

文章编号: 0254-5357(2013)01-0044-04

# 交流电弧发射光谱的不同灵敏度谱线测定锡

余宇, 和振云, 毛振才, 魏轶, 袁秀茹, 刘江斌

(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 根据交流电弧发射光谱法具有可同时测定多个元素和多条谱线的优势, 探讨了利用 Sn 的灵敏线 (317.502 nm) 和次灵敏线 (285.062 nm) 同时测定 Sn 含量范围跨度较大的样品。对 GBZ-Ⅱ型光谱相板测光仪的软件工作条件进行特殊设置, 通过灵敏线 317.502 nm 测定样品中  $x \sim xx \mu\text{g/g}$  的 Sn, 次灵敏线 285.062 nm 测定样品中  $0.0x\% \sim x\%$  的 Sn。本方法同时测定两条不同灵敏度的分析谱线, 兼顾了交流电弧发射光谱法具有较高灵敏度的优点, 拓展了样品的测试范围, 避免了传统方法中对高含量样品需进行稀释后再次测定可能带来的污染以及人为引入的误差。

**关键词:** 锡; 交流电弧发射光谱法; 两米光栅

**中图分类号:** O614.432; O657.31 **文献标识码:** B

交流电弧发射光谱分析法有灵敏度较高、制样方法比较简单的优点, 是分析低含量 Ag、Sn、Be、B 等元素的主要分析方法<sup>[1-7]</sup>。交流电弧发射光谱分析也存在一定局限, 较常见的问题是标准曲线线性范围较窄, 一般情况下选用的灵敏线在测试含量较低样品时能取得较好的效果。由于元素谱线的自吸和自蚀效应及相板的乳剂特性曲线, 几种效应互相叠加就会严重限制标准曲线的线性范围, 在较高含量情况下黑度和元素含量的关系就会严重偏离直线, 严重影响了标准曲线的线性范围, 尤其是在高含量范围内, 制约了高含量元素的测试准确度。克服这个缺陷的传统方法一般是稀释样品后重新进行测试, 造成成本增加, 工作效率降低<sup>[8-16]</sup>。

交流电弧发射光谱法具有可同时测定多个元素和多条谱线的优势, 本文对 GBZ-Ⅱ型光谱相板测光仪软件工作条件进行特殊设置, 利用 Sn 的灵敏线 317.502 nm 和次灵敏线 285.062 nm 同时测定批量样品中 Sn 含量高低不同的样品, 兼顾了交流电弧发射光谱法的高灵敏度的固有优点, 又提高了高含量样品的测试范围, 可以避免在传统方法中对高含量样品需进行稀释后再次测定的不便和由此可能带来的污染以及引入的误差, 也克服了化学分析方法灵敏度较低和容易污染的缺点。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

**摄谱仪:** WPP2 两米平面光栅摄谱仪 (北京光学仪器厂), 焦距 1800 mm, 光栅刻度 1200 条/mm, 色散率 0.8 nm/mm, 中心波长 285 nm (指示数 69.65), 三透镜照明系统; 狭缝宽度 10  $\mu\text{m}$ , 中间光栏 1.7 mm。

**光源及曝光:** WPF-20A 交直流电弧发生器, 交流电弧, 预燃时间 5 s, 预燃电流 5 A, 然后自动升至 16 A, 曝光 30 s, 总共曝光时间 35 s。

**相板与暗室处理:** 天津三环 I 型相板, 半板摄谱, 标准 A、B 混合显影液, 在 20℃ 下显影 3 min, F-5 酸性坚膜定影液定影 15 min, 水洗干净后自然风干。

**电极规格:** 材料为光谱纯石墨, 上电极用 6 mm 直径光谱纯石墨碳棒削成尖头制成, 下电极为细项杯状 (内径 3.7 mm, 孔深 4 mm, 壁厚 0.7 mm), 细项直径 3.5 mm, 长度 4 mm。

**光电译谱:** 9W 型测微光度计, GBZ-Ⅱ型光谱相板测光仪 (湖北省地质实验研究所), 狭缝宽度 0.18 mm, 高度 8 mm。

### 1.2 缓冲剂

缓冲剂的成分为  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} : m_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7} : m_{\text{NaF}} : m_{\text{碳粉}} : m_{\text{硫粉}} = 40 : 22 : 20 : 14 : 4$ , 其中用 0.008% (质量分数) 的  $\text{GeO}_2$  作为内标。

收稿日期: 2011-09-15; 接受日期: 2012-02-23

作者简介: 余宇, 工程师, 长期从事 X 射线荧光光谱分析和交流电弧发射光谱分析工作。E-mail: yuyula@126.com。

### 1.3 样品制备

称取 0.0600 g 样品和 0.0300 g 缓冲剂,在小研钵内研磨混匀,然后装入细项碳棒有孔的头内,滴加两滴乙醇糖水(酒精与蒸馏水体积比为 1:1,蔗糖质量分数为 2%),烘干后待测。

### 1.4 摄谱与测光

在 2 米光栅上,交流电弧,预燃时间 5 s(电流 5 A),曝光 30 s(电流 16 A)。使用 9W 型测微光度计,GBZ-II 型光谱相板测光仪测光并计算 Sn 的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 谱线选择

本方法选择灵敏线 317.502 nm 和次灵敏线 285.062 nm 作为分析谱线,Ge 303.906 nm 作为内标分析谱线。两条选定谱线的相对黑度见表 1。用国家一级标准物质 GBW 07310、GBW 07312、GBW 07313 及自配模拟样品 1 和甘肃省二级标准物质 10-06 验证了所选谱线的准确度,见表 2。

表 1 谱线强度

Table 1 Intensity of the lines with the different concentration

$w(\text{Sn})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	相对黑度		$w(\text{Sn})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	相对黑度	
	317.502 nm	285.062 nm		317.502 nm	285.062 nm
0.28	-0.31	0.62	50	1.44	0.91
0.58	-0.27	0.61	100	1.82	0.93
1.1	-0.24	0.6	200	1.98	1.13
2.1	-0.19	0.7	500	2.52	1.15
5.1	0.33	0.92	3000	2.95	2.06
10	0.56	0.95	10000	2.68	2.32
20	0.88	0.92			

表 2 不同谱线测定结果

Table 2 Determination results with the different lines

标准物质编号	$w(\text{Sn})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	标准值	317.502 nm	285.062 nm
GBW 07310	1.4	1.45	33.3
GBW 07312	54	49.7	33.3
GBW 07311	370	348	406
模拟样品 1	1452	500	1574
甘肃省二级标准 10-06	4700	500	4606

由表 1 可见,谱线 285.062 nm 在样品含量为 200  $\mu\text{g}/\text{g}$  时就能够被辨识。由图 1 可见,Sn 含量在 500  $\mu\text{g}/\text{g}$  以上时 317.502 nm 谱线的标准曲线偏离直线明显,而且自吸效应逐渐增强,测定结果有严重偏差。由于谱线光强度大,导致相板上谱线宽度过宽,测光仪自动定位和背景位置选择都有困难,当样

品含量达到 10000  $\mu\text{g}/\text{g}$  时,由于自吸效应明显且受到了相板的乳剂特性曲线限制,Sn 317.502 nm 的相对黑度已经严重偏离标准曲线的直线部分,呈下降趋势。由图 2 可见,样品中 Sn 含量在 500  $\mu\text{g}/\text{g}$  以下时,Sn 285.062 nm 谱线黑度太低且曲线弯曲、斜率过大;当 Sn 含量高于 500  $\mu\text{g}/\text{g}$  时,标准曲线相关性逐渐好转,此时采用 Sn 285.062 nm 谱线较好。因此,Sn 含量大于 500  $\mu\text{g}/\text{g}$  时,应采用 Sn 285.062 nm 谱线测定;Sn 含量小于 500  $\mu\text{g}/\text{g}$  时,应采用 Sn 317.502 nm 谱线测定。

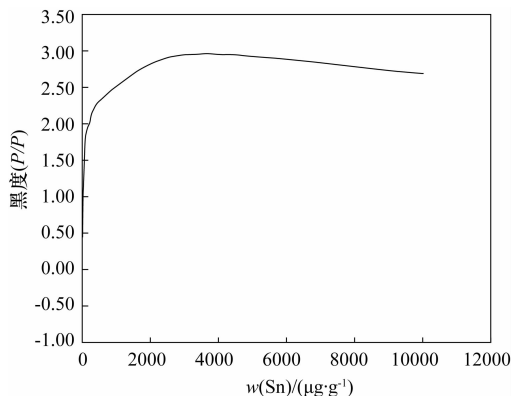


图 1 Sn 317.502 nm 偏离标准曲线

Fig. 1 The line of Sn(317.502 nm) in the content range with larger span from the case of deviating linearity

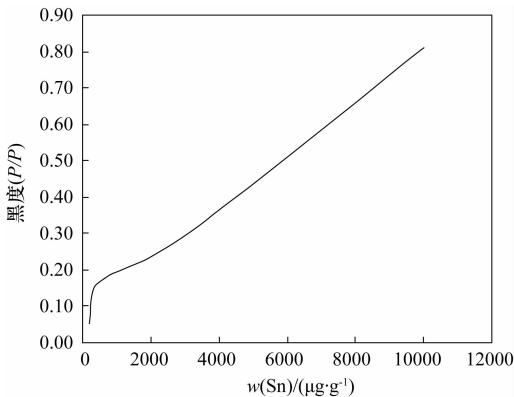


图 2 Sn 285.062 nm 的标准曲线

Fig. 2 The standard curve of Sn 285.062 nm

在实际测定过程中,由于 Sn 317.502 nm 谱线在高含量时会引起明显的自吸效应,有可能将造成高含量样品的结果偏低,如果 Sn 285.062 nm 谱线的测定结果大于 500  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,应采用此结果,忽略掉 317.502 nm 谱线的测定结果,避免受到自吸效应影响测得错误的结果。如果 Sn 含量  $\leq 500 \mu\text{g}/\text{g}$ ,则采用 317.502 nm 谱线的测定结果,忽略掉 285.062 nm 谱线的测定结果。

Mg 285.213 nm 谱线的扩散光晕强。实验发现:当 Mg 含量  $\geq 2.39\%$  时, Mg 光晕在 Sn 285.062 nm 谱线旁边的黑度的 3 倍标准偏差超过了 Sn 含量为 500  $\mu\text{g/g}$  时 Sn 285.062 nm 谱线黑度的净强度, Mg 谱线光晕黑度的随机波动可能会严重干扰 Sn 285.062 nm 谱线的黑度信号,影响测试结果的准确性。当 Mg 含量  $\leq 0.062\%$  时, Mg 285.213 nm 谱线光晕的黑度很小,不会干扰 Sn 285.062 nm 谱线信号。因此 Sn 285.062 nm 适用于测定 Mg 含量小于 0.62% 的样品;而对于 Mg 含量较高的样品,不适于使用 Sn 285.062 nm 谱线测定。

对于 Mg 含量较高的样品,可以选用 Sn 333.059 nm 谱线。Sn 333.059 nm 谱线未见明显其他谱线的重叠干扰,而且 Sn 333.059 nm 谱线距离 Sn 317.502 nm 谱线更近,可改善测定时的定位精度及缩短测试时间。采用 Sn 333.059 nm 谱线的不足是此谱线灵敏度比 Sn 285.062 nm 的灵敏度更低,因此 Sn 333.059 nm 谱线和高灵敏度的 Sn 317.502 nm 谱线的标准曲线衔接不平滑。在测定时可根据样品含量及特性对谱线进行选择。

### 2.2 软件设置

GBZ-II型光谱相板测光仪原设计为一个元素对应一条谱线的工作模式,用这套软件实现一个元素多条谱线的测定,软件的条件构造需进行如下设置。

内标元素 Ge 及低含量 Sn 317.502 nm 可按常规输入条件设置, Sn 285.062 nm 可输入符号代替(如 Snh)。Ge 作为内标元素不能输入浓度值。

该软件在一条谱线的标准曲线所采用的标准样品中不能有含量相同的点,不参与回归的标准系列样品元素浓度不能输入任何浓度值。虽然标准系列中有 Sn 含量,也要有选择地输入对应谱线灵敏度以上的含量值,否则软件运行会出错。例如, Sn 标准系列为 0.28、0.58、1.1、2.1、5.1、10、20、50、100、200、300、500、1000、3000、10000  $\mu\text{g/g}$ 。错误的标准值设定列于表 3,标准曲线如图 3 所示。正确的标准值设定见表 4,标准曲线如图 2、图 4 所示, Sn 317.502 nm 的标准浓度不输入 500  $\mu\text{g/g}$  以上的值。使用 285.062 nm 测量时,标准浓度不输入 200  $\mu\text{g/g}$  以下的含量值。

### 2.3 方法准确度与精密度

用国家一级标准物质 GBW 07313 及 Sn 含量大于 500  $\mu\text{g/g}$  的自配模拟样品 1、甘肃省二级标准物质 10-06 独立处理并测定 12 次,验证方法准确度与精密度。由表 5 结果可见, Sn 的灵敏线和次灵敏线相互配合测定的结果相对误差(RE)、精密度(RSD)均小于 10%,可以基本满足 Sn 含量范围跨度较大的样品的测定要求。

表 3 错误的条件设定

Table 3 The settings of incorrect condition

$w(\text{Sn})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		$w(\text{Sn})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
317.502 nm	285.062 nm	317.502 nm	285.062 nm
0.28	0.28	100	100
0.58	0.58	200	200
1.1	1.1	500	500
2.1	2.1	300	300
5.1	5.1	1000	1000
10	10	3000	3000
20	20	10000	10000
50	50		

表 4 正确的条件设定

Table 4 The settings of correct condition

$w(\text{Sn})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		$w(\text{Sn})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
317.502 nm	285.062 nm	317.502 nm	285.062 nm
0.28	-	100	-
0.58	-	200	200
1.1	-	300	300
2.1	-	500	500
5.1	-	-	1000
10	-	-	3000
20	-	-	10000
50	-		

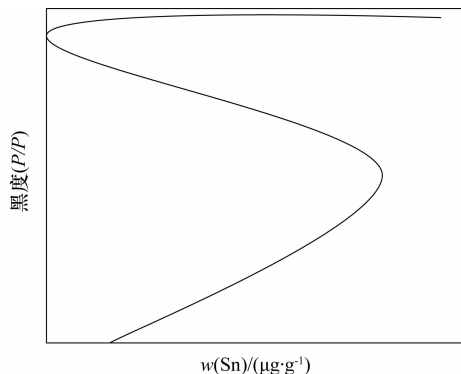


图 3 错误的曲线

Fig. 3 The incorrect curve

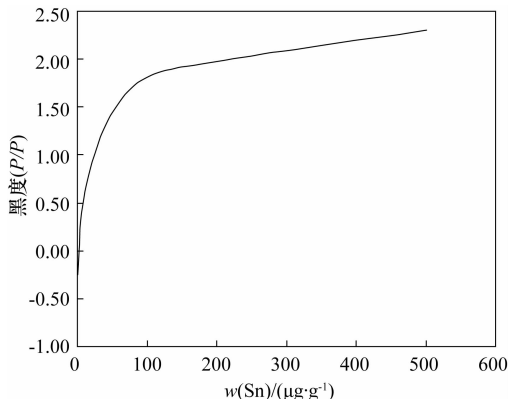


图 4 Sn 317.502 nm 的标准曲线

Fig. 4 The standard curve of Sn 317.502 nm

表 5 方法准确度与精密度

Table 5 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号(分析线)	$w(\text{Sn})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		RE/%	RSD/%
	标准值	测定均值		
GBW 07311(317.502 nm)	370	348	5.94	8.87
GBW 07311(285.062 nm)	370	406	-9.73	9.92
模拟样品 1(285.062 nm)	1452	1584	-9.09	9.86
二级标准物质 10-06 (285.062 nm)	4700	4566	2.85	9.54

### 3 结语

对 GBZ-Ⅱ型光谱相板测光仪软件中的测量条件进行了特殊设置和处理,使该软件可以同时测量一个元素的多条谱线,扩展了发射光谱法测试的适用范围,避免了设置多个测量方法、对相板多次测光以及对样品进行稀释后再进行测试等引起的种种弊端,对于 Sn 含量跨度大且 Mg 含量不高的样品能够有效地提高测试效率和准确度。

### 4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京:地质出版社,2011.
- [2] 柳本乐. 联合接收发射光谱法同时测定化探样品中的 W、Mo、Ag、Sn、Pb[J]. 地质实验室,1993,9(2): 105-107.
- [3] 张文华,石静,张雪梅. 发射光谱法测定岩石样品中 15 个痕量元素[J]. 地质实验室,1995,11(4): 203-207.
- [4] 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.

- [5] 叶晨亮. 发射光谱法快速测定银锡铜铅锌钨钼[J]. 岩矿测试,2004,23(3): 238-240.
- [6] 孙中华,章志仁,毛英,陈之琰. 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.
- [7] 爱伦斯 L H, 著. 殷宁万, 译. 分光化学分析[M]. 北京:地质出版社,1956: 142-143.
- [8] 陈礼宽. 单矿物光谱分析中增强剂的选择及机理探讨[J]. 地质实验室,1996,12(4): 193-197.
- [9] 沈瑞平. 稀有元素及其矿物量的光谱分析[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1983: 124-127.
- [10] 李慧芝,翟殿棠,张谨,裴梅山. 发射光谱法同时测定 10 种稀土元素[J]. 光谱学与光谱分析,2005,22(9): 1500-1502.
- [11] 李慧芝,周长利,罗川南. 发射光谱法测定矿样中的铈和钽[J]. 光谱学与光谱分析,2002,22(5): 843-844.
- [12] 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.
- [13] 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钨[J]. 岩矿测试,2010,29(4): 458-460.
- [14] 湖北省地质实验研究所. GBZ-Ⅱ型光谱像板测光仪使用手册[Z]. 1992: 8-23.
- [15] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘察样品分析方法(上册)[M]. 北京:地质出版社,2004: 298-302.
- [16] 张雪梅,张勤. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡钨钼铅[J]. 岩矿测试,2006,25(4): 323-326.

## Determination of Tin by Spectral Lines with Different Sensitivity of Alternating Current Arc Emission Spectroscopy

YU Yu, HE Zhen-yun, MAO Zhen-cai, WEI Yi, YUAN Xiu-ru, LIU Jiang-bin

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,  
Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Based on the advantages of simultaneous determination of multiple elements by using different spectral lines of Alternating Current Arc Emission Spectroscopy, samples with a large range of Sn contents were simultaneously determined by the major spectral line of 317.502 nm and the minor spectral line of 285.062 nm. The working condition for the GBZ-Ⅱ spectral phase plate light meter was optimized by improving the software function. The 317.502 nm spectral line was selected to measure  $x \sim xx \mu\text{g/g}$  Sn in the sample, while the spectral line of 285.062 nm was selected for the determination of  $0.0x\% \sim x\%$  Sn. The established method can simultaneously detect two spectral lines with different sensitivities. According to the advantage of high sensitivity by the alternating current arc emission spectroscopy, the high Sn content sample can be analyzed without any dilution, which avoids contamination and artificial errors.

**Key words:** Sn; Alternating Current Arc Emission Spectroscopy; two meters of grating