

文章编号:1004-4116(2023)04-0079-04

CCD-1 原子发射光谱法快速 测定矿石中锡元素

刘江斌^{1,2}, 牛红莉^{1,2}

(1. 甘肃省地矿局第三地勘院, 甘肃 兰州 730050; 2. 自然资源部兰州矿产资源检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 本文以 $K_2S_2O_7$ 、NaF、 Al_2O_3 、 NH_4I 和C粉做为缓冲剂, Ge元素做内标, 试样与缓冲剂1:1混合均匀后用杯状带颈碳电极直接双份装样。利用原子发射光谱法, 采用交流电弧激发火焰光源对试样燃烧以摄取锡元素多条光谱线。使用新型全自动CCD测光系统, 以Ge 270.963 nm为内标线, 选择了波长分别为283.993 nm, 285.079 nm和281.358 nm的三条不同灵敏度的Sn元素谱线, 对矿石中中、低及微量锡元素进行了测试, 解决了传统原子发射光谱法只能进行微量元素分析无法对中低含量准确测试的缺陷, 也克服了化学仪器法流程复杂、干扰严重的不足。本法不需要对试样进行稀释, 就能对未知含量范围的试样直接测试, 有效拓宽了锡元素的测试范围: $0.001 \times 10^{-2} \sim 15.00 \times 10^{-2}$, 分析数据与参考值和原子荧光测试值相吻合。方法操作简便、快速, 用于样品测试取得了满意的效果。

关键词: CCD-1原子发射光谱法; 矿石; 锡

中图分类号: O657; P575

文献标志码: A

现有矿石中锡的检测的国家标准方法主要有容量法、光度比色法、原子荧光光谱法及电感耦合等离子体发射光谱法, 这些方法主要采取碱熔融样品后再用酸提取制备分析试液。存在流程长、过程复杂、成本高等不足; 当样品基体复杂时, 更容易产生酸度控制难、提取不完全、谱线干扰严重等问题。

原子发射光谱分析是经典仪器分析方法之一, 对微量锡元素的定量测试具有独特的优势, 在地球化学勘探样品组分分析中已被广泛运用^[1-9], 近年来, 随着计算机技术的改进和固体检测系统(CCD)的开发运用, 以直读方式数字信息代替相板接受信息, 完全摒弃了相板摄谱、暗房洗相、相板译谱等过程, 不仅增加了工作效率, 也提高了测试的准确性。但该方法受光谱谱线黑度与测取强度只在有限狭缝宽度内才成正比例关系的影响, 主要选择波长283.993 nm的谱线对3~200 μg 微量Sn元素进行分析^[1-10]。本文在参考有关资料的基础上^[11-12], 利用CCD-I型平面光栅电弧直读发射光谱仪, 选用不同灵敏度波长的锡元素谱线进行同时测定, 不同含量范围在不同的波长线上测试计算, 解决了光谱分析

对常量锡元素的快速测试的难题。测试数据与原子荧光法进行了比对, 结果吻合良好。操作简单、快速准确。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和工作条件

摄谱仪: WP1型一米平面光栅摄谱仪(北京瑞利)。光栅刻度: 2100条/mm, 倒色散率: 0.45 nm/mm, 中心波长300 nm, 三透镜照明系统; 狭缝宽度11 μm , 中间光栏3.0 mm。

CCD-I型平面光栅电弧直读系统: 5 A起弧, 5 S后升至15 A, 保持40 S, 共截取曝光45 S。

电极规格: 光谱纯石墨深孔电极, 上电极为平头柱状, ϕ 4 mm, 长10 mm; 下电极为细颈杯状, ϕ 3.8 mm, 深4 mm, 壁厚0.7 mm, 细颈 ϕ 2.6 mm, 颈长3 mm。

缓冲剂: 22% $K_2S_2O_7$ + 20% NaF + 44% Al_2O_3 + 14% C(内含0.007% GeO_2 为内标)(廊坊物化探所)

收稿日期: 2023-10-15

作者简介: 刘江斌(1972~), 男, 高级工程师, 主要从事发射光谱及X射线荧光光谱分析工作。E-mail: 1428448429@qq.com

表 1 标准系列中锡元素含量

Table 1 Concentrations of Sn elements in standard series

标准系列编号	Sn-1	Sn-2	Sn-3	Sn-4	Sn-5	Sn-6	Sn-7	Sn-8
Sn 元素含量 ($w_B/10^{-2}$)	0.000 5	0.001	0.002	0.005	0.010	0.020	0.050	0.10
标准系列编号	Sn-9	Sn-10	Sn-11	Sn-12	Sn-13	Sn-14	Sn-15	
Sn 元素含量 ($w_B/10^{-2}$)	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0	

1.2 锡元素标准系列

标准系列由 CSES 标准系列(廊坊物化探所)和人工合成标准组成。

人工合成标准由高纯 SnO₂ 加入到标准基物(廊坊物化探所)中配制 20% Sn 标准后,再逐级稀释,研磨均匀后备用。标准系列含量见表 1。

1.3 样品制备与谱线测量

称取 0.100 0 g 试样与 0.100 0 g 缓冲剂混合均匀后平行双份装入下电极,压平压实,滴加两滴蔗糖溶液(3%1:1 乙醇),105℃烘干备用。标准系列与管理样制备与此相同。

打开测量操作程序,对标准系列、管理样品和待测试样一并在设定条件下进行摄谱、测量。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

选择黑度适中的谱线是保证结果准确的关键。本文根据仪器特点、锡元素灵敏线、次灵敏线及最后线的特征,结合标准系列中曲线状况确定了分析谱线、相应的测试范围及常见干扰线(表 2)。

(1)当试样含量高到一定程度时,相应谱线的黑度将不会同比例增大,增大的只是谱线的宽度,但测试狭缝宽度固定,扫描范围有限,无法对谱线黑度信息全部扫描采集,就会造成黑度与含量关系失真。只有通过能对级更高的相应次灵敏线的选择降低测试目标谱线的宽度与黑度才能获得可靠的测试结果。

(2)本仪器由 8 块 CCD 检测器组成,测试准确

度与灵敏度都优于传统光谱干板方法,但缺点是谱线范围及检测范围有限,每块 CCD 晶体之间空隙会使谱图无法连续,以致 242.170 nm,278.503 nm,281.358 nm 等阶梯性更好的谱线无法选用,制约了方法的测试精度与测试范围。通过筛选,本法选用了表 1 三对分析相对。

(3)进行谱线识别测试时要根据试样谱线黑度情况分别选用不同含量的谱线进行测试位置校正,同时要考虑谱线干扰情况,将扫描宽度降低,以免造成谱线偏移。

(4)对于干扰来说,当 Mn 含量大于 3%时,其 2 840.018 nm 的线才可能对 Sn 283.993 nm 测试线产生干扰,一般不常见,可选择降低扫描宽度消除偏移;测试 281.358 nm 谱线时,其左边的铁谱线 281.324 nm 影响很大,一定要仔细查看,选择黑度适中的样品谱线进行单独校正,确保测试位置无误。

2.2 精密度和准确度

选用锡矿某 3 个试样进行 7 份平行测定,计算相对偏差(RSD)(表 3),考察结果的精密度。用本法测定 GBW07240、GBW07241、GBW07311、GBW07711;另外,为检验方法的可靠性,选用 4 个实际测试样品进行准确度试验,并用原子荧光光谱法(AFS)进行了比对,考察测试结果的实用性(见表 4)。数据表明,本方法具有较好的精密度和准确度,且适用范围较宽。

2.3 样品制备中稀释问题

为避免因谱线发散而造成的黑度测量误差,一

表 2 锡元素分析谱线与测试范围

Table 2 Analytical line pairs and determination ranges of Sn elements

分析线对Sn/Ge	测试范围($w_B/10^{-2}$)	常见干扰线
283.993 nm/270.963 nm	0.001 ~ 0.030	Mn 284.018 nm
285.079 nm/270.963 nm	0.028 ~ 0.50	无
281.358 nm/270.963 nm	0.45 ~ 15.00	Fe 281.342 nm

表 3 分析精密度试验

Table 3 Analytical precision of the method ($w_B/10^{-2}$)

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	RSD(%)
1	0. 052	0. 048	0. 049	0. 051	0. 053	0. 049	0. 050	3. 58
2	0. 49	0. 53	0. 51	0. 50	0. 50	0. 48	0. 52	3. 42
3	4. 35	4. 26	4. 19	4. 42	4. 07	4. 51	4. 04	4. 13

表 4 分析准确度试验

Table 4 Analytical accuracy of the method ($w_B/10^{-2}$)

试验样品编号	参考值	测定值	$\Delta L_g C$	试验样品编号	本法	AFS	$\Delta L_g C$
GBW07240	0. 14	0. 13	0. 032	样品 1	0. 27	0. 23	0. 070
GBW07241	0. 17	0. 19	0. 048	样品 2	0. 93	0. 83	0. 049
GBW07311	0. 037	0. 036	0. 011	样品 3	5. 28	4. 89	0. 033
GBW07711	0. 050	0. 052	0. 017	样品 4	10. 00	10. 46	0. 020

些实验室采用大比例稀释制备试样, 稀释 10 倍, 20 倍, 更有甚者稀释 30 ~ 50 倍。这种方法不应提倡。对化学测试来说, 稀释比例最好不要超过 10 倍, 否则测试误差会成倍增大, 而且光谱分析取样量很少, 稀释比例过大就会完全改变试样的基体组成, 进而影响目标元素的蒸发与激发行为。为确定稀释比例对测试结果的影响, 本法选用 Sn 含量为 5% 人工合成标准样品进行了试验, 结果见表 5, 数据表明, 对于本法测定锡元素, 稀释比例不超过 5 倍为宜。

表 5 稀释比例试验

Table 5 Dilution ratio test y of the method ($w_B/10^{-2}$)

稀释比例	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	10 倍	20 倍
测试结果	4. 72	5. 13	4. 88	5. 12	5. 45	4. 49

3 结语

对 CCD- I 型平面光栅电弧直读发射光谱仪测试系统中的摄谱及测量条件进行合理的设置与处理, 在对样品不稀释不进行特殊处理的情况下, 使用锡元素不同灵敏度的多条谱线建立测试方法, 有效拓展了分析的含量范围, 提高了测试的速度, 操作简便, 结果可靠。有推广和借鉴的实际意义。

参 考 文 献

[1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 北京:地质出版社, 1991: 187-232

[2] 朱鸣, 诸晓音. 发射光谱法测定岩矿样品中镓、铟、铋、镉、银和锡[J]. 地质实验室, 1993, 9(1): 37-38

[3] 柳本乐. 联合接收发射光谱法同时测定化探样品中的 W、Mo、Sn、Ag、Pb[J]. 地质实验室, 1993, 9(2): 105-107

[4] 李守根, 张红莉. 水平电极装样光谱法测定化探样品中的银等 13 个痕量元素[J]. 地质实验室, 1998, 14(3): 153-156

[5] 许晓洁, 付军刚, 贾喜英. 发射光谱法测定化探样品中银锡铅硼[J]. 西部探矿工程, 2002, 14(5): 74-76

[6] 叶晨亮. 发射光谱法快速银锡铜铅锌铋钨[J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 238-240

[7] 孙中华, 章志仁, 毛英. 电弧蒸馏光谱法测定化探样品中痕量银锡铅硼镓[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 153-156

[8] 张雪梅, 张勤. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡铋铅[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 323-326

[9] 熊艳. 深孔电极载体蒸馏光谱法测定化探样品中八个易挥发元素[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 425-427

[10] 曹成东, 魏轶, 刘江斌. 发射光谱法同时测定地球化学样品中微量银铍硼锡铋铟[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 458-460

[11] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第三分册)[M]. 北京:地质出版社, 2010: 185-208

[12] 余宇, 和振云, 毛振才, 等. 交流电弧发射光谱法不同灵敏度谱线测定锡[J]. 岩矿测试, 2013, 32(1): 44-47

RAPID DETERMINATION OF TIN IN ORE SAMPLES BY CCD-1 ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

LIU Jiang-bin, NIU Hong-li

(1. *The Third Institute of Geology and Mineral Exploration, Gansu Provincial Bureau of Geology and Minerals
Exploration and Development, Lanzhou 730050, China;*

2. *Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, The Ministry of Land
and Resources, Lanzhou 730050, China)*

Abstract: Using atomic emission spectrometer, select $K_2S_2O_7$, Al_2O_3 and NH_4I as buffer, Ge as internal standard, the sample is mixed with buffer 1 : 1, then the sample is loaded by cup-shaped carbon electrode with neck. An AC arc was used to ignite the sample with a Atomic emission spectroscopy flame to absorb many spectral lines of tin. Using a new full-automatic CCD photometry system, three Sn characteristic spectral lines with different sensitivities at 283. 993 nm, 285. 079 nm and 281. 358 nm were selected with Ge 270. 963 nm as the internal standard line, the medium and low levels of tin and trace elements in the ore were tested, and the defect that traditional Atomic emission spectroscopy can only carry out micronutrient analysis and can not accurately test the medium and low levels of tin was solved, it also overcomes the disadvantages of complex process and serious interference of chemical instrument method. This method can be used to directly test samples with unknown content range without diluting the samples, which effectively expands the test range of tin element: $0. 001 \times 10^{-2} \sim 15. 00 \times 10^{-2}$, the analytical data were in good agreement with the reference values and the atomic fluorescence measurements. The method is simple and rapid, and has been applied to the determination of samples with satisfactory results.

Key words: CCD-1 atomic emission spectrometry; ore samples; tin