

地质样品中痕量砷、锑、铋、镉、锆铀钨的光谱测定

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 吴景铨 温子瑛 张敏*

随着地球化学研究的逐步深入对痕量As、Sb、Bi、Cd及In、Ge、Tl的测定要求为 10^{-5} — $10^{-6}\%$ 。为此即使采用“ICP”法也很难达到这样低的检出限。

本文采用比较简单的室电极，直流电弧，以碘化钾，硫磺，焦硫酸钾，炭粉作反应剂—缓冲剂，并采用饱和的 $K_2S_2O_7$ （内含少量 I_2 和KI）溶液浸泡电极，减少样品蒸气向电极外壁扩散及抑制造岩元素的大量蒸发，提高被测元素灵敏度和减少Si、Mg谱线对Sb、As谱线的干扰，同时研究了在各种条件下，电弧温度与电子密度的关系，找出最佳的分析条件。因此在一米光栅摄谱仪上可以同时测定这些元素，可测下限为：Ge、In、Tl、Bi 0.1 ppm；Sb 0.3 ppm，Cd 0.5 ppm；As 3 ppm。由于考虑到一次摄谱同时测定，选用的As 2780.2 Å与Sb 2877.9 Å线分别受到Mg 2779.8 Å与Si 2881.6 Å线产生的鬼线干扰，对测定的检出限与分析条件的选择仍受到很大的限制。

一、实验部分

1. 反应剂——缓冲剂的选择

被测元素的卤化物或硫化物的熔点和沸点都很低，容易从样品中蒸馏出来与基体分离，这样就可

以称取大量样品降低检出限。采用碘化钾或碘化铵对As、Sb谱线有增强效应^[1]，对比了下列三组反应剂—缓冲剂：

(1) KI: $K_2S_2O_7$: S: C = 20: 20: 10: 50

(2) NH_4I : $K_2S_2O_7$: S: C = 20: 20: 10: 50

(3) NH_4Cl : $K_2S_2O_7$: S: C = 20: 20: 10: 50

对谱线强度的影响，从实验表明，KI比 NH_4I ， NH_4Cl 更有利。 NH_4Cl 活性大，反应猛烈，基体元素大量蒸发出来，背景加深，KI比 NH_4I 更能抑制基体元素的蒸发，而且谱线强度也较大。 $K_2S_2O_7$ 是很好的熔剂，在室电极中成熔融状态，润湿样品，使化学反应利于进行，最后选用第一组做为分析条件。

2. 电极形状及其处理

敞口电极由于样品直接接触弧焰，温度高，反应的生成物停留时间短，对提高As、Sb、Cd谱线强度很不利，而且基本元素大量蒸发，影响分析。室电极能有效地提高As、Sb、Cd的谱线强度，这可能是室电极温度逐步增高，起化学反应比较充分，生成的卤化物，硫化物气体缓慢地从小孔中逸出，受激发的机率增加；为了减少样品蒸气向电极外壁

* 温子瑛、张敏为武汉地质学院化分系毕业生

扩散,抑制基体元素蒸发和降低检出限,将装样电极浸泡 $K_2S_2O_7$ (内含少量 I_2 与 KI ,在100毫升水中加入 I_2 0.08克, KI 0.4克, $K_2S_2O_7$ 3.0克)溶液,晾干或低温烘干后装样,小帽采用浸泡或不浸泡 $K_2S_2O_7$ 溶液进行实验,对比了电弧温度,电子密度,元素蒸发行为以及各元素向电极外壁扩散的情况(图1,2,)认为:

(1)小帽与电极都浸泡 $K_2S_2O_7$ 溶液后,电弧温度与电子密度比小帽不浸有所减少,电弧温度与电子密度变化不规则,元素蒸发时间稍长,这是因为小帽有钾盐存在,温度较低的缘故。

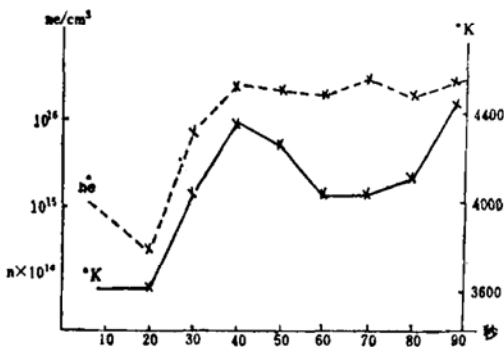


图1 小帽电极都浸后,电弧温度与电子密度的变化

(2)小帽不浸 $K_2S_2O_7$ 溶液,电弧温度与电子密度都较高,且电子密度随电弧温度增加而增大,元素蒸发较快,这有利于提高被测元素的检出限,

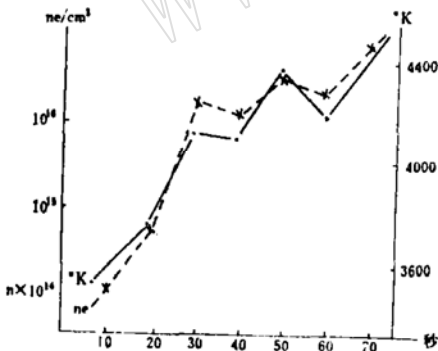


图2 小帽不浸,电极浸后电弧温度与电子密度的变化

(3)电极浸泡 $K_2S_2O_7$ 溶液后,能阻止元素向电极外壁扩散,由试验表明电极浸泡盐类后,对元素向外壁扩散有很大的阻滞,

(4)电极浸泡 $K_2S_2O_7$ 后,能抑制基体蒸发,但对提高被测元素的灵敏度不利(这是因为电极温度降低)。加入少量的 I_2 和 KI 后,谱线强度有所增强,这可能是盐类在石墨棒的空隙中阻止蒸气向外

壁扩散的同时也起了卤化反应,但 I_2 加入量不能太多,否则基体元素大量地蒸发,引起干扰。

另外试验了出气孔径与小帽高度对谱线强度除 As 外影响不大,但小帽高度对背景影响较明显。故取小帽孔径1.5毫米,高6毫米,上电极采用实心柱状电极与装入炭粉中含有1% CuO 时作了比较,后者背景浅,再现性好。

3. 谱线干扰

使用机刻光栅光谱仪时,除了依据仪器的色散率考虑谱线的互相干扰外,鬼线的干扰也必须引起重视,特别是周期性误差大的光栅。本实验所用的光栅,分析线 As 2780.2 Å 严重地受到 Mg 2779.8 Å 线产生的鬼线干扰;分析线 Sb 2877.9 Å 受到 Si 2881.6 Å 线的二级罗兰鬼线的干扰;同时 In 3039.4 Å 受 Fe 3039.3 Å 线的重叠干扰;因此必须很好地抑制造岩元素的大量蒸发,才能使用这几条分析线。但 Si 含量太大时,鬼线还经常出现,使低量 Sb 的测定结果偏高,必须引起注意。

4. 工作条件

(1)仪器:WPG-100型光栅摄谱仪,刻线1200条/毫米,闪耀波长5700 Å,二级,中间波长3040 Å,三透镜照明系统,中间光栅3.2毫米,狭缝10微米;

(2)激发源:直流电弧(硅整流器),高频引火,电压200伏,电流13A,下电极为阳极曝光70秒,

(3)电极:直径6毫米石墨电极,下电极为室电极孔径4.6毫米,深12毫米,小帽高6毫米,小孔直径1.5毫米。上电极与圆柱形,直径3毫米,长12毫米;

(4)相板及其处理:天津II型相板,A、B混合显影液20°C显影3分钟;

(5)测光:蔡司GII型光度计,P标尺,狭缝150微米,以 $\Delta P - \log c$ 作图;

(6)分析线及测定范围

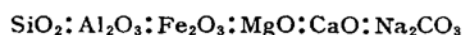
As 2780.2 Å	10(3) - 3000 ppm
Tl 2767.9 Å	0.1 - 30 ppm
Sb 2877.9 Å	1(0.3) - 100 ppm
Ge 3039.1 Å	0.1 - 30 ppm
In 3039.4 Å	0.1 - 30 ppm
Bi 3067.7 Å	0.1 - 30 ppm
Bi 2898.0 Å	1 - 300 ppm
Cd 3261.1 Å	1(0.5) - 100 ppm

均以分析线邻近背景为内标, 括号内的数据是电极浸泡 $K_2S_2O_7$ 溶液后的测定下限,

(7) 样品处理: 样品与反应剂—缓冲剂 1:1 混合后装入室电极, 留空约3毫米, 盖紧小帽, 上电极用装入含1%CuO的炭粉混合物或用实心柱状电极。

5. 标准样品的制备

采用人工合成基体, 其组成为:



= 62:15:10:4:4:5混合物在马弗炉内950℃灼烧2小时, 待测元素均以氧化物状态加入, 先配制一个3%的主标准, 然后用基体稀释成下面系列: 300, 100, 30, 10, 3, 1, 0.3, 0.1, ppm.

二、分析误差

对地质部八个地球化学标准样品进行了行分析。

三种电极的对比

元素 号	元素						
	Tl	Bi	Sb	As	Ge	In	Cd
1	23.4	12.1	11.9	9.91	18.9	14.5	9.3
2	11.86	14.68	8.1	10.31	14.43	12.99	6.4
3	16.2	13.7	12.1	11.7	13.6	14.7	12.2

1—实心上电极

2—上电极装有炭粉 CuO 混合物

3—下电极浸泡 $K_2S_2O_7$ 溶液

心柱状上电极与装入碳粉中含1%CuO的上电极, 以及下电极浸泡 $K_2S_2O_7$ 的下电极, 分别摄谱21次, 求出变动系数列入表内。

参 考 文 献

1. 18th Colloquium Spectroscopium internationale Vol. III 1975, P 856

SPECTROMETRIC DETERMINATION OF TRACE AS, SB, BI, CD, GE, IN AND TL IN GEOLOGICAL MATERIALS

Wu Jing-bo

A DC arc technique combined with simple chamber electrode is used for excitation and a mixture of potassium iodide, sulfure, potaassium pyrosulfate and graphite powder was selected as reactant-buffer.

The electrodes need to be pretreated by impregnating in a saturated solution of $K_2S_2O_7$ containing minor amounts of iodine and potassium iodide in order to prevent the escaping of sample vapor from the wall of chamber electrode and suppress the intensive evaporation of rock-forming elements. The analytical sensitivity is enhanced and the spectral interference of Sb and As lines by the ghost from Si and Mg lines is reduced.

The method can be used to analyze these elements simultaneously with a 1-meter grating spectrometer. The detection limits of these elements are: Ge, In, Tl and Bi~0.1ppm, Sb~0.3ppm; Cd~0.5ppm; As~3 ppm.