

同一溶样体系快速测定化探样品中 铜铅锌砷锑铋汞

刘玖芬, 刘淑亮

(中国人民武装警察部队黄金第七支队, 山东 烟台 264004)

摘 要 文章采用王水溶剂常压水浴溶样, 在同一溶样体系分别采用原子荧光测试砷锑铋汞和原子吸收测试铜铅锌, 砷、锑、铋、汞 4 种元素的溶样方法、测试方法和标准方法一致, 所以没有再进行方法验证; 铜、铅、锌分析方法的检出限、准确度、精密度符合规范要求。对我部矿区样品, 用本文方法与标准方法进行了比对试验, 2 种分析结果吻合; 用 t 检验法对 2 种方法进行了系统误差检验, 结果表明 2 种方法间没有系统误差存在。

关键词 地质学; 化探样品; 铜铅锌砷锑铋汞; 同一溶样体系

近年来, 随着地质找矿工作的不断延伸与发展, 对实验测试要求样品大 (万件)、分析元素多 (15~25 种)、时间短 (3~4 个月)。大量化探样品的多元素分析成为基层地质实验室主要的测试工作。随着科技的发展, 许多新型的测试手段也随之产生, 主要体现在 X-射线荧光光谱仪 (XRF)、等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)、等离子体质谱仪 (ICP-MS) 等现代大型的多元素分析测试仪器的应用 (尹明, 2009), 要普及这些新型测试方法还需要很长的一段时间。现在基层地质实验室以原子吸收和原子荧光为主体配套方法分析铜铅锌砷锑铋汞, 传统的原子吸收测试铜、铅、锌 (地质矿产部科学技术司实验管理处, 1993) 和原子荧光测试砷、锑、铋、汞 (邱宏喜等, 2007), 需要 2 次称样、2 次溶样, 工作量大、成本高、周期长, 对时间和资源都是一种浪费, 而且高温电热板溶样, 酸挥发严重, 造成环境严重污染及影响操作人员身心健康。针对以上缺点, 本文提出了采用王水溶剂常压水浴溶样, 在同一溶样体系中分别采用原子荧光测试砷、锑、铋、汞和原子吸收测试铜、铅、锌, 分析方法的准确度、精密度符合要求 (中国标准出版社, 2006)。此分析方法可提高检测效率, 降低生产成本, 减少环境污染。

1 实验部分

1.1 仪器和工作参数

AFS-230E 型双道原子荧光光度计 (北京科创海光有限公司), 砷、锑、铋、汞空心阴极灯 (北京真空电子技术研究所); GGX-9 型原子吸收分光光度计 (北京地质仪器厂), 铜、铅、锌空心阴极灯 (河北衡水宁强光源有限公司)。

实验确定的 AFS-230E 型双道原子荧光光度计和 GGX-9 型原子吸收分光光度计的工作条件见表 1、2。

1.2 主要试剂

砷、锑、铋、汞、铜、铅、锌标准储备溶液均为 1.0 000 g/L, 逐级稀释为标准工作溶液; 硼氢化钾溶液: 7 g/L, 0.04 mol/L 的 KOH 介质。

硫脲-抗坏血酸混合还原掩蔽剂: 20 g/L 称取 1 g 硫脲和 1 g 抗坏血酸, 溶于 100 ml 水中, 现用现配。

水合联胺溶液: 2% 称取 2 克水合联胺溶于 100 毫升水中, 现用现配。

实验中所用盐酸为优级纯 (检查无汞), 其他试剂均为分析纯。

表 1 AFS-230E 型双道原子荧光光度计工作参数

	As	Sb	Bi	Hg
光电倍增管负高压/V	280	280	290	290
原子化器高度/mm	8	8	8	8
灯电流/mA	40	45	65	18
载气流量/(ml·min ⁻¹)	300	300	300	300
屏蔽气流量/(ml·min ⁻¹)	900	900	900	900

表 2 GGX-9 型原子吸收分光光度计工作参数

	Cu	Pb	Zn
灯电流/mA	5.0	5.0	5.0
波长/nm	324.8	283.3	213.8
乙炔流量(L·min ⁻¹)	1.5	1.5	1.5
狭缝/nm	0.2	0.2	0.2
燃烧器高度/mm	7.5	7.5	7.5
空气流量(L·min ⁻¹)	6.0	6.0	6.0

2 样品分析

准确称取 0.1 000~0.5 000 g 样品（视样品含量）于 25 ml 比色管中，用少量水将样品润湿，加入新配制的（1+1）王水 5 ml，摇散溶液底部的样品（应注意尽量不要使样品粘在比色管内壁上），不盖塞置沸水浴中加热 1 h，期间将试管逐个取出摇动 2 次，取下冷却到室温后，用 10% 的盐酸定容，溶液放置澄清（不能用水定容，防止锑铋水解）（武汉大学，1994）。原子吸收测定铜、铅、锌；取 10 ml，加入 0.5 ml 的 N₂H₄·H₂O 溶液，充分摇动，加 10 ml 硫脲-抗坏血酸混合还原掩蔽剂，摇匀，原子荧光测定砷锑铋汞。

3 结果与讨论

3.1 溶样方法的选择

用原子吸收光谱法测试铜、铅、锌溶样的方法有：王水溶剂、电热板加热溶解法（地质矿产部科学技术司实验管理处，1993）和高氯酸-硝酸-氢氟酸混合酸溶剂电热板加热溶样法（肖正辉，1997）。用原子荧光法测试砷、锑、铋、汞的溶样方法是王水溶剂常压水浴溶样（邱宏喜等，2007）。电热板高温加热溶样法不适于砷、锑、铋、汞，因为这几种元素的化合物易挥发（武汉大学，1994）。高氯酸-硝酸-氢氟酸混合酸溶样使样品全溶，溶液中的干扰元素增多，影响待测元素的测试；王水溶样则不完全破坏样品，溶液干扰元素含量较低（郭敬化等，2009），有利于待测元素的测试，所以本文选用王水溶剂常压水浴溶样。

3.2 铜、铅、锌分析方法准确性验证

为了验证本方法适用于某矿区的样品，取某所属不同矿区的样品，用本方法和标准方法（地质矿产部科学技术司实验管理处，1993）对铜、铅、锌进行了比对试验。

取矿区样品 10 件，每件称取同样质量的 2 份，1 份按标准方法（地质矿产部科学技术司实验管理处，1993）进行测试，得到表 3 中的“标法”结果。1 份按本文 1.3 样品分析步骤对铜、铅、锌进行测试，得到表 3 中的“本法”结果。表 3 中 RD% ≤ ±30%，即表示 2 种分析方法的结果相吻合。

3.3 检出限

在原子吸收、原子荧光测定条件下连续测定空白溶液 12 次，以定容 25 ml、称样 0.5 g 计算，其平均值的 3 倍标准偏差对应的浓度值为各元素的检出限，结果见表 4。

3.4 准确度和精密度试验

按上述样品分析步骤对 GBW07301~GBW07312 系列的 12 个国家标准物质中的每个标准物质进行平行分析 12 次，铜、铅、锌元素的测试结果如表 5。

表 3 样品中铜铅锌元素分析结果比对 ($w_B/10^{-6}$)

样品编号	Cu			Pb			Zn		
	本法	标法	RD/%	本法	标法	RD/%	本法	标法	RD/%
样品 1	11.2	8.37	28.9	7.94	8.53	-7.2	35.7	39.5	-10.1
样品 2	22.9	22.7	0.9	35.9	36.9	-2.7	30.4	25.2	18.7
样品 3	5.00	5.59	-11.1	24.8	20.7	18.0	31.5	30.6	2.9
样品 4	7.91	8.40	-6.0	11.4	10.7	6.3	14.8	11.9	21.7
样品 5	24.0	24.5	-1.9	9.42	8.23	13.5	23.4	21.8	7.1
样品 6	5.60	5.84	-4.2	39.1	50.7	-26.1	33.5	43.0	-24.9
样品 7	3.58	4.06	-12.6	15.5	12.4	22.0	44.4	50.8	-13.4
样品 8	4.84	6.46	-28.7	16.9	12.7	28.0	28.6	29.6	-3.4
样品 9	184	197	-6.8	14.7	14.4	2.3	35.0	38.2	-8.7
样品 10	6.89	5.79	17.4	5.99	6.98	-15.3	65.2	58.6	10.7

采样位置：1、2 胶东大磨曲家矿区；3、4 胶东西涝口矿区；5、6 胶东山后矿区；7、8 胶东北泊矿区；9 河北银河矿区；10 河北燕山矿区。

表 4 检出限

	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Bi	Hg
检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1	4	10	0.1	0.05	0.05	0.005

表 5 分析方法的准确度和精密度 ($w_B/10^{-6}$)

标准物质	Cu			Pb			Zn		
	标准值	测定值*	RSD	标准值	测定值*	RSD	标准值	测定值*	RSD
GBW07301	22±2	28	3.5	24±5	26	4.6	79±10	93	6.2
GBW07302	4.9±0.4	5.4	12.3	32±8	31	2.1	44±7	60	4.8
GBW07303	177±11	144	3.2	40±5	42	2.8	52±6	55	13.3
GBW07304	37±4	28	12.9	30±7	28	4.1	101±15	103	1.5
GBW07305	137±10	107	3.6	112±13	116	1.8	243±23	246	2.9
GBW07306	383±18	416	2.5	27±5	30	1.9	144±10	163	3.7
GBW07307	38±2	37	3.0	350±26	341	1.6	238±19	245	1.2
GBW07308	4.1±0.7	3.6	16.5	21±4	21	4.8	43±4	54	2.0
GBW07309	32±3	30	12.0	23±4	22	3.2	78±5	82	3.4
GBW07310	22.6±2.0	16.9	3.7	27±3	25	2.6	46±5	55	1.1
GBW07311	79±4	65	3.5	636±34	535	1.5	373±21	381	0.8
GBW07312	1230±51	1181	1.1	285±16	230	1.8	153±19	523	3.9

*为 12 次测定的平均值。

从表 5 中可以看出 12 个标准物质铜、铅、锌分析结果的对数差均小于控制限，相对标准偏差均小于控限，符合规范（中国标准出版社，2006）1 : 50000 分析方法的准确度和精密度要求。

3.5 t 检验

为确定一组样品双份分析偏差的系统性是否显著，将一组样品双份分析的相对偏差值与其相对偏差允许值相比，计算得出各样品的相对偏差分数，即

$$F_{RD}=RD_{测}/RD_{允}$$

然后计算这组样品的相对偏差平均值 ($\bar{F}_{RD}$ 及标准偏差 S_{RD}), 再计算 t 值, 即

$$t=\bar{F}_{RD}\sqrt{n}/S_{RD}$$

若计算值大于或等于临界值时, 判为 2 种分析方法间有系统误差。否则不显著。查表临界值 $t(0.05, 9)=2.262$, 按表 3 中铜元素分析结果的相对偏差计算 t 值是 0.99 (<2.262), 铅元素 2 种分析结果的相对偏差计算 t 值是 1.37 (<2.262), 锌元素 2 种分析结果的相对偏差计算 t 值是 0.23 (<2.262), 2 种分析方法产生的 2 组分析数据无系统误差。

参 考 文 献

- 地质矿产部科学技术司实验管理处. 1993. 岩石和矿石分析规程 (第一分册) [M]. 西安: 陕西科学技术出版社. 18-38.
- 郭敬化, 马 辉, 王水锋. 2009. 原子荧光光谱法测定土壤和水系沉积物国家标准物质中砷[J]. 岩矿测试, 28(2): 182-184.
- 邱宏喜, 张汝生, 张永红. 2007. 快速测定金矿样品中的砷锑铋汞[J]. 黄金, 28(6): 54-56.
- 武汉大学. 1994. 无机化学 (下册) [M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社. 694-704.
- 尹 明. 2009. 我国地质分析测试技术发展现状及趋势[J]. 岩矿测试, 28(1): 37-52.
- 中国标准出版社. 2006. 地质矿产实验室测试质量管理规范[Z]. DZ/T0130. 4-2006.
- 肖正辉. 1997. 一次溶矿, 火焰原子吸收法连测化探样品中的 CuPbZnFeMn[J]. 安徽化工, 1: 38-40.

<http://www.kcdz.ac.cn/>