

黄海波, 沈加林, 陈宇, 等. 全谱发射光谱仪应用于分析地质样品中的银锡硼钼铅[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 555 - 565.
HUANG Hai-bo, SHEN Jia-lin, CHEN Yu, et al. Simultaneous Determination of Silver, Boron, Tin, Molybdenum and Lead in Geological Samples by Atomic Emission Spectrometer with Full Spectrum[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 555 - 565.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201909230137】

全谱发射光谱仪应用于分析地质样品中的银锡硼钼铅

黄海波, 沈加林*, 陈宇, 刘建坤

(中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 掌握地质样品中银锡硼钼铅的含量对于研究成矿规律和地球化学找矿极其重要, 目前的分析方法很少能一次性准确高效检出银锡硼钼铅。本文在前人研究基础上建立了应用全谱发射光谱仪固体粉末进样, 一次性高效、准确地分析检测地质样品中银锡硼钼铅的方法。采用国家一级标准物质(岩石、土壤和水系沉积物)对合成硅酸盐标准曲线进行第二次拟合以降低基体的干扰; 设置元素分析谱线转换值实现元素分析谱线的简单切换, 不同的样品含量使用不同的分析谱线, 达到分析结果更加接近样品真值的效果, 同时扩大了标准曲线线性范围。结果表明: 银锡硼钼铅的检出限分别为 0.0077 $\mu\text{g/g}$ 、0.19 $\mu\text{g/g}$ 、0.68 $\mu\text{g/g}$ 、0.058 $\mu\text{g/g}$ 、0.49 $\mu\text{g/g}$, 方法精密度在 3.23% ~ 9.39% 之间。应用本方法分析土壤、水系沉积物、岩石国家一级标准物质的测定值与其认定值相符, $\Delta\log C$ 值的绝对值均小于 0.10; 实际样品和外控样的一次测试结果合格率分别为 92% ~ 98%、100%。本方法简单, 分析速度快, 避免了样品稀释带来的污染, 使用多条分析谱线测定国家标准物质, 相比传统发射光谱法使用单分析谱线的测定值更加接近认定值, 检出限优于《地质矿产实验室测试质量管理规范》的规定值。

关键词: 地质样品; 金属和非金属元素; 全谱; 发射光谱仪; 二次拟合; 分析谱线转换值

要点:

- (1) 建立了全谱发射光谱仪一次性分析检测地质样品中银锡硼钼铅含量的方法。
- (2) 设置分析谱线转换值切换分析谱线, 不同含量样品采用不同分析谱线, 延伸了标准曲线线性范围。
- (3) 使用国家一级标准物质对标准曲线进行第二次拟合, 降低基体带来的误差。
- (4) 本方法简单快速, 固体粉末进样无污染, 检出限等评价指标优于前人研究。

中图分类号: O657.31 文献标识码: B

银锡硼钼铅等作为地球化学普查的必测元素^[1-3], 掌握这些元素的含量对于地质勘查工作者研究成矿规律和地球化学找矿极其重要, 准确测量样品中元素的含量具有重要的实际意义。由于地质样品的岩性差异明显, 区域分布各异, 含量相差甚远, 给检测人员带来挑战。目前分析地质样品中银锡硼钼铅的方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[4-8]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[9-15]、原子吸收光谱法(AAS)^[16-17]、

分光光度法^[18]等, 这些分析方法都需要使用大量酸碱^[19-20], 产生大量的废液废气污染环境。另外, ICP-OES法测定银的检出限偏高(通常大于 1 $\mu\text{g/g}$), 不满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)要求; ICP-MS法的空白亦偏高, 需要严格控制盐度, 否则影响甚至损坏炬管等部件的正常使用^[21]; 分光光度法一次只能分析一种元素且不适合微量元素的测试, 干扰元素较明显。锡等元素在溶液中易水解以及样品中的锡通过酸等

收稿日期: 2019-09-23; 修回日期: 2020-01-18; 接受日期: 2020-04-24

基金项目: 国家重点研发计划项目“土地生态恢复评价检验检测及质量控制标准研究”(2017YFF0206804)

作者简介: 黄海波, 工程师, 主要从事光谱、ICP-OES/MS等分析方法的应用与研究。E-mail: huanxinxing@163.com。

通讯作者: 沈加林, 硕士, 高级工程师, 主要从事分析测试、物相分析、地质矿产的研究。E-mail: sjlilu@163.com。

也难以溶解完全,银元素需要严格控制酸度特别是采用王水提取时尤其要注意,以免产生沉淀使分析结果偏低。基于上述原因,以上方法都无法一次性检测出样品中的银锡硼钼铅。在实际分析测试中,银锡硼钼铅五元素分析测试往往需要同时使用ICP-MS法和发射光谱法,增加了大量的人力和物力成本,经济效率低。

发射光谱法在分析地质样品中的银锡硼钼铅等元素具有独特的优势。早期甚至目前为止还有很多研究者仍在沿用传统的一米光栅或者两米光栅摄谱仪^[22],不可避免地要经过相板摄谱、洗相板、测光等步骤,实验过程过于繁琐,分析效率低。随后逐渐使用光电直读发射光谱仪^[23-26],这种方法不能实现全谱测试,线性范围有限,在实际应用中必然要对高含量样品进行稀释,从而给分析结果带来误差。本文对样品使用全自动振动搅拌仪在1900~2100Hz振动频率下进行处理,采用全谱发射光谱仪上机测试。测试中使用国家一级标准物质对合成硅酸盐标准曲线进行第二次拟合,以降低基体的影响,在最佳的缓冲剂成分配比、内标元素和曝光时间条件下,根据样品含量,选择最佳的分析谱线转换值,任意切换所需分析谱线,在237~348nm波长范围内进行全谱线测试,一次性快速、准确地检出地质样品中的银锡硼钼铅。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

AES-8000型全谱交直流电弧发射光谱仪[北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司]。

激发电流:交流电弧,4A起弧,5s后升至14A,保持25s,信号采集时间共30s。

XZJ-54型振动搅拌仪(武汉探矿机械厂):频率范围0~4000Hz。

Mettler AL104型电子天平(美国梅特勒-托利多公司)。

1.2 材料和主要试剂

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,直径3.8mm,孔深4mm,壁厚0.6mm,细颈长4mm,细颈直径2.6mm。

光谱缓冲剂:组成为焦硫酸钾:氟化钠:三氧化二铝:碳粉=22:20:44:14(质量分数之比,其中内含质量分数为0.007%的内标物质氧化锆)。

合成硅酸盐基物:组成为二氧化硅:三氧化二铝:三氧化二铁:白云石:硫酸钠:硫酸钾=72:

15:4:4:2.5:2.5(质量分数之比)。

乙醇-水溶液(1:1,体积比)。

蔗糖溶液(20g/L):称取2.00g蔗糖溶于50mL乙醇-水溶液,然后用乙醇-水溶液定容至100mL。

1.3 实验样品

合成硅酸盐标准样品:GSES I-1、GSES I-2、GSES I-3、GSES I-4、GSES I-5、GSES I-6、GSES I-7、GSES I-8。

水系沉积物国家一级标准物质:GBW07301、GBW07302、GBW07303、GBW07305、GBW07307、GBW07311、GBW07312、GBW07358、GBW07361、GBW07302a、GBW07304a、GBW07305a、GBW07307a。

土壤国家一级标准物质:GBW07402、GBW07403、GBW07404、GBW07405、GBW07406、GBW07408、GBW07427、GBW07430、GBW07448、GBW07449、GBW07453、GBW07454、GBW07456、GBW07457。

岩石国家一级标准物质:GBW07103、GBW07105、GBW07107、GBW07103、GBW07106、GBW07108、GBW07111、GBW07122。

以上标准物质均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。合成硅酸盐标准样品用于制作标准曲线;水系沉积物、土壤、岩石国家一级标准物质包含具有代表性的不同含量不同性质的标准物质,主要用于对标准曲线进行二次拟合以及对方法进行评价。

本实验的实际样品来自1:50000地球化学普查样品,外控样购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。实际样品和外控样均用于验证方法的重复性和可靠性。

1.4 实验过程

1.4.1 样品制备

准确称取试样(经105℃烘干3h)和缓冲剂各0.1000g于5mL陶瓷坩埚中,加入1颗直径4mm的小玛瑙珠后,将样品置于全自动振动搅拌仪中混合15min,待试样和缓冲剂完全混匀后装入下电极中,装紧压实。滴入2滴20g/L蔗糖溶液,置于烘箱中在105℃温度下干燥1h,待测。

1.4.2 标准系列

已有报道直接采用合成硅酸盐系列(GSES I-1~GSES I-8)建立标准曲线^[27-29],但是由于地质样品的岩性差异明显含量各异,基体差异较大,分析结

果存在误差;也有报道采用国家标准物质建立标准曲线^[30-31],这样虽然可以降低基体干扰,但是由于弧焰的漂移等因素带来偶然误差使曲线偏离,导致分析结果存在偏差。本方法采用合成硅酸盐标准曲线,使用不同种类、不同含量的国家一级标准物质 GBW07361、GBW07312、GBW07302、GBW07307、GBW07305a、GBW07402、GBW07403、GBW07406、GBW07408、GBW07430、GBW07454、GBW07456、GBW07103 对合成硅酸盐标准曲线进行第二次拟合,以降低基体的影响,保证实验结果的准确性,克服了上述两种曲线的缺陷。

2 结果与讨论

2.1 缓冲剂成分的探讨

在发射光谱分析中,缓冲剂的成分及其配比直接影响分析条件和分析结果,理论上如果能够找到一种合适的缓冲剂,将可以对元素周期表中的大部分元素进行准确检测。吴建华^[32]采用熔融技术以无污染液体缓冲剂准确测定了化探样品中 21 种元素;贡勇喜^[33]以 24% 硫粉、20% 氯化镉、21% 碘化铵、25% 焦硫酸钾、10% 氟化钠为缓冲剂,准确测定了化探样品中 19 种元素;吴冬梅等^[34]采用 94% 石墨粉、5% 氟化钠、1% 氧化镓试剂作为缓冲剂较好地测定了五氧化二铌中 18 种杂质元素。缓冲剂可以稀释样品,稳定电弧,调节被测元素的蒸发行为,控制电弧温度,最大程度地降低实验方法的检出限,提高方法的可靠性和准确度^[30,35]。大量文献对缓冲剂的成分、配比和作用机理作了详细描述^[30,36-37],建议采用焦硫酸钾、氟化钠、三氧化二铝、碳粉、硫粉、二氧化锆、二氧化硅、三氧化二铁、氧化镁等作为缓冲剂的成分。

本文采用焦硫酸钾、氟化钠、三氧化二铝、碳粉作为缓冲剂,钾、钠等元素的存在起到降低弧焰温度的作用,减少背景的影响,分析谱线强度也能够相应增强,最终达到降低方法检出限的目的。氟与极易形成难挥发性化合物的硼、铝等发生卤化反应,使其沸点大幅降低,生成易挥发化合物,提前蒸发,实现与二氧化硅等主成分的分离,从而降低二氧化硅、碳粉等物质对铝硼等元素测定的影响。适量的碳粉增加导电性,碳粉和焦硫酸钾的烧结作用可以减少甚至消除样品的喷溅。三氧化二铝使其与复杂的地质样品有相似的基体。

2.2 内标元素和曝光时间的确定

2.2.1 内标元素

地质样品的成分复杂,给内标元素的选择带来了很大困难,内标元素的选择常遵循的原则^[35]有:测试样品中不含所选的内标元素;内标元素要和被测元素的蒸发行为一致,激发能相近;加入的内标元素在样品中的含量保持不变,并且不能干扰被测元素。按照实验方法对合成硅酸盐标样 GBW07706 (GSESI-6) 进行处理,测试其蒸发曲线,如图 1 所示,锆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锆的含量比较均一,本实验通过外加内标元素(以二氧化锆的形式加入缓冲剂中),使其含量远远高于样品本身的含量,通常在 50 倍以上^[31],保证内标元素含量的一致性。综上,本文采用锆作为内标元素。

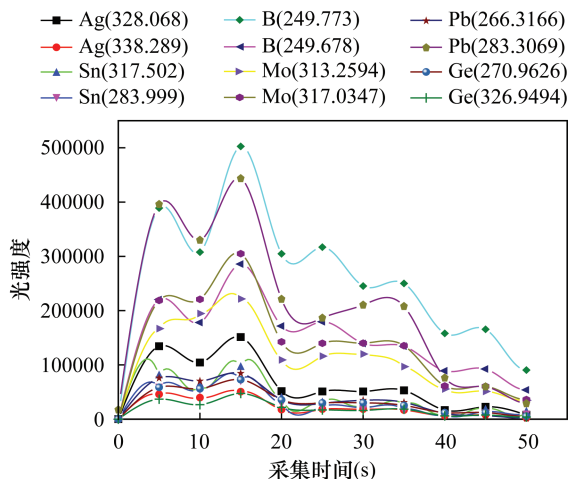


图1 蒸发曲线

Fig. 1 Evaporation curves

2.2.2 曝光时间

按照实验方法对合成硅酸盐标样 GBW07706 进行处理,平行 10 份,在不同的曝光时间下,记录其累积光强度。以累积光强度为纵轴,采集时间为横轴作图,如图 2 所示。在 0 ~ 30s 内,累积光强度随着采集时间的增加迅速增加,曲线较陡;在 30s 以后累积光强度随着采集时间增加缓慢,曲线趋于平滑。结合各元素的蒸发行为,本实验曝光时间选择 30s。

2.3 分析谱线和分析谱线转换值的确定

2.3.1 分析谱线和参考线

在实验中,选择的分析谱线时既要保证被测元素有足够的谱线强度和灵敏度,又要保证没有其他元素谱线的干扰。所以必须考虑地质样品中银锡硼

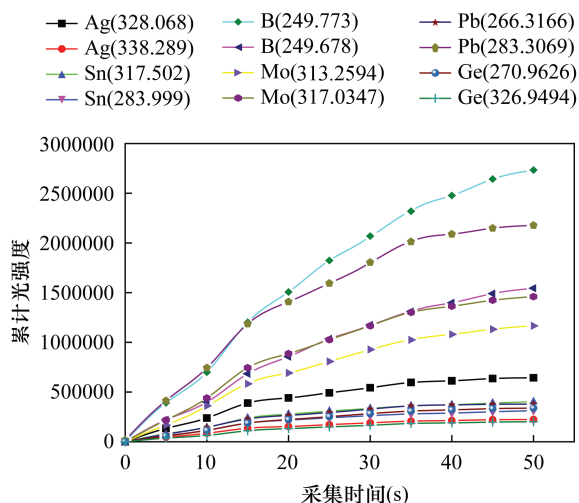


图2 光强度随采集时间的变化趋势

Fig. 2 Variation trend of light intensity as various collection times

钼铅等元素的存在形式的复杂性^[37]和硅铝铁钙镁等元素的干扰。特别是铁元素,由于铁分析谱线较复杂,当铁含量高时对银的干扰大。此外,还应考虑被测元素之间的相互干扰和谐线附近分子光谱的干扰,如氰分子谱、二氧化硅分子谱等。

实际工作中,分析含量高的样品时,采用灵敏度低的分析谱线;分析含量低的样品时,采用灵敏度高的分析谱线;长波的分析谱线选用长波的锗谱线作为参考,短波的分析谱线选用短波的锗谱线作为参考。实验结果表明,分析谱线选用情况如表1所示时,实验准确度($\Delta \log C$ 绝对值都小于0.10)等指标都满足测试要求。

表1 分析谱线、参考线、分析谱线转换值和测试范围

Table 1 Analytical line, reference line, conversion value and the measurement range of the method

待测元素	工作谱线 (nm)	参考线 (nm)	转换值 ($\mu\text{g/g}$)	测试范围 ($\mu\text{g/g}$)
Ag	328.068	326.9494	-	0 ~ 0.5
	338.289	326.9494	0.5	0.5 ~ 10
Sn	283.999	270.9626	8.5	8.5 ~ 100
	317.502	326.9494	-	0 ~ 8.5
B	249.678	270.9626	80	80 ~ 500
	249.773	270.9626	-	0 ~ 80
Mo	313.2594	326.9494	10	10 ~ 100
	317.0347	326.9494	-	0 ~ 10
Pb	266.3166	270.9626	Δ	Δ
	280.1990	270.9626	30	30 ~ 600
	283.3069	270.9626	-	0 ~ 30

注:“ Δ ”表示不使用该线,“-”表示在小于转换值使用该线。

2.3.2 分析谱线转换值(不同含量段使用不同的分析谱线)的确定

在237 ~ 348nm波长范围内实现了全谱测试。余宇等^[38]研究了镁元素对锡的影响,不同含量的镁对使用不同分析谱线测试锡时的影响千差万别,赋予了本文通过分析谱线转换值切换分析谱线的实际意义。合适的分析谱线转换值可以实现各被测元素使用其任意一条分析谱线,分析谱线转换值的引入,延伸了被测元素的线性范围^[39],省去了对高含量样品的稀释,简化了实验流程,减少了实验误差。根据实际样品含量情况确定分析谱线转换值,但是在不同的分析谱线下,标准曲线连接处必须是线性的。大量的实验表明,分析谱线转换值如表1所示时,获得了良好的实验结果。

2.3.3 分析谱线转换值对实验结果的影响

按照实验方法,对10个国家一级标准物质(GBW07427、GBW07304a、GBW07301、GBW07303、GBW07448、GBW07457、GBW07105、GBW07107、GBW07307a、GBW07358)进行实验。根据确定的分析谱线转换值,对高含量样品采用次灵敏度线,低含量样品采用最灵敏度线,分别在多条分析谱线和传统单分析谱线下进行实验,测定结果如表2所示。多分析谱线下,标准物质的 $\Delta \log C$ 绝对值普遍小于使用单工作谱线的 $\Delta \log C$ 绝对值,国家标准物质的测试结果接近认定值,而在单分析谱线分析时还存在超差的风险。

2.4 分析方法评价

2.4.1 方法检出限

按照实验方法,对合成硅酸盐标样基物和光谱缓冲剂等比例混匀,装于12个电极上,烘干后待测。以3倍标准偏差为检出限,本方法具有更低^[40-41]的检出限(表3)并且也满足DZ/T 0130—2006的要求,特别是银的检出限小于 $0.008 \mu\text{g/g}$,地质样品中银的测定结果将更加准确可靠,这对于地球化学研究具有非常重要的意义。

2.4.2 方法精密度的

按照实验方法,对9个国家一级标准物质(GBW07302、GBW07309、GBW07312、GBW07364、GBW07403、GBW07451、GBW052、GBW07454、GBW07103)测试12次,计算其标准偏差,分析结果列于表4。银锡硼钼铅测定值的相对标准偏差(RSD)分别为3.69% ~ 9.39%、3.23% ~ 8.66%、

表 2 转换值的使用对实验结果的影响

Table 2 Effect of conversion values on the analytical results of the method

待测元素	项目	GBW07427		GBW07304a		GBW07301		GBW07303		GBW07448	
		元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$
Ag	认定值	0.067	-	0.22	-	0.048	-	0.59	-	0.05	-
	多线测定值	0.072	0.031	0.23	0.011	0.046	-0.019	0.56	-0.022	0.056	0.050
	328.068nm 测定值	0.072	0.031	0.23	0.011	0.046	-0.019	0.55	-0.032	0.056	0.050
	338.289nm 测定值	0.078	0.065	0.16	-0.148	0.026	-0.260	0.56	-0.022	0.061	0.087
Sn	认定值	3.3	-	4	-	3.1	-	3.4	-	2.3	-
	多线测定值	3.52	0.028	3.95	-0.005	3.22	0.017	3.47	0.009	2.97	0.111
	317.502nm 测定值	3.52	0.028	3.95	-0.005	3.22	0.017	3.47	0.009	2.97	0.111
	283.999nm 测定值	3.74	0.054	2.94	-0.134	3.47	0.049	3.33	-0.009	2.93	0.105
B	认定值	46	-	91	-	4.6	-	33	-	51	-
	多线测定值	51.7	0.051	87.1	-0.019	4.49	-0.010	37.0	0.049	48.7	-0.020
	249.773nm 测定值	51.7	0.051	77.6	-0.069	4.49	-0.010	37.0	0.049	48.7	-0.020
	249.678nm 测定值	52.5	0.057	87.1	-0.019	4.92	0.029	36.3	0.041	48.6	-0.021
Mo	认定值	0.48	-	1.6	-	0.74	-	92	-	0.61	-
	多线测定值	0.49	0.011	1.63	0.007	0.67	-0.044	90.6	-0.007	0.63	0.012
	313.2594nm 测定值	0.49	0.011	1.63	0.007	0.67	-0.044	79.2	-0.065	0.63	0.012
	317.0347nm 测定值	0.45	-0.026	1.03	-0.190	0.63	-0.072	90.6	-0.007	0.55	-0.043
Pb	认定值	21.6	-	68	-	24	-	40	-	18.7	-
	多线测定值	21.7	0.002	65.8	-0.014	27.5	0.060	38.7	-0.015	19.4	0.016
	283.3069nm 测定值	21.7	0.002	58.3	-0.067	27.5	0.060	34.7	-0.061	19.4	0.016
	280.199nm 测定值	23.2	0.032	65.8	-0.014	28.0	0.067	38.7	-0.015	20.2	0.034
待测元素	项目	GBW07457		GBW07105		GBW07107		GBW07307a		GBW07358	
		元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$	元素含量 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta\lg C$
Ag	认定值	0.13	-	0.04	-	0.047	-	1.2	-	0.14	-
	多线测定值	0.12	-0.028	0.046	0.064	0.043	-0.038	1.2	0.003	0.135	-0.014
	328.068nm 测定值	0.12	-0.028	0.046	0.064	0.043	-0.038	1.3	0.023	0.135	-0.014
	338.289nm 测定值	0.11	-0.054	0.044	0.042	0.025	-0.280	1.2	0.003	0.129	-0.037
Sn	认定值	8.7	-	2	-	2	-	2.5	-	2.5	-
	多线测定值	8.88	0.009	2.53	0.102	2.16	0.033	2.36	-0.025	2.17	-0.061
	317.502nm 测定值	9.24	0.026	2.66	0.124	2.16	0.033	2.36	-0.025	2.17	-0.061
	283.999nm 测定值	8.88	0.009	2.66	0.124	2.34	0.067	2.18	-0.060	2.17	-0.061
B	认定值	64	-	3.5	-	154	-	195	-	53	-
	多线测定值	68.8	0.032	3.77	0.033	152	-0.006	202	0.016	57.9	0.038
	249.773nm 测定值	68.8	0.032	3.77	0.033	137	-0.051	204	0.019	57.9	0.038
	249.678nm 测定值	81.5	0.105	4.77	0.135	152	-0.006	202	0.016	57.6	0.037
Mo	认定值	1.18	-	2.6	-	0.35	-	0.82	-	0.94	-
	多线测定值	1.02	-0.065	2.61	0.001	0.35	0.006	0.76	-0.031	0.91	-0.016
	313.2594nm 测定值	1.02	-0.065	3.33	0.108	0.35	0.006	0.76	-0.031	0.91	-0.016
	317.0347nm 测定值	0.87	-0.130	2.61	0.001	0.57	0.213	0.67	-0.088	0.87	-0.033
Pb	认定值	61	-	7.2	-	8.7	-	555	-	210	-
	多线测定值	50.7	-0.080	7.83	0.036	7.77	-0.049	630	0.055	203	-0.015
	283.3069nm 测定值	50.1	-0.086	7.83	0.036	7.77	-0.049	474	-0.069	183	-0.060
	280.199nm 测定值	50.7	-0.080	8.34	0.064	9.99	0.060	630	0.055	203	-0.015

表3 方法检出限

Table 3 Detection limits of the method

待测元素	分次测定值 ($\mu\text{g/g}$)						标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	检出限 ($\mu\text{g/g}$)
Ag	0.017	0.016	0.019	0.02	0.021	0.016	0.003	0.0077
	0.021	0.015	0.017	0.021	0.024	0.018		
Sn	0.26	0.27	0.15	0.36	0.25	0.29	0.062	0.19
	0.19	0.30	0.23	0.33	0.21	0.20		
B	1.74	2.2	1.72	2.09	2.19	1.54	0.230	0.68
	1.87	2.02	1.68	2.08	2.10	1.68		
Mo	0.16	0.16	0.17	0.13	0.13	0.13	0.019	0.058
	0.16	0.13	0.14	0.15	0.19	0.14		
Pb	1.17	1.48	0.96	1.23	1.37	1.16	0.160	0.49
	1.15	1.32	1.17	1.02	0.94	1.29		

4.56% ~ 8.06%、4.40% ~ 9.17%、3.35% ~ 6.66%。本方法具有更优的精密度并且满足 DZ/T 0130—2006 的要求, RSD 全部都小于 10%, 实验结果超差的可能性将显著降低。

2.4.3 方法准确度

按照本文实验方法,对 5 个不同含量、不同地区的土壤标准物质 GBW07404、GBW07405、GBW07449、GBW07453、GBW07457, 5 个不同含量、不同地区的水系沉积物标准物质 GBW07301、GBW07303、GBW07311、GBW07302a、GBW07307a, 5 个不同含量不同岩性的岩石标准物质 GBW07103、GBW07106、GBW07108、GBW07111、GBW07122 进行准确度实验,结果列于表 5。由表中的数据表明, $\Delta \log C$ 绝对值几乎都小于 0.10, 满足 DZ/T 0130—2006 的要求。

表4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

待测元素	项目	GBW07302	GBW07309	GBW07312	GBW07364	GBW07403	GBW07451	GBW07452	GBW07454	GBW07103
Ag	含量平均值($\mu\text{g/g}$)	0.060	0.085	1.10	0.13	0.086	0.069	0.072	0.078	0.035
	标准偏差	0.0044	0.0040	0.040	0.0070	0.0046	0.0057	0.0047	0.0046	0.0033
	RSD(%)	7.33	4.74	3.69	5.37	5.29	8.32	6.56	5.90	9.39
Sn	含量平均值($\mu\text{g/g}$)	29.0	2.43	69.6	1.79	2.61	2.15	3.32	2.91	13.5
	标准偏差	2.44	0.19	6.08	0.058	0.21	0.13	0.14	0.17	1.10
	RSD(%)	7.76	7.93	8.66	3.23	7.62	6.18	4.10	5.91	8.17
B	含量平均值($\mu\text{g/g}$)	10.4	55.3	24.0	37.1	22.1	52.0	76.4	50.9	20.7
	标准偏差	0.63	2.52	1.66	2.69	1.57	3.83	4.31	3.58	1.66
	RSD(%)	6.43	4.56	6.93	7.25	8.06	7.36	5.64	7.04	8.05
Mo	含量平均值($\mu\text{g/g}$)	2.16	0.58	7.68	1.53	0.31	0.57	0.59	0.68	3.67
	标准偏差	0.095	0.043	0.37	0.11	0.028	0.044	0.034	0.046	0.25
	RSD(%)	4.40	7.41	4.79	7.41	9.17	7.77	5.85	6.82	6.94
Pb	含量平均值($\mu\text{g/g}$)	40.6	23.4	295	26.1	27.1	25.6	25.8	22.5	33.1
	标准偏差	1.82	1.30	19.68	1.50	1.51	1.13	0.86	0.84	1.68
	RSD(%)	4.49	5.54	6.66	5.74	5.59	4.42	3.35	3.74	5.09

2.5 实际样品和外控样的检测

2.5.1 实际样品

按照实验方法,在两个不同的时间对 200 个样品(包括水系沉积物和土壤)进行处理,验证方法的重复性。以两次测量结果之差除以两次测量结果之和的绝对值小于 0.25 为合格。实验结果表明银锡硼钼铅的合格率分别为 92%、96%、100%、94%、98%, 满足区域地球化学 1:200000 和 1:50000 的要求,说明本方法的重复性很好。

2.5.2 外控样

按照实验方法,对 200 个外控样进行处理,将处理后的样品上机测试,验证方法的可靠性。以合格率大于等于 90% 为标准,测试结果表明银锡硼的合格率为 100%, 钼铅的合格率为 100% (ICP-MS 数据), 满足区域地球化学 1:200000 和 1:50000 的要求,说明本方法是可靠的。

3 结论

本文应用全谱发射光谱法,在最佳的缓冲剂成分分配比和适宜的内标元素下,应用 13 个不同类型的国家一级标准物质对合成硅酸盐标准曲线进行第二次拟合以降低基体干扰,对同一元素的不同含量段使用其不同的分析谱线,延伸了标准曲线的线性范围,标准物质的测定值相比于使用单谱线的测定结果更加接近其认定值。银锡硼钼铅的检出限分别为 $0.0077\mu\text{g/g}$ 、 $0.19\mu\text{g/g}$ 、 $0.68\mu\text{g/g}$ 、 $0.058\mu\text{g/g}$ 、 $0.49\mu\text{g/g}$, 优于文献值和地球化学普查的规定值; 准确度和精密度满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求,适用于大批量地球化学样品的分析测试。

表5 方法准确度

Table 5 Accuracy tests of the method

标准物质 编号	项目	Ag	Sn	B	Mo	Pb
GBW07404	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.067	4.88	105	2.46	54.4
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.070	5.70	97.0	2.60	58.5
	$\Delta\log C$	-0.020	-0.067	0.033	-0.025	-0.032
GBW07405	测定值($\mu\text{g/g}$)	3.6	15.5	65.5	4.28	498
	认定值($\mu\text{g/g}$)	4.4	17.7	53.0	4.60	552
	$\Delta\log C$	-0.085	-0.056	0.092	-0.032	-0.045
GBW07449	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.076	1.52	148	3.04	11.5
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.068	1.80	143	3.20	13.4
	$\Delta\log C$	0.047	-0.073	0.015	-0.022	-0.066
GBW07453	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.090	6.08	81.9	1.12	45.1
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.092	6.20	83.0	1.10	40.0
	$\Delta\log C$	-0.008	-0.009	-0.006	0.009	0.052
GBW07457	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.12	8.63	77.1	1.14	54.0
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.13	8.70	80.0	1.18	61.0
	$\Delta\log C$	-0.038	-0.004	-0.016	-0.014	-0.053
GBW07301	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.046	3.28	4.92	0.68	20.6
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.048	3.10	4.60	0.74	24.4
	$\Delta\log C$	-0.023	0.024	0.029	-0.039	-0.073
GBW07303	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.66	2.93	38.6	95.1	35.7
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.59	3.40	33.0	92.0	40.0
	$\Delta\log C$	0.047	-0.064	0.068	0.015	-0.049
GBW07311	测定值($\mu\text{g/g}$)	2.8	343.2	66.5	6.05	644
	认定值($\mu\text{g/g}$)	3.2	370.0	68.0	5.90	636
	$\Delta\log C$	-0.051	-0.033	-0.010	0.011	0.006
GBW07302a	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.041	9.42	7.84	0.97	36.3
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.040	8.60	9.70	1.10	35.0
	$\Delta\log C$	0.015	0.040	-0.092	-0.053	0.016
GBW07307a	测定值($\mu\text{g/g}$)	1.2	2.11	176	0.69	511
	认定值($\mu\text{g/g}$)	1.2	2.50	195	0.82	555
	$\Delta\log C$	0.008	-0.073	-0.045	-0.078	-0.036
GBW07103	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.032	15.3	23.8	3.40	35.1
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.033	12.5	24.0	3.50	31.0
	$\Delta\log C$	-0.009	0.087	-0.004	-0.013	0.054
GBW07106	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.068	1.40	37.4	0.85	10.4
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.062	1.10	34.0	0.76	7.60
	$\Delta\log C$	0.037	0.104	0.042	0.050	0.137
GBW07108	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.041	1.11	17.9	0.37	18.0
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.043	0.98	16.0	0.38	18.3
	$\Delta\log C$	-0.021	0.054	0.050	-0.016	-0.008
GBW07111	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.054	1.55	3.31	0.60	19.1
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.066	1.44	3.92	0.47	19.8
	$\Delta\log C$	-0.086	0.033	-0.073	0.105	-0.015
GBW07122	测定值($\mu\text{g/g}$)	0.060	0.88	10.1	0.18	8.82
	认定值($\mu\text{g/g}$)	0.050	0.80	12.0	0.16	9.00
	$\Delta\log C$	0.079	0.042	-0.074	0.060	-0.009

本方法能够一次性快速、准确地测定银锡硼钼铅,降低了人力物力成本,在整个实验过程中采用固体粉末进样,避免了使用大量的对人体和环境有害的无机酸碱,是一种绿色分析方法。今后通过进一步实验,研制出一种合适检测元素周期表大部分元素的缓冲剂,是拓展发射光谱法应用范围的发展方向。

4 参考文献

- [1] 张文华,王彦东,吴冬梅,等. 交流电弧直读光谱法快速测定地球化学样品中的银、锡、硼、钼、铅[J]. 中国无机分析化学,2013,3(4):16-19.
Zhang W H, Wang Y D, Wu D M, et al. Rapid determination of silver, tin, boron, molybdenum and lead in geochemical samples by AC arc direct - reading spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2013,3(4):16-19.
- [2] 肖细炼,王亚夫,陈燕波,等. 交流电弧光电直读发射光谱法测定地球化学样品中银硼锡[J]. 冶金分析,2018,38(7):27-32.
Xiao X L, Wang Y F, Chen Y B, et al. Determination of silver, boron and tin in geochemical samples by alternating current arc optoelectronic direct reading emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2018,38(7):27-32.
- [3] 聂高升. CCD-I型平面光栅电弧直读发射光谱仪测Ag、B、Sn、Pb、Mo[J]. 四川地质学报,2018,38(2):342-344.
Nie G S. Detection of Ag, B, Sn, Pb and Mo by plane grating arc direct - reading emission spectrometry CCD - I[J]. Acta Geologica Sichuan,2018,38(2):342-344.
- [4] 朱小龙. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定钕铁硼磁体中铅含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(2):9-11.
Zhu X L. Determination of lead in neodymium - iron - boron with ICP - OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(2):9-11.
- [5] 肖立青,谭雨娟,苏卫汉,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的钨、钼、锡[J]. 中国无机分析化学,2013,3(2):35-38.
Xiao L Q, Tan L J, Su W H, et al. Determination of W, Mo, Sn in geological samples by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2013,3(2):35-38.

- [6] 杨柳,高慧莉,汪寅夫,等.电感耦合等离子体发射光谱法测高纯银中19种微量元素[J].地质与资源,2019,28(1):95-97.
Yang L, Gao H L, Wang Y F, et al. Determination of nineteen trace elements in high purity silver by ICP-AES[J]. Geology and Resources, 2019, 28(1): 95-97.
- [7] 惠泊宁,李维敏,任洁,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定N36锆合金中微量钼和铅[J].分析测试技术与仪器,2019,25(1):15-21.
Hui B N, Li W M, Ren J, et al. Determination of trace molybdenum and lead in N36 zirconium alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2019, 25(1): 15-21.
- [8] 杨新能,陈德,李小青.碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中铬铌钨钨锡[J].冶金分析,2019,39(12):55-60.
Yang X N, Chen D, Li X Q. Determination of chromium, niobium, molybdenum, tungsten, tin in iron ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with alkali fusion [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(12): 55-60.
- [9] 乐淑葵,段永梅.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J].中国无机分析化学,2015,5(3):16-19.
Yue S K, Duan Y M. Determination of heavy metal elements in soil by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3): 16-19.
- [10] 于亚辉,闫红岭,陈浩风,等.电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的银[J].理化检验(化学分册),2016,52(7):834-836.
Yu Y H, Yan H L, Chen H F, et al. Determination of silver in geological sample by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(7): 834-836.
- [11] 凤海元,马海萍.溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定区域地球化学调查样品中6种元素的影响[J].冶金分析,2016,36(8):18-24.
Feng H Y, Ma H P. Influence of sample dissolution method on the determination of six elements in regional geochemical survey sample by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(8): 18-24.
- [12] 杭乐,徐周毅,杭纬,等.中国原子光谱技术及应用发展近况[J].光谱学与光谱分析,2019,39(5):1329-1339.
Hang L, Xu Z Y, Hang W, et al. Recent technical and application development of atomic spectrometry in China [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(5): 1329-1339.
- [13] 阳国运,唐裴颖,张洁,等.电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的硼碘锡锗[J].岩矿测试,2019,38(2):154-159.
Yang G Y, Tang P Y, Zhang J, et al. Determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 154-159.
- [14] 杨贤,张洁,蔡金芳,等.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼[J].冶金分析,2014,34(6):7-10.
Yang X, Zhang J, Cai J F, et al. Determination of boron in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 7-10.
- [15] Satyanarayanan M, Balaram V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1): 1-15.
- [16] 杨风云,高会艳,徐霞,等.火焰原子吸收分光光度法测定铅精矿中高含量银[J].化学分析计量,2019,28(6):85-88.
Yang F Y, Gao H Y, Xu X, et al. Determination of high silver content in lead concentrate by flame atomic absorption spectrophotometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(6): 85-88.
- [17] 任俊涛,班俊生.容量瓶消解称量-火焰原子吸收分光光度法测定地质样品中的银[J].黄金,2018,39(5):78-80.
Ren J T, Ban J S. Determination of silver in geological samples by FAAS with volumetric flask digestion and solution weighting method [J]. Gold, 2018, 39(5): 78-80.
- [18] 牛明,裴彦.浅析分光光度法测定地质样品中微量锡[J].世界有色金属,2017(5):240-241.
Niu M, Pei Y. Spectrophotometric determination of trace tin in geological samples [J]. World Nonferrous Metals, 2017(5): 240-241.
- [19] Rahman M U, Kazi T G, Shaikh H, et al. Fractionation of manganese in soil samples collected from the Lakhra coal field in Pakistan using two modes of atomic absorption spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(6): 258-263.
- [20] 王娜,徐铁民,魏双,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J].岩矿测试,2020,39(1):68-76.
Wang N, Xu T M, Wei S, et al. Determination of rare

- earth elements in ultra - fine rock and soil samples by ICP - MS using microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1) : 68 - 76.
- [21] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊, 等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(3) : 326 - 332.
- Lei Z C, Han S Q T, Jiang C J, et al. Determination of tin in primary ores by inductively coupled plasma mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3) : 326 - 332.
- [22] 陈伟锐, 董薇. 电弧原子发射光谱法测定地球化学勘查样品中镍元素 [J]. *广东化工*, 2013, 40(18) : 125 - 126.
- Chen W R, Dong W. Determination of Ni in geochemical exploration samples by emission spectrometry [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40(18) : 125 - 126.
- [23] 张文华, 王彦东, 吴冬梅, 等. 交、直流电弧直读光谱仪的研制及其应用 [J]. *光谱仪器与分析*, 2011(增刊1) : 96 - 104.
- Zhang W H, Wang Y D, Wu D M, et al. Development and application of DC and AC direct reading arc emission spectrometer [J]. *Spectral Instruments and Analysis*, 2011(Supplement 1) : 96 - 104.
- [24] 俞晓峰, 李锐, 寿森钧, 等. 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 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1) : 40 - 47.
- Yu X F, Li R, Shou M J, et al. Development and application of full spectrum direct reading arc emission spectrometer E5000 and its application in geochemical sample analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(1) : 40 - 47.
- [25] 李小辉, 孙慧莹, 于亚辉等. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中银锡硼 [J]. *冶金分析*, 2017, 37(4) : 16 - 21.
- Li X H, Sun H Y, Yu Y H. Determination of silver, tin and boron in geochemical sample by alternating current (AC) arc emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(4) : 16 - 21.
- [26] 马彤宇. CCD - I 型平面光栅电弧直读发射光谱仪测定地球化学样品中银锡硼 [J]. *资源信息与工程*, 2017, 32(4) : 99 - 102.
- Ma T Y. Determination of Ag, Sn and B in geochemical samples by CCD - I plane grating electric arc direct reading emission spectrometer [J]. *Resource Information and Engineering*, 2017, 32(4) : 99 - 102.
- [27] 胡跃波, 石亚萍, 李蓓, 等. 交流电弧原子发射光谱法测定地质样品中的微量银 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2015, 51(10) : 1414 - 1417.
- Hu Y B, Shi Y P, Li B, et al. Determination of trace silver in geological samples by AC - AES [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(10) : 1414 - 1417.
- [28] 高晶. 发射光谱法测定铅锡银 [J]. *西部探矿工程*, 2013(1) : 115 - 117.
- Gao J. Determination of lead tin and silver by atomic emission spectroscopy [J]. *West - China Exploration Engineering*, 2013(1) : 115 - 117.
- [29] 郭颖超, 张晓敏, 姚福存, 等. CCD - I 型平面光栅电弧直读发射光谱仪测定地球化学样品中银锡硼 [J]. *黄金*, 2016, 37(10) : 85 - 88.
- Guo Y C, Zhang X M, Yao F C, et al. Determination of Ag, B and Sn in geochemical samples by CCD - I plane grating electric arc direct reading emission spectrometer [J]. *Gold*, 2016, 37(10) : 85 - 88.
- [30] 王承娟, 乐兵. 直流电弧原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡和钼 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2017, 53(11) : 1470 - 1473.
- Wang C J, Yue B. Determination of Ag, B, Sn and Mo in geochemical samples by DC arc direct reading emission spectrometer [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(11) : 1470 - 1473.
- [31] 郝志红, 姚建贞, 唐瑞玲, 等. 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 [J]. *地质学报*, 2016, 90(8) : 2070 - 2082.
- Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Study on the method for the determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples by AC - arc direct reading atomic emission spectroscopy [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(8) : 2070 - 2082.
- [32] 吴建华. 应用熔融技术电弧发射光谱法测定区域化探样品中 20 多个元素 [J]. *甘肃科技*, 2010, 26(1) : 61 - 63.
- Wu J H. Determination of more than 20 elements in regional geochemical samples by arc emission spectrometry [J]. *Gansu Science and Technology*, 2010, 26(1) : 61 - 63.
- [33] 贡勇喜. 发射光谱法测定化探样品中银钨等 19 个微量元素 [J]. *江西建材*, 2016(16) : 229 - 232.
- Gong Y X. Determination of more than 19 trace elements in geochemical samples by emission spectrometry [J]. *Jiangxi Building Materials*, 2016(16) : 229 - 232.
- [34] 吴冬梅, 赵燕秋, 付国余. 全谱电弧发射光谱法测定五氧化二钨中 18 种杂质元素 [J]. *冶金分析*, 2020, 40(1) : 40 - 45.
- Wu D M, Zhao Y Q, Fu G Y. Determination of eighteen

- impurity elements in niobium pentoxide by full spectrum arc emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(1): 40-45.
- [35] 杨俊, 代阿芳, 林庆文, 等. 直读发射光谱仪测定地质样品中银、硼和锡的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 50(11): 1296-1299.
- Yang J, Dai A F, Lin Q W, et al. Determination of Ag, B and Sn in geochemical samples with direct reading atomic emission spectrometer [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 50(11): 1296-1299.
- [36] 赵丽. 粉末固体进样-电弧直读发射光谱法测试地球化学样品多元素方法研究[J]. *化学工程与装备*, 2017(6): 240-242.
- Zhao L. Determination of elements in geochemical samples for powder solid sampling by arc direct reading emission spectrometry [J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2017(6): 240-242.
- [37] 龙志武, 李志雄, 赵刚, 等. 直读发射光谱法测定银硼钼锡铅的载体缓冲剂研究[J]. *黄金*, 2017, 38(1): 76-79.
- Long Z W, Li Z X, Zhao G, et al. Study on carrier buffer in the determination of Ag, B, Mo, Sn and Pb by direct reading emission spectrometry [J]. *Gold*, 2017, 38(1): 76-79.
- [38] 余宇, 和振云, 毛振才, 等. 交流电弧发射光谱的不同灵敏度谱线测定锡[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(1): 44-47.
- Yu Y, He Z Y, Mao Z C, et al. Determination of tin by spectral lines with different sensitivity of alternating current arc emission spectroscopy [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(1): 44-47.
- [39] 吴冬梅, 赵燕秋, 付国余, 等. 多工作曲线-全谱交直流电弧发射光谱法测定地质样品中的铅含量[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(3): 16-18.
- Wu D M, Zhao Y Q, Fu G Y, et al. Determination of lead in geological samples by full spectrum AC/DC arc emission spectrometry with a multi-calibration curve [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(3): 16-18.
- [40] 李亚静, 李士杰, 唐秀婷, 等. CCD-I型平面光栅电弧直读发射光谱法测定化探样品中铅、锡、钼、铜、银、锌[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(6): 29-35.
- Li Y J, Li S J, Tang X T, et al. Determination of Pb, Sn, Mo, Cu, Ag and Zn in geochemical exploration samples by CCD-I plane grating electric arc direct reading emission spectrometer [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(6): 29-35.
- [41] 王彩玉, 刘玖芬, 李君强, 等. AES-7200型专用发射光谱仪在地质样品分析中的应用[J]. *黄金*, 2016, 37(4): 77-80.
- Wang C Y, Liu J F, Li J Q, et al. Application of AES-7200 emission spectrometer in geologic samples analysis [J]. *Gold*, 2016, 37(4): 77-80.

Simultaneous Determination of Silver, Boron, Tin, Molybdenum and Lead in Geological Samples by Atomic Emission Spectrometer with Full Spectrum

HUANG Hai-bo, SHEN Jia-lin*, CHEN Yu, LIU Jian-kun

(Nanjing Center of Geological Survey, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A method was established to detect the contents of silver, boron, tin, molybdenum and lead in geological sample with a full spectrum atomic emission spectrometer.
- (2) Analytical line conversion values were established to extend the linear range of the standard curve and ensure that samples with different content were analyzed using a different analytical line.
- (3) Many first-class standard materials to linear fitting of the synthetic silicate standard materials curve were used to eliminate matrix interference.
- (4) The process of the experiment was simple and had no contamination of solid powder, the analytical speed of the method was high, and the detection limit was lower than former research results.

ABSTRACT

BACKGROUND: The contents of silver, tin, boron, molybdenum, and lead in geological samples are extremely important for studying the metallogenic regularity and for geochemical prospecting. Current analytical methods rarely determine silver, tin, boron, molybdenum, and lead simultaneously.

OBJECTIVES: To establish a method to simultaneously determine silver, tin, boron, molybdenum and lead in geological samples.

METHODS: To eliminate the matrix interference, first - class standard materials (rock, soil and water sediments) were used for linear fitting of the synthetic silicate standard materials curve. By setting analytical line conversion values, different analytical line can be used for samples with different contents.

RESULTS: The detection limits of silver, tin, boron, molybdenum, and lead were $0.0077\mu\text{g/g}$, $0.19\mu\text{g/g}$, $0.68\mu\text{g/g}$, $0.058\mu\text{g/g}$, $0.49\mu\text{g/g}$, respectively. The precisions of the method were $3.23\% - 9.39\%$. The measured value of national first class standard materials including soil, water sediments and rock by this method was in accordance with standard values, with an absolute value of $\Delta\log C < 0.10$. The qualified rates of actual sample were $92\% - 98\%$, and the qualified rate of the inspection sample was 100% .

CONCLUSIONS: This method is easy to apply and can be used to analyze samples rapidly. It can also be used to avoid contamination during sample dilution. Compared with traditional atomic emission spectrometry that uses a single analytical spectrum line, this method can be used to obtain a value which is closer to the standard value of national standard materials. The detection limit of this method is much lower than the standard value of the specification of testing quality management for geological laboratories.

KEY WORDS: geological sample; metal and non - metal elements; full spectrum; atomic emission spectrometry; second fitting; analytical line conversion values