

# 平头粉末发射光谱法测定水系沉积物 和煤飞灰中的Cu、Pb、Ni、Be、 Mn、Fe、Co、Ba\*

孙涤君 徐维并 朱梅香

(中国科学院环境化学研究所)

## 摘 要

本文提出用平头粉末发射光谱法测定水系沉积物和煤飞灰中的Cu、Pb、Ni、Be、Mn、Fe、Co、Ba八个元素,选择 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:1$ 为缓冲剂,试样与缓冲剂的混合比例是1:1,1%甲基纤维素水溶液平头电极粉末装样,交流电弧激发。本法消耗样品少,具有快速、简便、准确、干扰少等优点。

水系沉积物和煤飞灰不仅组份复杂,而且溶样也很困难。采用酸溶、或酸溶与碱熔结合溶样,用溶液干渣发射光谱法测定,操作步骤复杂,周期长,一些常见元素容易被沾污。为此,我们希望用粉末法直接进行样品分析,以避免上述溶样的困难。

众所周知,粉末法基体影响大,准确性和重现性差,要得到准确的分析结果,需选择合适的缓冲剂。本文用平头粉末<sup>[1]</sup>发射光谱法,Sc、Pd为内标,1%甲基纤维素水溶液平头电极粉末装样,对 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:1$ 三种缓冲剂进行比较,目的是找出一种快速、简便、灵敏度高,而且数据准确的分析方法。

## 实 验 部 分

### 一、仪器和试剂

1. Q-24中型石英摄谱仪
2. WPG-100型平面光栅摄谱仪,刻线1200条/mm,闪耀波长3000 Å,一级色散,转角9.33°,倾角3.65°,焦距8.6mm。三透镜照明系统,狭缝10μm,狭缝前放铂二阶梯减光板,透过率100%,10%。
3. Zeiss II型测微光度计测量谱线。
4. Sc溶液:2mg/ml。(所用试剂均为光谱纯或高纯)
5. Pd溶液:5mg/ml。

\* 北京市理化分析测试中心李原同志帮助补充了部分分析数据,特此致谢!

6. 混合离子标准贮备液: 每毫升含Ba、Fe 300 $\mu$ g, Cu、Pb、Co、Ni、Mn 100 $\mu$ g, Be 10 $\mu$ g。

## 二、操作步骤

1. Sc溶液的配制与提纯 准确称取Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.15338克, 用10ml HCl(1:1)加热溶解, 浓缩近干, 再加40ml去离子水溶解, 转移入100ml分液漏斗, 调pH 3—4之间, 加10ml 1%二乙基二硫代氨基甲酸的二乙胺盐的CHCl<sub>3</sub>液萃取三次, 每次5分钟, 弃去有机相, 水相定容到50ml。

2. Pd溶液的配制 准确称取0.250克海绵Pd, 溶于1:1 HNO<sub>3</sub>, 有少量不溶物, 加数滴HCl, 即可全溶, 定容到50ml。

### 3. 缓冲剂的配制

(1) SiO<sub>2</sub>: 称10.0克SiO<sub>2</sub>, 加5 ml Sc溶液(10mg Sc)和2 ml Pd溶液(10mg Pd),

(2) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 称10.0克Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 加Sc、Pd各10mg。

(3) SiO<sub>2</sub>:Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1:1: 吸取5 ml Sc溶液和2 ml Pd溶液, 于玛瑙研钵中, 然后加5.0克SiO<sub>2</sub>和5.0克 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。

上述缓冲剂, 分别于玛瑙研钵中, 加无水乙醇反复磨均匀。于105℃烘箱中烘2小时, 取出置于干燥器内保存。

4. 标准的制备 分别用SiO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>:Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1:1 缓冲剂配制三套标准。

分析元素标准系列 (1.00g缓冲剂)

| 含量 (%) / 标准号             | 1    | 2     | 3     | 4      | 5      | 6       |
|--------------------------|------|-------|-------|--------|--------|---------|
| Ba, Fe                   | 0.3  | 0.09  | 0.03  | 0.009  | 0.003  | 0.0009  |
| Cu, Pb, Cr<br>Co, Ni, Mn | 0.1  | 0.03  | 0.01  | 0.003  | 0.001  | 0.0003  |
| Be                       | 0.01 | 0.003 | 0.001 | 0.0003 | 0.0001 | 0.00003 |
| 应取混合离子贮备液, 毫升数           | 10.0 | 3.00  | 1.00  | 0.300  | 0.100  | 0.0300  |

标1—3, 将吸取的混合离子贮备液放入石英蒸发皿中, 倒入缓冲剂, 红外灯下烤干, 转移到玛瑙研钵中磨均匀。

标4—6, 将吸取的混合离子贮备液, 直接放入研钵中, 与缓冲剂磨匀。

配好的标准放入烘箱, 105℃烘2小时, 取出于干燥器内保存。

5. 样品的制备 样品事先在105℃烘箱中烘2小时, 置于干燥器内保存, 每个样品与SiO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>:Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1:1, 分别配成1:1, 1:10, 1:100的三种比例。即:

(1) 称0.100克样品 + 0.100克缓冲剂, 磨匀。

(2) 称0.020克(1)样品+0.090克缓冲剂, 磨匀。

(3) 称0.011克(2)样品+0.090克缓冲剂, 磨匀。

6. 平头电极粉末  $\phi 6\text{mm}$ 石墨平头电极, 在交流电弧10A下空烧15秒, 除去杂质。标准和样品分别称10mg于表面皿上, 加2滴1%甲基纤维素溶液, 用空烧过的电极将样品和匀, 分别沾在6根石墨平头电极上, 甲基纤维素溶液很快蒸发干, 放在电炉上大火烤干。此时, 同溶液干渣法一样, 样品均匀地分布在石墨平头电极上。

7. 摄谱条件 用交流电弧10A, 曝光1分钟, 东德UV-1型照相干板, D-11显影液, 25°C显影5分钟, F-5定影液, 定影至清晰透明, 在水中冲洗20分钟后晾干。

8. 测量计算 用P标尺测P分析线, P背景和P内标, 用反差=1.0求出背景扣除D值, 求得 $\log I_{\text{线}}$ 和 $\log I_{\text{内标}}$ , 用  $\log \frac{I_{\text{线}}}{I_{\text{内标}}}$  对 $\log C$ 作图。

9. 分析线对 (Å) 内标线Sc 2552, Pd 3114, 下面括号内为内标线。

Ba 2335(Pd或Sc) Be 2348 (Sc) Co 2407(Sc, Pd (Mn 2593(Pd) Fe 2599(Pd, Sc)  
Pb 2833(Pd) Ni 3050(Pd) Cu 3247(Pd)

## 实 验 结 果

### 一、 $\text{SiO}_2$ 为缓冲剂的基体干扰试验

为了找出基体影响小的缓冲剂, 我们用八个GSD地球化学水系沉积物作为样品, 这八个GSD标准参考物主体成份的 $\text{SiO}_2$ 含量为52—83%, 见表1。因此, 我们用 $\text{SiO}_2$ 作缓冲剂, 配制一套标准来测定GSD样品, 为了说明干扰情况, 我们统计了误差, 误差越大, 基体影响越大, 从表2中看出, Cu、Pb、Ni、Be四个元素的平均误差很大, 在33—76%之间, 只有Fe、Mn的误差较小, 为13%和16%。实验中还发现, 当分析GSD-1, 2, 5(1:1)样品时, Sc、Pd内标不出线, 我们做了蒸发曲线, 仍不见Sc、Pd出线, 原因尚不清楚。

### 二、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 为缓冲剂的基体干扰试验

由于 $\text{SiO}_2$ 缓冲剂不能消除基体影响, 考虑到溶液干渣发射光谱法曾多次用5mg/ml  $\text{LiNO}_3$ 来控制基体影响, 获得显著效果, 所以选用 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 为缓冲剂, 测定八个GSD样品, 实验结果见表3。Cu、Pb、Ni、Mn平均误差28—68%, 误差很大, Be、Fe、Co平均误差12—18%, 在定量误差范围内, 用 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 缓冲剂能提高分析灵敏度, 缺点是易吸水。

### 三、 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3=1:1$ 缓冲剂的基体干扰试验

用 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 作缓冲剂, 不能有效消除基体影响, 我们采用 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3=1:1$ 的缓冲剂, 分析了八个GSD样品。从表4可看出, Cu、Ni、Be、Fe、Co、Ba平均误差在15%以下, 只有Pb的平均误差是19%, 但也没有超出光谱误差范围。

分析样品时, 缓冲剂与样品稀释比例为1:1, 冲稀倍数小, 因此有较高的灵敏度, 并且克服了 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 易吸水的缺点, 解决了用 $\text{SiO}_2$ 作缓冲剂分析GSD-1, 2, 5样品时, Sc、Pd不出线等问题。可以认为 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3=1:1$ 缓冲剂比较理想, 有较强控制基体影响的能力。

表 1 几种标准参考物的主体成份 (%)

| 成份                             | GSD-1 | GSD-2  | GSD-3  | GSD-4   | GSD-5   | GSD-6  | GSD-7  | GSD-8  |
|--------------------------------|-------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
|                                | 水系沉积物 | 水系沉积物  | 水系沉积物  | 塘系沉积物   | 塘系沉积物   | 水系沉积物  | 水系沉积物  | 水系沉积物  |
| SiO <sub>2</sub>               | 58.48 | 69.94  | 71.34  | 52.68   | 56.44   | 61.22  | 64.70  | 82.92  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.86 | 15.75  | 12.09  | 15.72   | 15.47   | 14.17  | 13.46  | 7.70   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.34  | 1.90   | 6.53   | 5.90    | 5.83    | 5.85   | 6.50   | 2.20   |
| CaO                            | 4.64  | 0.31   | 0.25   | 7.48    | 5.30    | 3.85   | 1.66   | 0.26   |
| MgO                            | 4.15  | 0.21   | 0.68   | 1.01    | 0.96    | 2.98   | 3.08   | 0.26   |
| Na <sub>2</sub> O              | 3.49  | 3.10   | 0.32   | 0.29    | 0.41    | 2.32   | 1.23   | 0.50   |
| K <sub>2</sub> O               | 2.78  | 5.18   | 2.44   | 2.16    | 2.04    | 2.43   | 3.49   | 2.75   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.98  | 0.23   | 1.07   | 0.90    | 0.90    | 0.78   | 0.75   | 0.61   |
| MnO                            | 0.12  | 0.03   | 0.05   | 0.11    | 0.15    | 0.13   | 0.09   | 0.04   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.34  | 0.04   | 0.14   | 0.11    | 0.14    | 0.23   | 0.19   | 0.03   |
| 烧失量                            | (2.4) | (2.96) | (4.87) | (12.74) | (11.41) | (5.38) | (4.20) | (2.44) |

括号表示可靠性较差

表 2 SiO<sub>2</sub>缓冲剂基体干扰试验

\* 样品多冲稀10倍

| 元素             |        | Cu(Pd)   | Pb(Pd)   | Ni(Pd)   | Be(Sc)   | Mn(Pd)  | Fe(Sc)% |
|----------------|--------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|
| 含量 (μg/g)      | 样品冲稀倍数 | 1:1      | 1:1      | 1:1      | 1:1      | 1:10    | 1:100   |
| GSD-1<br>水系沉积物 | 测定值    | —        | —        | 85*      | 3.4*     | 912     | 4.9     |
|                | 标准值    | —        | —        | 76.4±3.8 | 3.0±0.3  | 903±27  | 5.14    |
|                | 误差(%)  | —        | —        | 11       | 13       | 1.0     | 5.0     |
| GSD-2<br>水系沉积物 | 测定值    | —        | 100*     | —        | 22*      | 350     | 1.1     |
|                | 标准值    | —        | 30.8±2.2 | —        | 17.0±0.9 | 240±9   | 1.33    |
|                | 误差(%)  | —        | 225      | —        | 29       | 46      | 17      |
| GSD-3<br>水系沉积物 | 测定值    | 290*     | 35       | 61       | —        | 457     | —       |
|                | 标准值    | 177±3    | 40.6±1.3 | 26.1±1.1 | —        | 395±10  | —       |
|                | 误差(%)  | 64       | 14       | 134      | —        | 16      | —       |
| GSD-4<br>塘沉积物  | 测定值    | 46       | 22       | 48       | 1.0      | 759     | 4.0     |
|                | 标准值    | 37.2±1.0 | 30.9±2.1 | 40±1.6   | 2.3±0.2  | 824±15  | 4.13    |
|                | 误差(%)  | 24       | 29       | 20       | 57       | 8.0     | 4.0     |
| GSD-5<br>塘沉积物  | 测定值    | 140*     | —        | 49*      | 2.9      | 912     | 4.7     |
|                | 标准值    | 134±3    | —        | 34.5±1.6 | 2.4±0.4  | 1170±20 | 4.08    |
|                | 误差(%)  | 2.2      | —        | 42       | 21       | 22      | 15      |
| GSD-6<br>水系沉积物 | 测定值    | 420*     | 25       | 158      | 0.83     | 933     | 4.6     |
|                | 标准值    | 383±5    | 28.5±1.9 | 78.8±3.2 | 1.6±0.2  | 976±16  | 4.09    |
|                | 误差(%)  | 9.7      | 12       | 101      | 48       | 4.0     | 13      |
| GSD-7<br>水系沉积物 | 测定值    | 83       | 350*     | 135      | 1.6      | 537     | 4.5     |
|                | 标准值    | 37.3±0.7 | 350±8    | 53.7±2.0 | 2.7±0.2  | 689±15  | 4.55    |
|                | 误差(%)  | 123      | 0        | 151      | 41       | 22      | 1.0     |
| GSD-8<br>水系沉积物 | 测定值    | 6.0      | 17       | —        | 1.5      | 316     | 1.0     |
|                | 标准值    | 4.0±0.2  | 21.3±1.2 | —        | 2.0±0.2  | 335±8   | 1.54    |
|                | 误差(%)  | 50       | 20       | —        | 25       | 6.0     | 35      |
| 平均误差(%)        |        | 45       | 50       | 76       | 33       | 16      | 13      |

表3 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>缓冲剂基体干扰试验

| 元素             |        | Cu (Pd)  | Pb (Pd)  | Ni (Pd)  | Be (Sc)  | Mn (Pd) | Fe (Sc) % | Co (Sc, Pd) |
|----------------|--------|----------|----------|----------|----------|---------|-----------|-------------|
| 含量 (μg/g)      | 样品冲稀倍数 | 1:1      | 1:1      | 1:1      | 1:1      | 1:10    | 1:100     | 1:1         |
| GSD-1<br>水系沉积物 | 测定值    | 5.2      | 9        | 58*      | 3.2      | 1100*   | 6.6       | 18          |
|                | 标准值    | 21.7±0.6 | 24.5±1.5 | 76.4±3.8 | 3.0±0.3  | 903±27  | 5.14      | 20.6±1.3    |
|                | 误差 (%) | 76       | 63       | 24       | 7        | 22      | 28        | 13          |
| GSD-2<br>水系沉积物 | 测定值    | —        | 21       | —        | 19*      | 110     | 1.3       | —           |
|                | 标准值    | —        | 30.±2.2  | —        | 17.0±0.9 | 240±9   | 1.33      | —           |
|                | 误差 (%) | —        | 32       | —        | 12       | 54      | 2.3       | —           |
| GSD-3<br>水系沉积物 | 测定值    | 83       | 18       | 17       | 1.5      | 210     | 3.0       | 18          |
|                | 标准值    | 177±3    | 40.6±1.3 | 26.1±1.1 | 1.5±0.2  | 395±10  | 4.57      | 12.0±0.7    |
|                | 误差 (%) | 53       | 56       | 35       | 0        | 47      | 34        | 50          |
| GSD-4<br>塘积物   | 测定值    | 10       | 13       | 20       | 2.2      | 870*    | —         | 16          |
|                | 标准值    | 37.2±1.0 | 30.9±2.1 | 40±1.6   | 2.3±0.2  | 824±15  | —         | 18.2±0.8    |
|                | 误差 (%) | 73       | 58       | 50       | 4        | 6       | —         | 12          |
| GSD-5<br>塘积物   | 测定值    | 45*      | 49       | 16       | 2.6*     | 1100*   | 4.9       | 19          |
|                | 标准值    | 187±3    | 113±4    | 34.5±1.6 | 2.4±0.4  | 1170±20 | 4.08      | 19.3±1.1    |
|                | 误差 (%) | 67       | 57       | 54       | 8        | 6       | 20        | 1.6         |
| GSD-6<br>水系沉积物 | 测定值    | —        | 10       | 63*      | 1.7      | 1070*   | 3.9       | 26          |
|                | 标准值    | —        | 28.5±1.9 | 78.8±3.2 | 1.6±0.2  | 976±16  | 4.09      | 24.7±1.0    |
|                | 误差 (%) | —        | 65       | 20       | 6        | 10      | 5         | 5.3         |
| GSD-7<br>水系沉积物 | 测定值    | 11       | 120      | 26       | 3.6      | 520     | 4.3       | 26          |
|                | 标准值    | 37.4±0.7 | 350±8    | 53.7±2.0 | 2.7±0.2  | 686±15  | 4.55      | 21.0±0.9    |
|                | 误差 (%) | 71       | 66       | 52       | 33       | 25      | 5.5       | 24          |
| GSD-8<br>水系沉积物 | 测定值    | —        | 10       | —        | 2.5      | 145     | 1.5       | —           |
|                | 标准值    | —        | 21.3±1.2 | —        | 2.0±0.2  | 335±8   | 1.54      | —           |
|                | 误差 (%) | —        | 53       | —        | 25       | 57      | 2.6       | —           |
| 平均误差 (%)       |        | 68       | 56       | 39       | 12       | 28      | 14        | 18          |

(\* 样品多冲稀10)

表 4 SiO<sub>2</sub>:Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1:1 缓冲剂的基体干扰试验

| 含 量 (μg/g)       | 元 素     |          |          |          |          |             |             |             |
|------------------|---------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|
|                  | Cu (Pd) | Pb (Pd)  | Ni (Pd)  | Be (Sc)  | Mn (Pd)  | Fe (Sc) (%) | Co (Sc, Pd) | Ba (Sc, Pd) |
| 样 品 冲 稀 倍 数      | 1:1     | 1:1      | 1:1      | 1:1      | 1:10     | 1:100       | 1:1         | 1:1         |
| GSD-1<br>水系沉积物   | 测定值     | 19       | 74.0     | 3.4      | 871      | 5.20        | 24(Sc)      | 933(Sc)     |
|                  | 标准值     | 21.7±0.6 | 24.5±1.5 | 76.4±3.8 | 3.0±0.3  | 903±27      | 5.13        | 20.6±1.3    |
|                  | 误差 (%)  | 7.8      | 22       | 3.1      | 13       | 3.5         | 1.4         | 1.4         |
| GSD-2<br>水系沉积物   | 测定值     | 3.0      | 30       | 4.9      | 20*      | 250         | —           | 220(Pd)     |
|                  | 标准值     | 4.9±0.2  | 30.8±2.2 | 5.5±0.7  | 17.0±0.9 | 240±9       | —           | 188±18      |
|                  | 误差 (%)  | 39       | 2.6      | 11       | 18       | 4.2         | —           | 1.1         |
| GSD-3<br>水系沉积物   | 测定值     | 170      | 36       | 26.5     | —        | 410         | —           | 580(Pd)     |
|                  | 标准值     | 177±3    | 40.6±1.3 | 26.1±1.1 | —        | 395±10      | —           | 617±37      |
|                  | 误差 (%)  | 4.0      | 13       | 1.5      | —        | 3.8         | —           | 6.0         |
| GSD-4<br>塘 沉 积 物 | 测定值     | 33       | 18       | 38       | 2.0      | —           | 15.1(Pd)    | 355(Sc)     |
|                  | 标准值     | 37.2±1.0 | 30.9±2.1 | 40±1.6   | 2.3±0.2  | —           | 18.2±0.8    | 454±28      |
|                  | 误差 (%)  | 11       | 41       | 5.0      | 13       | —           | 17          | 22          |
| GSD-5<br>粉 沉 积 物 | 测定值     | 130      | 68       | 37.3     | 2.3      | 1197*       | 19(Sc)      | 420(Pd)     |
|                  | 标准值     | 137±3    | 113±4    | 34.5±1.6 | 2.4±0.4  | 1170±20     | 19.3±1.1    | 436±24      |
|                  | 误差 (%)  | 5.1      | 40       | 8.1      | 4.2      | 2.3         | 1.6         | 3.7         |
| GSD-6<br>水系沉积物   | 测定值     | 354*     | 23       | 75.8     | —        | 1000*       | 19(Sc)      | 335(Sc)     |
|                  | 标准值     | 383±5    | 28.5±1.9 | 78.8±3.2 | —        | 976±16      | 24.7±1.0    | 327±18      |
|                  | 误差 (%)  | 7.6      | 19       | 3.8      | —        | 2.5         | 25          | 2.4         |
| GSD-7<br>水系沉积物   | 测定值     | 26       | 360*     | 52.0     | 2.8      | 734         | 21(Pd)      | 759(Pd)     |
|                  | 标准值     | 37.4±0.7 | 350±8    | 53.7±2.0 | 2.7±0.2  | 689±15      | 21.0±0.9    | 728±31      |
|                  | 误差 (%)  | 31       | 2.9      | 3.2      | 3.7      | 6.5         | 0           | 4.3         |
| GSD-8<br>水系沉积物   | 测定值     | 3.3      | 24       | 3.8      | 2.4      | 363         | —           | 363(Sc)     |
|                  | 标准值     | 4.0±0.2  | 21.3±1.2 | 3.0±0.6  | 2.0±0.2  | 335±8       | —           | 489±22      |
|                  | 误差 (%)  | 18       | 13       | 27       | 20       | 8.4         | —           | 26          |
| 平 均              | 15      | 19       | 7.8      | 12       | 4.4      | 7.8         | 12          | 8.3         |

\* 样品多冲稀10倍

#### 四、蒸发曲线研究

从图 1 可以看出: Pd、Mn、Co、Ni、Fe 的蒸发曲线相似, Sc、Be、Ba 三条蒸发曲线一致, 我们认为选择曝光时间为 60 秒比较合适。

Pb、Cu 蒸发较快, 尤其是 Pb, 摄谱 20 秒时, 谱线黑度已达最高峰, 到 40 秒时的谱线已很弱, 40 秒后不出线, 由蒸发曲线图看到 Pb 用 Pd 做内标不太合适, 这可能是导致分析误差大的原因之一。

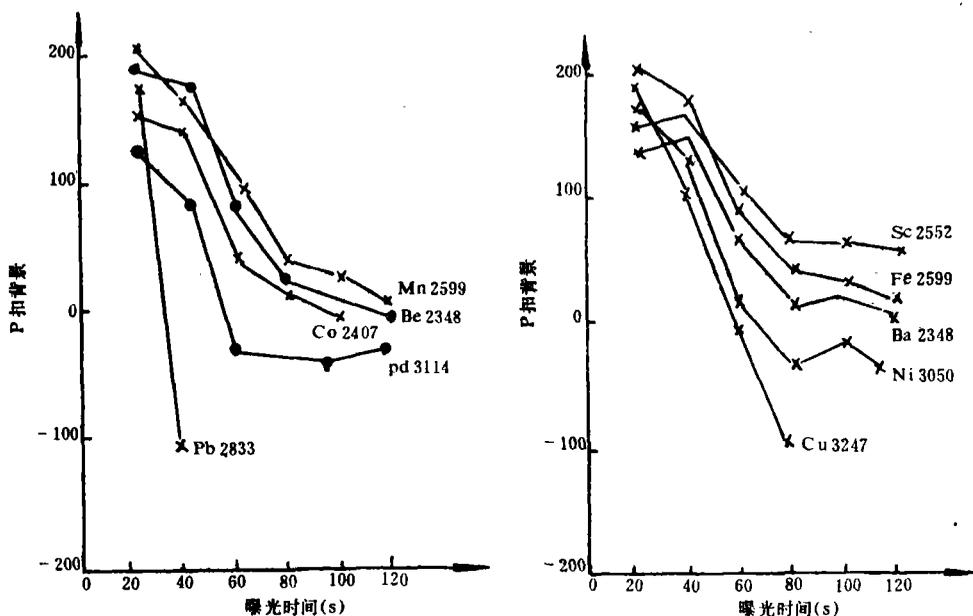


图 1  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:1$  标准的蒸发曲线

#### 五、样品分析

由于  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:1$  缓冲剂控制基体能力较强, 我们选用此缓冲剂配制标准和样品, 分析我国研制的标准参考物质河流沉积物和煤飞灰, 以及 NBS SRM-1633a, NIES SRM No.2 池塘沉积物, 结果见表 5。从表中看出 Cu、Ni、Be、Mn、Fe、Ba、Co 七个元素的数据与标准值相符, 只有 Pb 和煤飞灰中 Co 的数据偏低, 误差较大。

#### 六、分析的重现性

取一个标准, 摄谱 20 条, 用标准曲线求出每条含量, 统计相对标准偏差, 结果见表 6。误差为 7—18%。通常分析样品时, 摄 3 条谱线, 误差可缩小  $\sqrt{3}$  倍, 也就是误差为 4—11%。

表5 样品分析结果 (含量 $\mu\text{g/g}$ )

| 元素    | 河流沉积物           |               |      |         | 煤 飞 灰    |                 |      |         | NBS SRM-1633a<br>煤 飞 灰 |                | NIES SRM No.2<br>池塘沉积物 |                 |
|-------|-----------------|---------------|------|---------|----------|-----------------|------|---------|------------------------|----------------|------------------------|-----------------|
|       | 标准值             | 测定值           | 测定次数 | RSD (%) | 对照值*     | 测定值             | 测定次数 | RSD (%) | 测定值                    | 标准值            | 测定值                    | 标准值             |
| Cu    | 53 $\pm$ 6      | 47 $\pm$ 6.3  | 10   | 14      | (1) 52   | 53 $\pm$ 5      | 10   | 9       | 121                    | 118 $\pm$ 3    | 220                    | 210 $\pm$ 12    |
| Pb    | 79 $\pm$ 12     | 61 $\pm$ 5.5  | 10   | 9       | —        | —               | —    | —       | 43                     | 72.4 $\pm$ 0.4 | 85                     | 105 $\pm$ 6     |
| Ni    | 32.3            | 35 $\pm$ 2.7  | 14   | 8       | (2) 72   | 72 $\pm$ 3.8    | 13   | 5       | 124                    | 127 $\pm$ 4    | 42                     | 40 $\pm$ 3      |
| Be    | 3.5             | 3.8 $\pm$ 0.4 | 10   | 10      | (3) 11.1 | 10 $\pm$ 1.3    | 11   | 12      | 13                     | 12             | —                      | —               |
| Mn    | 975 $\pm$ 34    | 965 $\pm$ 113 | 12   | 12      | (1) 1158 | 1203 $\pm$ 45   | 14   | 4       | 205                    | 190            | 768                    | 770             |
| Fe(%) | 3.94 $\pm$ 0.13 | 3.9 $\pm$ 0.6 | 11   | 15      | (4) 7.58 | 7.46 $\pm$ 0.37 | 11   | 5       | 8.7                    | 9.40 $\pm$ 1   | 6.6                    | 6.53 $\pm$ 0.35 |
| Co    | 16.5 $\pm$ 1.5  | 17 $\pm$ 2    | 10   | 12      | —        | —               | —    | —       | 28                     | 46             | 21                     | 27 $\pm$ 3      |
| Ba    | 375 $\pm$ 22    | 366 $\pm$ 30  | 10   | 8       | (4) 1548 | 1503 $\pm$ 65   | 13   | 4       | 0.14%                  | 0.15%          | —                      | —               |

\* 煤飞灰数据未定值, 本文用别的分析手段数据对照。(1) 原子吸收法。(2) X-荧光法。(3) 色谱法。(4) 中子活化分析。

表6 分析的重现性

| 元 素       | Be | Ni | Co | Cu | Mn | Pb | Fe | Ba |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| R.S.D (%) | 15 | 9  | 15 | 18 | 16 | 7  | 18 | 9  |

## 讨 论

1. 本法用 $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:1$ 缓冲剂配制标准, 样品: 缓冲剂 = 1:1, 混合磨匀。因冲稀倍数小, 灵敏度高, 基体影响小。
2. 用平头粉末摄谱法, 消耗样品少, 操作简便。
3. 水系沉积物和煤飞灰溶样比较困难, 加入大量试剂容易沾污样品, 空白值大, 并且费时间。本法无需进行溶样处理, 能直接用于分析标准参考物, 分析数据可靠, 故有一定的推广使用价值。

## 参 考 文 献

(1) 刘继华等, 原子光谱分析, 5, 74 (1981)

1983年7月18日收到