0.208	0.580	1.100	0.172	1.202
	RSD(%)	5.32	4.92	6.00	4.01	5.75	5.73	6.35	4.10	4.16	6.12	8.33	5.10	7.50
	RE(%)	38.17	-8.92	-12.56	-10.19	-7.24	-11.43	-1.11	-15.24	-5.48	-7.94	-4.35	-14.22	0.17
	Δ LogC	0.140	-0.041	-0.058	-0.047	-0.033	-0.053	-0.005	-0.072	-0.024	-0.036	-0.019	-0.067	0.001
B	标准值(10^{-6})	5.3	4.7	9.7	24	24	54	64	154	91	96	24	57	195
	平均值(10^{-6})	5.2	5.3	7.6	20.4	20.0	52.6	62.4	138.9	94.6	106.0	24.0	63.0	182.9
	RSD(%)	5.41	4.42	5.66	3.99	5.56	3.77	6.37	7.86	6.14	5.49	6.44	4.17	7.27
	RE(%)	-1.43	12.97	-21.55	-14.87	-16.85	-2.63	-2.57	-9.82	3.94	10.37	-0.03	10.55	-6.22
	Δ LogC	-0.006	0.053	-0.105	-0.070	-0.080	-0.012	-0.011	-0.045	0.017	0.043	0.000	0.044	-0.028
Sn	标准值(10^{-6})	0.97	0.79	8.6	12.5	1.3	2.9	4	2	4	5	54	72	2.5
	平均值(10^{-6})	1.05	0.92	8.70	12.04	1.32	2.61	3.55	2.06	3.82	4.69	44.31	61.33	2.20
	RSD(%)	7.82	6.34	6.45	4.59	5.05	3.83	4.77	2.94	6.15	3.55	8.05	4.59	8.17
	RE(%)	8.25	16.46	1.14	-3.65	1.37	-10.16	-11.21	2.90	-4.58	-6.11	-17.95	-14.82	-12.04
	Δ LogC	0.034	0.066	0.005	-0.016	0.006	-0.047	-0.052	0.012	-0.020	-0.027	-0.086	-0.070	-0.056
Mo	标准值(10^{-6})	0.44	0.54	1.1	3.5	0.51	0.72	0.84	0.35	1.6	1.64	8.4	18	0.82
	平均值(10^{-6})	0.37	0.64	1.06	3.36	0.50	0.72	0.85	0.35	1.51	1.67	8.62	20.29	0.83
	RSD(%)	5.00	3.98	7.04	6.65	4.10	3.03	5.75	10.94	5.88	5.99	5.32	7.73	5.87
	RE(%)	-15.24	18.83	-4.07	-4.10	-2.55	-0.08	1.69	-1.43	-5.42	1.77	2.57	12.73	1.03
	Δ LogC	-0.072	0.075	-0.018	-0.018	-0.011	0.000	0.007	-0.006	-0.024	0.008	0.011	0.052	0.004
Pb	标准值(10^{-6})	11.3	13.5	35	31	17.4	22	41	8.7	68	102	285	314	555
	平均值(10^{-6})	14.2	12.6	33.0	31.0	16.9	18.7	34.8	9.0	70.2	103.1	300.9	336.5	502.3
	RSD(%)	4.51	5.30	5.28	3.79	3.87	5.33	6.18	2.01	11.11	8.32	5.99	5.12	5.50
	RE(%)	25.23	-6.87	-5.79	0.16	-3.00	-14.96	-15.16	3.49	3.28	1.07	5.57	7.18	-9.49
	Δ LogC	0.098	-0.031	-0.026	0.001	-0.013	-0.070	-0.071	0.015	0.014	0.005	0.024	0.030	-0.043

的准确度。

内标元素性质应与分析元素性质尽量接近,因此,本文选择了蒸发行为与被测元素蒸发行为一致的Ge作为内标元素。选择分析线波长应综合参考谱线灵敏度、干扰等信息(Ye Jiayu et al., 2004),通常选择无干扰的灵敏线作分析线用于一般含量的测定,同时还可以选择灵敏度相对较低的分析线用于高含量的测定(Liu Jiangbin et al., 2013)。因此,本文选择了表5中列出的分析线对。通过比较不采用内标法和采用内标法的标准曲线和精密度结果,认为内标法的采用很有必要(Li Luanning et al., 2004; Lu Junhong et al., 2009),能很好的改善分析精密度(Liu Wei, 2010)(表6)。

通常,曝光时间的选择以被测元素蒸发完全为原则(Lü Guangwen et al., 1999)。本实验的结果认为,如果同一样品的多次摄谱中蒸发行为基本保持不变,即具有很好的摄谱再现性时,为了减少干扰元素和背景的影响,曝光时间可早于被测元素蒸发完全时间,从而有效降低了被测元素的检出限,并缩短曝光时间,提高了分析效率。据此,本文选择的最佳摄谱时间为25s。

分析线和内标线分别扣除背景能有效消除基体

对测定结果的影响,从而得到较好的测定精密度,尤其对于低含量样品的测定,准确度明显改善。因此,本文选择离线扣背景法扣除背景。

采用强度比-浓度坐标以二次曲线拟合标准曲线,需分段拟合,才能取得较好的准确度结果。而采用对数坐标可在整个标准系列范围拟合标准曲线,无需分段即可得到好的准确度结果,计算简便。因此,本文选择计算简便的标准曲线拟合方式,即对数坐标二次曲线拟合。同时,采取同一样品平行分析两次并取平均值的计算方法既可提高测定精密度,也可降低检出限,消除测定结果的偶然误差。

通过电极、缓冲剂、标准系列的制备与优选;内标元素及分析线对、曝光时间的优选;以及采用内标法和不采用内标法、扣除背景和不扣除背景、曲线的不同拟合方式、单次分析和双次平行分析等一系列实验研究与结果对比,提出了一种新的原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的分析方法,并经岩石、水系沉积物、土壤国家一级标准物质验证,表明本方法用于测定地球化学样品,检出限低,分析结果准确可靠,精密度好。

该方法可以用于地球化学样品的元素含量测试。水系沉积物、土壤、岩石国家一级地球化学标准

物质验证结果表明,本方法检出限低,满足一般常见含量样品的测定;分析结果准确可靠,各元素 12 次分析结果的平均值与标准值之间的对数差(ΔLogC)小于 0.1;精密度好,各元素 12 次分析结果的精密度小于 10%。由此,检出限、准确度、精密度等各项分析技术指标能满足《土壤地球化学测量规范》(DZ/T0145.2-1994)、《地球化学普查规范》(1:50 000)(DZ-0011-2015)、《区域地球化学勘查规范》(1:200000)(DZ/T0167-2006)、《多目标区域地球化学调查规范》(1:250000)(DD2005-01)等现行的地球化学调查规范的样品分析及其质量要求。而且,由于省去了传统方法中洗相和译谱环节,大大提高了分析效率,因此本方法适用于大批量样品的分析测定。

4 结论

通过研究,本文提出了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、铅的分析方法。该方法选取天然地球化学标准物质作为标准系列,Ge 为内标,选择了合适的分析线对,最佳曝光时间为 25s,同时扣除分析线和内标线背景,利用对数坐标以二次曲线拟合标准曲线,并采取两次平行分析取平均值的计算方法。由于省去了传统方法中洗相和译谱环节,不仅减少了材料及人工成本,而且实现了直读,大大提高了分析效率。用岩石、水系沉积物、土壤国家一级标准物质进行验证,本方法分析结果准确可靠,精密度好,是一种新的测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的分析方法。适用于大批量样品的分析测定,可推广应用。

References

- Amberger M A, Barth P, Förster O. 2011. Direct multielement determination of trace elements in Boron Carbide powders by direct current arc Atomic Emission Spectrometry using a CCD spectrometer. *Microchim Acta*, 172: 261~267.
- Bangia T R, Dhawale B A, Adya V C. 1988. ICP-AES and DC arc-AES determination of Sc, Y and lanthanides in nuclear grade graphite. *Fresenius Zanal Chem*, 332:802~804.
- Cao Chengdong, Wei Yi, Liu Jiangbin. 2010. Simultaneous determination of trace Silver, Beryllium, Boron, Tin, Bismuth And Molybdenum in geochemical samples by Emission Spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 29(4): 458~460 (in Chinese with English abstract).
- Chen Hongze. 2005. The analysis of 18 impurity elements in pure Gold with DC arc Emission Spectrometry. *Precious Metals*, 26(4): 35~38 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zhenhui, Wang Denghong, Sheng Jifu, Ying Lijuan, Liang Ting, Wang Chenghui, Liu Lijun, Wang Yongmu. 2015. The metallogenic regularity of Tin in China. *Acta Geologica Sinica*, 89(6):1026~1037 (in Chinese with English abstract).
- Ding Chunxia, Wang Lin, Sun Huiying, Liu Yanxia, Wang Xiaoli. 2012. Determination of Silver, Tin and Boron in ecological geochemistry samples by Emission Spectrometry. *Gold*, 2012, 33(10): 55~58 (in Chinese with English abstract).
- Fan Yu, Zhou Taofa, Zhang Dayu, Yuan Feng, Fan Yu, Ren Zhi, Noel W. 2014. Spatial and temporal distribution and metallogical background of the Chinese Molybdenum deposits. *Acta Geologica Sinica*, 88(4): 784~803 (in Chinese with English abstract).
- Flórián k, Haßler J, Förster O. 2001. A long-term validation of the modernised DC-ARC-OES solid-sample method. *Fresenius J Anal Chem*, 371: 1047~1051.
- Gao Hongbo, Li Rui, Lu Ni, Gu Xinxue. 2007. Inductively coupled plasma-Atomic Emission Spectrometric determination of major and micro elements in Niobium alloys. *Metallurgical Analysis*, 27(4):42~45 (in Chinese with English abstract).
- Guo Jinchuan, Deng Yuequan. 2005. The simultaneous determination of Ag and Mo in geological sample by AES. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 20(1): 75~77 (in Chinese with English abstract).
- Hao Zhihong, Yao Jianzhen, Tang Ruiling, Zhang Xuemei, Li Wenge, Zhang Qin. 2015. Study on the method for the determination of trace Boron, Molybdenum, Silver, Tin, Lead in geochemical samples by direct current arc of full spectrum direct reading Atomic Emission Spectroscopy (DC-Arc-AES). *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 35(2): 527~533 (in Chinese with English abstract).
- Huang Benli. 1978. New developments in Emission Spectroscopy instruments. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 7(2): 133~142 (in Chinese without English abstract).
- Jin Zexiang, Tang Zhiyong. 1991. Progress of sampling techniques in Atomic Spectrometric analysis. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 10(6): 46~51 (in Chinese with English abstract).
- Li Bing, Zhou Jianxiong, Zhan Chunxiu. 2011. Modern instrumental analysis of inorganic multi-elements. *Acta Geologica Sinica*, 85(11): 1878~1916 (in Chinese with English abstract).
- Li Luanning, Zhao Shujie, Wang Ye. 2004. Determination of trace B, Be, Sn and Ag in geological samples by AES with carrier distillation. *Rock and Mineral Analysis*, 23(1): 30~36 (in Chinese with English abstract).
- Li Qiang, Li Zhongyi, Jin Zhenjing, Luo Kun, Tang Zhiqin, Huang Jingyun, Lu Wenti. 2014. Relationships between soil and environment in pollution of agricultural soils from a tailing spill at a Pb-Zn mine based on canonical correspondence analysis. *Geological Review*, 60(2):443~448 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jiangbin, Wu Yongzhi. 2013. Rapid determination of Tin in ore

- by Atomic Emission Spectrometry. *Metallurgical Analysis*, 33 (3):65~68 (in Chinese with English abstract).
- Liu Wei. 2010. Direct determination of Yttrium group rare earth elements in monazite ore by Atomic Emission Spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 29(6):687~690 (in Chinese with English abstract).
- Lu Junhong, Cao Chunlei. 2009. Determination of Gold in geochemical exploration samples by Emission Spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 28(5):499~500 (in Chinese with English abstract).
- Lü Guangwen, Zhen jingyi. 1999. Chemical spectrum method for determination of trace Gold. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 8 (5): 298 ~ 301 (in Chinese with English abstract).
- Ralf M, Jürgen H, Heike T. 2005. Multielement trace determination in SiC powders: Assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV ICP OES and DC arc OES. *Anal Bioanal Chem*, 383: 1060 ~1074.
- Shen Ruiping. 1983. Simultaneous determination of thirty-seven elements in regional geochemical prospecting samples by Spectrometry with a covered electrode. *Geological Review*, 29 (1):87 ~ 97 (in Chinese with English abstract).
- Sun Hongying. 2012. Determination of Mn in high manganese steel by direct reading Spectrometry and its evaluation of uncertainty. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 29 (2): 992~995 (in Chinese with English abstract).
- Tibor K, Jürgen H, Otto F. 2007. Determination of trace metals in industrial Boron Carbide by solid sampling optical Emission Spectrometry, optimization of DC arc excitation (current, atmosphere and chemical modifier). *Microchim Acta*, 156: 231~243.
- Wang Guangming, Liao Qinlong, Lu Ronghua. 1994. Determination of Trace elements in coal ash by arcSpectrographic analysis with halide buffer. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 11(3):38~43 (in Chinese with English abstract).
- Wang Hui, Ma Xiaomin, Zhen Wei, Wang Kuan. 2014. Determination of 10 trace impurity elements in Titanium and Titanium alloys with DC arc Atomic Emission Spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 33(4): 506 ~ 511 (in Chinese with English abstract).
- Wang Heting, Guan Shutian. 1986. Direct readingSpectrometric analysis of geochemical samples with excitation in atmosphere. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 5(8): 26 ~ 30 (in Chinese with English abstract).
- Wang Junxue. 2008. Photoelectric direct reading Spectrometric analysis of high-Aluminum-rare earth-Zinc alloys. *Rock and Mineral Analysis*, 27(2): 153~154 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xueqiu, Xie Xuejing, Zhang Benren, Zhang Qin, Chi Qinghua, Hou Qingye, Xu Shanfa, Nie Lanshi, Zhang Bimin. 2010. China geochemical probe making "geochemical earth". *Acta Geologica Sinica*, 84 (6): 854 ~ 859 (in Chinese with English abstract).
- Wu Shaohua, Zhang Wei. 1991. Spectrographic determination of trace elements in Zinc Tungstate single crystal. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 10 (6): 65 (in Chinese without English abstract).
- Xu Deying, He Xiaoqing, Yao Yongcheng. 2004. Analysis of the main elements in HIS-S Aluminum alloy by photoelectric direct reading spectrometer. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 21 (2): 273 ~ 276 (in Chinese with English abstract).
- Yao Jianzhen, Zhang Xuemei. 1997. Determination of 8 trace elements in vegetation by Emission Spectrometry. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 16:179~180 (in Chinese with English abstract).
- Yao Jianzhen, Hao Zhihong, Tang Ruiling, Li Xiaojing, Li Wenge, Zhang Qin. 2013. Determination of high content of Tin in geochemical samples by soil Emission Spectrometry. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 33(11): 3124~3127 (in Chinese with English abstract).
- Ye Jiayu, Jiang Baolin. 2004. Quality control in geochemical samples analysis. Beijing: Geological Publishing House, 226 (in Chinese without English abstract).
- Yu Xiaofeng, Li Rui, Shou Miaojun, Zhen Cunjiang, Hu Yongping. 2015. Development and application of full spectrum direct reading arc Emission Spectrometer E5000 and its application in geochemical sample analysis. *Rock and Mineral Analysis*, 34 (1):40~47 (in Chinese with English abstract).
- Yu Yu, He Zhenyun, Mao Zhencai, Wei Yi, Yuan Xiuru, Liu Jiangbin. 2013. Determination of Tin by spectral lines with different sensitivity of alternating current arc Emission Spectroscopy. *Rock and Mineral Analysis*, 32(1): 44~47 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Daquan, Jiang Biao, Wang Denghong, Wang Chenghui, Chen Yuchuan, Bai He. 2015. A summary of resources characteristic and metal regularity of Silver deposits in China. *Acta Geologica Sinica*, 89(6):1008~1023 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qin, Fan Shouzhong, Pan Yanshan, Li Guohui. 2005. X-Ray Fluorescence Spectrometric determination of major, minor and trace elements in geochemical samples. *Ptca (Part B; Chen. Anal.)*, 41(8):547~552 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qin, Li Guohui, Fan Shouzhong, Pan Yanshan. 2008. Study on determination of 42 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 27 (11): 51 ~ 57 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenhua, Zhang Fang. 1995. Spectrographic determination of 8 trace elements in carbonatite rocks. *Rock and Mineral Analysis*, 14 (1): 37~39 (in Chinese with English abstract).

- Zhang Wenhua, Wang Yandong, Wu Dongmei, Chang Wei, Fu Guoyu. 2011. Developments and application of AC and DC arc direct reading spectrometer. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 96~104 (in Chinese without English abstract).
- Zhang Xuemei, Zhang Qin. 2006. Determination of Silver, Boron, Tin, Molybdenum and Lead in geochemical exploration samples by Emission Spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 25 (4): 323 ~ 326 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yuanyi, Fu Jiajun, Li Yun. 2015. Super large Lithium and Boron deposit in Jadar Basin, Serbia. *Geological Review*, 61 (1): 34~44 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhiyuan. 2012. Determination of trace elements Ag, Sn, B in geological samples with Prodigy DC arc method. *Rock and Mineral Analysis*, 31(5): 922~923 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Ruihua. 2007. Determination of Silver in multi-purposes eco-geochemistry soil samples by level electrode Emission Spectrometry. *Fujian Analysis & Testing*, 16(3): 38~41 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Min. 1993. Determination of 14 elements in human hair samples by vertical electrode Atomic Emission Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical chemistry*, 21 (2): 246 (in Chinese without English abstract).
- Zhu Ying. 2007. Measuring Ag, B, Sn in the geochemical sample based on modified electrode Emission Spectra method. *Resources Environment & Engineering*, 21(4): 489~491 (in Chinese with English abstract).
- ### 参 考 文 献
- 曹成东, 魏轶, 刘江斌. 2010. 发射光谱法同时测定地球化学样品中微量银铍硼锡钼钨. *岩矿测试*, 29(4): 458~460.
- 陈洪泽. 2005. DC ARC 发射光谱法测定纯金中 18 个杂质元素. *贵金属*, 26(4): 35~38.
- 陈郑辉, 王登红, 盛继福, 应立娟, 梁婷, 王成辉, 刘丽君, 王永幕. 2015. 中国锡矿成矿规律概要. *地质学报*, 89(6): 1026~1037.
- 丁春霞, 王琳, 孙慧莹, 刘艳霞, 王筱丽. 2012. 发射光谱法测定生态地球化学调查样品中的银锡硼. *黄金*, 2012, 33(10): 55~58.
- 范羽, 周涛发, 张达玉, 袁峰, 范裕, 任志, Noel W. 2014. 中国钼矿床的时空分布及成矿背景分析. *地质学报*, 88(4): 784~803.
- 高红波, 李波, 禄妮, 谷学新. 2007. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨合金中常量及微量元素. *冶金分析*, 27(4): 42~45.
- 郭晋川, 邓跃全. 2005. 发射光谱法同时测定地质样品中微量 Ag 和 Mo. *西南科技大学学报*, 20(1): 75~77.
- 郝志红, 姚建贞, 唐瑞玲, 张雪梅, 李文阁, 张勤. 2015. 直流电弧全谱直读原子发射光谱法(DC-Arc-AES)测定地球化学样品中痕量硼、钼、银、锡、铅的方法研究. *光谱学与光谱分析*, 35(2): 527~533.
- 黄本立. 1978. 发射光谱分析仪器的一些新发展. *分析化学*, 7(2): 133~142.
- 金泽祥, 汤志勇. 1991. 原子光谱分析中气体挥发进样和固体进样技术进展. *分析试验室*, 10(6): 46~51.
- 李冰, 周剑雄, 詹秀春. 2011. 无机多元素现代仪器分析技术. *地质学报*, 85(11): 1878 ~ 1916.
- 李深宁, 赵淑杰, 王焯. 2004. 发射光谱载体蒸馏法测定地质样品中微量硼铍锡银. *岩矿测试*, 23(1): 30~36.
- 李强, 李忠义, 靳振江, 罗望, 唐志琴, 黄静云, 陆文体. 2014. 基于典范对应分析的铅锌矿尾砂坝坍塌污染土壤特征研究. *地质评论*, 60(2): 443~448.
- 刘江斌, 武永芝. 2013. 原子发射光谱法快速测定矿石中锡. *冶金分析*, 33(3): 65~68.
- 刘薇. 2010. 原子发射光谱法直接测定独居石矿物中钽组稀土元素. *岩矿测试*, 29(6): 687~690.
- 卢军红, 曹春雷. 2009. 发射光谱法测定化探样品中金. *岩矿测试*, 28(5): 499~500.
- 吕文广, 郑景宜. 1999. 化学光谱法测定痕量金. *有色金属矿产与勘查*, 8(5): 298~301.
- 沈瑞平. 1983. 区域化探样品中种元素的加罩电极光谱同时测定. *地质论评*, 29(1): 87~97.
- 孙红英. 2012. 直读光谱法测定高锰钢中的锰及不确定度评估. *光谱实验室*, 29(2): 992~995.
- 王光明, 廖勤龙, 路荣华. 1994. 卤化物缓冲剂电弧发射光谱法测定煤灰份中的微量和痕量元素. *光谱实验室*, 11(3): 38~43.
- 王鹤亭, 关书田. 1986. 氩气-氧气氛直读光谱法测定地质化探样中 10 个元素. *分析试验室*, 5(8): 26~30.
- 王辉, 马晓敏, 郑伟, 王宽. 2014. 直流电弧原子发射光谱法测定钛和钛合金中微量杂质元素. *岩矿测试*, 33(4): 506~511.
- 王军学. 2008. 高铝稀土锌合金的光电直读光谱分析. *岩矿测试*, 27(2): 153~154.
- 王学求, 谢学锦, 张本仁, 张勤, 迟清华, 侯青叶, 徐善法, 聂兰仕, 张必敏. 2010. 地壳全元素探测——构建“化学地球”. *地质学报*, 84(6): 854~859.
- 武少华, 张巍. 1991. 发射光谱法测定钨酸锌单晶中的微量元素. *分析试验室*, 10(6): 65.
- 许德英, 何小青, 姚永成. 2004. 光电直读光谱仪分析 HSI-S 铝合金中主量元素. *光谱实验室*, 21(2): 273~276.
- 姚建贞, 张雪梅. 1997. 发射光谱法测定植物样品中的 8 个痕量元素. *分析试验室*, 16: 179~180.
- 姚建贞, 郝志红, 唐瑞玲, 李晓静, 李文阁, 张勤. 2013. 固体发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡. *光谱学与光谱分析*, 33(11): 3124~3127.
- 叶家瑜, 江宝林. 2004. 区域地球化学勘查样品分析方法. 北京: 地质出版社, 226.
- 俞晓峰, 李锐, 寿森钧, 郑存江, 胡勇平. 2015. E5000 型全谱直读型电弧发射光谱仪研制及其在地球化学样品分析中应用. *岩矿测试*, 34(1): 40~47.
- 余宇, 和振云, 毛振才, 魏轶, 袁秀茹, 刘江斌. 2013. 交流电弧发射光谱的不同灵敏度谱线测定锡. *岩矿测试*, 32(1): 44~47.
- 张大权, 江彪, 王登红, 王成辉, 陈毓川, 白鹤. 2015. 中国银矿的资源特征及成矿规律概要. *地质学报*, 89(6): 1008~1023.
- 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 李国会. 2005. X 射线荧光光谱法测定化探

- 样品中主、次和痕量组分. 理化检验—化学分册, 41(8):547~552.
- 张勤, 李国会, 樊守忠, 潘宴山. 2008. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等 42 种主次和痕量元素. 分析试验室, 27(11):51~57.
- 张文华, 张芳. 1995. 发射光谱法测定碳酸盐岩石样品中 8 个痕量元素. 岩矿测试, 14(1):37~40.
- 张文华, 王彦东, 吴冬梅, 常伟, 付国余. 2011. 交直流电弧直读光谱仪的研制及其应用. 光谱仪器与分析, 96~104.
- 张雪梅, 张勤. 2006. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡铅. 岩矿测试, 25(4):323~326.
- 赵元艺, 符家骏, 李运. 2015. 塞尔维亚贾达尔盆地超大型锂硼矿床. 地质论评, 61(1):34~44.
- 赵质远. 2012. Prodigy 直流电弧法直接测定地质样品中银锡硼等痕量元素. 岩矿测试, 31(5):92~923.
- 郑瑞华. 2007. 水平电极发射光谱法测定多目标生态地球化学土壤样品中的银. 福建分析测试, 16(3):38~41.
- 朱敏. 1993. 垂直电极原子发射光谱法测定人发样品中的 14 种元素. 分析化学, 21(2):246.
- 朱英. 2007. 改进电极发射光谱法测定地球化学样品中 Ag、B、Sn. 资源环境与工程, 21(4):489~491.

Study on the Method for the Determination of Silver, Boron, Tin, Molybdenum, Lead in Geochemical Samples by AC-Arc Direct Reading Atomic Emission Spectroscopy

HAO Zhihong¹⁾, YAO Jianzhen¹⁾, TANG Ruiling¹⁾, YANG Fan^{1,2)}, LI Wenge¹⁾,
BAI Jinfeng¹⁾, ZHANG Qin¹⁾

1) *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei, 065000, China;*

2) *School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing, 100083, China*

Abstract

The method for the determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples by AC-Arc direct reading atomic emission spectroscopy was studied in this paper. $K_2S_2O_7$, NaF, Al_2O_3 and carbon powder are prepared for buffers. Ge is used as internal standard element. Suitable analytical line pairs were selected, and the interception exposure time is 25s. The background of analytical lines and the internal standard line are corrected at the same time. National standards substances (GBW07103、GBW07104、GBW07107、GBW07312、GBW07302a、GBW07304a、GBW07305a、GBW07307a、GBW07406、GBW07446、GBW07454、GBW07456) were selected as standard series, and the standard curves are fitted with quadratic curve of the logarithmic coordinate. Each sample is parallelly analyzed two times, and the average value is taken as the result. The detection limits for Ag, B, Sn, Mo, Pb are 0.011×10^{-6} 0.54×10^{-6} , 0.19×10^{-6} , 0.034×10^{-6} , 0.66×10^{-6} , respectively. The precisions (RSD, $n=12$) for Ag, B, Sn, Mo, Pb are 4.01%~8.33%, 3.77%~7.86%, 2.94%~8.17%, 3.03%~10.94%, 2.01%~11.11%, respectively. The analytical accuracy was validated by national standards substances of rocks, stream sediments and soils, the results were agreement with certified values. The method, which is convenient in operation and high in working efficiency, is a new analytical method for the determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples, and can be popularized to the determination of geochemical samples in large quantities.

Key words: AC-arc direct reading atomic emission spectroscopy; geochemical samples; silver; boron; tin; molybdenum; lead