

Prodigy 直流电弧法直接测定地质样品中银锡硼等痕量元素

Determination of Trace Elements Ag, Sn, B in Geological Samples with Prodigy DC Arc Method

直流电弧光谱技术在众多固体材料的检测中具有许多其他技术难以企及的优势。最早的一些依靠照相版检测技术的仪器甚至沿用至今,这些仪器永久地记录了样品的谱图照片,但信息的处理同样繁琐。其后这些照相板检测器逐渐被光电倍增管(PMTs)所取代,从而极大地提高了样品检测效率。然而光电倍增管技术同样存在缺陷,它既不能同步获取背景校正信息,也无法记录样品的全谱信息。

固态检测器阵列的引入极大地冲击了传统的基于 PMT 检测器的直流电弧光谱系统,因为固态检测器技术具有更快的分析能力,并且可以永久地记录样品的全谱信息。本文所涉及的 Prodigy 直流电弧光谱仪采用最新的大面积程序化 L-PAD 检测器,具有全谱覆盖能力,同时还具有实时背景校正,单元元素多谱线可选,时序分析等功能。

地质样品存在导电性差、基体复杂、容易飞溅、样品含量较低等特点,导致给这类样品分析方法的制定带来了很多困难。如果采用常规的消解方式进行分析存在着较大挑战性。首先消解过程非常复杂,需要较长的时间,另外还可能在消解过程中带入污染。更为重要的是,在消解过程中,稀释过程使得部分元素的含量远低于仪器的检出限,给测定结果带来了很多的不确定因素。本实验根据地质系统专家组意见,由湖南省地质研究所提供标准样品和地质样品,株洲硬质合金集团有限公司分析测试中心(利曼合作实验室)提供技术支持,共同对地质样品进行分析,探讨了 Prodigy 直流电弧光谱仪对于地质矿样的分析能力。

1 仪器与样品

采用美国利曼-徕伯斯公司(LEEMAN LABS

INC)生产的 Prodigy 直流电弧光谱仪,该仪器采用 800 mm 焦距光学系统和百万像素大面积程序化固态检测器(L-PAD),检测器有效面积为 28 mm × 28 mm,是现有同类仪器中检测器面积最大的。这些优点使得 Prodigy 波长范围达到 175 ~ 1100 nm 的连续覆盖,仪器在一次激发过程中可同时进行信号采集和背景校正,从而极大地减少了电极的消耗和样品分析时间。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

工作参数	设定条件
直流电弧	5 A, 12.5 A
积分时间	5 s, 20 s
电极	上: 锥形; 下: 3 × 4 (杯形)
极距	3 mm

标准样品、试样的处理和其他要求按地质行业分析标准进行。标准样品均为从国家标准物质研究中心购买标样,标准样品含量见表 2。

表 2 标准样品含量

标准样品 编号	$w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	Ag	Sn	B
GSESI-1	0.027	0.970	5.300
GSESI-2	0.066	29.000	10.800
GSESI-3	0.130	9.500	27.000
GSESI-4	0.084	3.100	46.000
GSESI-5	4.400	18.000	52.000
GSESI-6	0.200	72.000	57.000
GSESI-7	0.630	5.000	96.000
GSESI-8	1.200	2.500	195.000

2 结果与讨论

2.1 扫描峰与背景

由图 1、图 2 地质标准样品与样品的扫描谱图可知,信号峰型呈正态分布,信背比分布明显,信号稳定可靠。

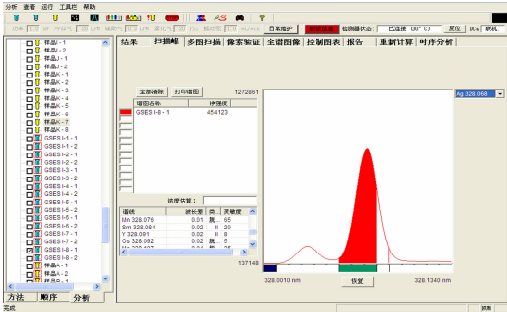


图 1 地质标准样品扫描谱图

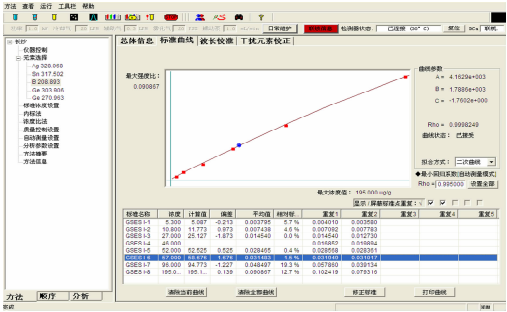


图 5 地质样品 B 208.893 nm 的标准曲线

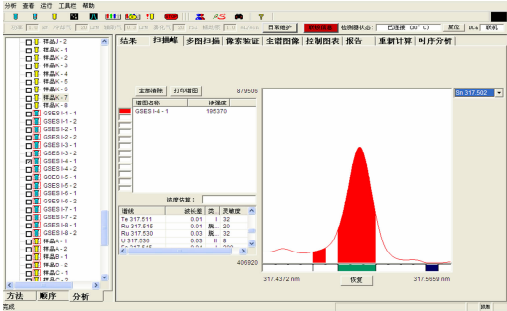


图 2 地质样品扫描谱图

2.2 标准曲线

由图 3~图 5 地质样品的标准曲线可知,使用 Prodigy 进行元素测量具有良好的精确度和线性。

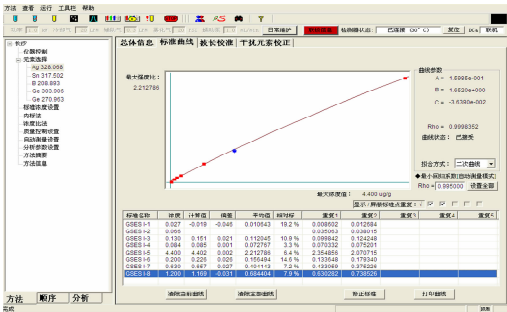


图 3 地质样品 Ag 328.068 nm 的标准曲线

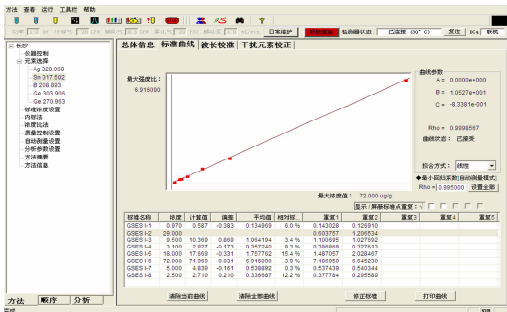


图 4 地质样品 Sn 317.502 nm 的标准曲线

2.3 元素分析条件和检测范围

元素波长、内标波长及分析范围见表 3。

表 3 元素分析条件和检测范围

元素	分析波长 λ/nm	内标波长 λ/nm	分析范围 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Ag	328.068	Ge 303.906	0.03~4
Sn	317.502	Ge 303.906	1~72
B	208.893	Ge 270.963	5~195

2.4 方法准确度和精密度

对标准点进行 7 次测定,计算准确度和精密度。从表 4 数据看出,方法回收率都在 80% 以上,精密度良好,测定结果准确可靠。

表 4 方法准确度和精密度

元素	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		回收率	精密度
	标准值	测定值	R/%	RSD/%
Ag	0.090	0.072	80.0	14.8
Sn	2.3	2.4	104.0	8.5
B	22	23	96.5	11.3

3 结语

Prodigy 直流电弧光谱仪具有稳定的电弧电流控制技术,结合了同时进行信号采集和背景校正功能,通过时序分析,合理选择积分时间,减小了基体干扰。本实验通过最佳波长和背景校正点的选择,Prodigy 对于地质样品中的 Ag、Sn、B 等难分析杂质元素有极佳的的分析灵敏度及准确度。实验证明,采用小电流起弧,减少了试样飞溅;正确使用分析电流,较小的极距有利于导电,准确度、精密度都能满足地质样品中杂质元素的分析。本实验还采用了硅酸盐混合标准样品建立标准曲线,情况类似。可见,DC Arc 直流电弧技术能够运用于地质样品分析。

致谢: 感谢湖南省地质研究所、株洲硬质合金集团有限公司分析测试中心及利曼中国赵质远工程师的帮助。

