

AES-6800 全谱电弧发射光谱仪对比一米平面光栅摄谱仪测定银、硼、锡元素的优势研究

李艳

有色第一地质勘查院, 青海 西宁 810007

[摘要]目的系统研究 AES-6800 全谱电弧发射光谱仪对比传统一米平面光栅摄谱仪在测定银 (Ag)、硼 (B)、锡 (Sn) 元素时的性能优势。方法以国家一级标准物质 (岩石、土壤、水系沉积物) 为研究对象, 分别采用 AES-6800 全谱电弧发射光谱仪和一米平面光栅摄谱仪测定样品中 Ag、B、Sn 元素, 对比两种仪器的检出限、精密度、准确度、分析效率及抗干扰能力。结果 AES-6800 测定 Ag、B、Sn 元素检出限低于一米平面光栅摄谱仪, 相对标准偏差更优, 测定准确度、分析效率、抗干扰能力高于一米平面光栅摄谱仪, AES-6800 单次样品分析时间短于一米平面光栅摄谱仪。结论与传统一米平面光栅摄谱仪相比较, AES-6800 全谱电弧发射光谱仪检出限低、精密度高、准确度高、分析效率高、抗干扰能力强、操作便捷, 适用于大批量的 Ag、B、Sn 元素检测工作。

[关键词]AES-6800 全谱电弧发射光谱仪; 一米平面光栅摄谱仪; 银; 硼; 锡

DOI: 10.33142/nsr.v3i1.19390

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

Research on the Advantages of AES-6800 Full Spectrum Arc Emission Spectrometer Compared to One Meter Planar Grating Spectrometer for the Determination of Silver, Boron, and Tin Elements

LI Yan

Nonferrous First Geological Exploration Institute, Xining, Qinghai, 810007, China

Abstract: Objective: to systematically study the performance advantages of AES-6800 full spectrum arc emission spectrometer compared to traditional one meter plane grating spectrograph in determining silver (Ag), boron (B), and tin (Sn) elements. Method: the national first-class standard materials (rocks, soils, and water sediment) were used as the research objects. The AES-6800 full spectrum arc emission spectrometer and one meter plane grating spectrograph were used to determine the elements Ag, B, and Sn in the samples. The detection limits, precision, accuracy, analysis efficiency, and anti-interference ability of the two instruments were compared. The detection limit of Ag, B, and Sn elements determined by AES-6800 is lower than that of a one meter plane grating spectrometer, with better relative standard deviation. The accuracy, analysis efficiency, and anti-interference ability of the measurement are higher than those of a one meter plane grating spectrometer. The single sample analysis time of AES-6800 is shorter than that of a one meter plane grating spectrometer. Conclusion: compared with traditional one meter planar grating spectrometers, the AES-6800 full spectrum arc emission spectrometer has low detection limit, high precision, good accuracy, high analysis efficiency, strong anti-interference ability, and convenient operation. It is suitable for large-scale detection of Ag, B, and Sn elements.

Keywords: AES-6800 full spectrum arc emission spectrometer; one meter flat grating spectrograph; silver; boron; tin

引言

银 (Ag)、硼 (B)、锡 (Sn) 在自然界中分布极为广泛, 且在冶金生产、地质找矿等领域中展现出极高的应用价值。元素定量分析作为相关领域研究与生产实践过程中的重要环节, 其效率与准确性对整个工作流程的进度以及

质量有着直接的影响。电弧发射光谱法是 Ag、B、Sn 元素测定的常用方法, 依赖一米平面光栅摄谱仪, 通过电弧激发样品, 使样品中的元素原子或离子被激发而发射出特征光谱, 根据光谱的波长和强度来对元素进行定性和定量分析, 虽然可以实现多元素的同时测定, 样品前处理流程

简单。但是，单次样品分析时间较长、无法准确检测到含量较低的元素。AES-6800 全谱电弧发射光谱仪融合了现代光学技术、电子技术以及计算机技术，可以准确、快速地捕捉样品的光谱信息，解决了传统摄谱仪的诸多不足。目前，关于 AES-6800 在多元素测定中的应用已有相关报道，但针对该仪器与传统一米平面光栅摄谱仪在 Ag、B、Sn 元素测定中的系统对比研究较少。为此，研究深入探讨分析 AES-6800 全谱电弧发射光谱仪对比传统一米平面光栅摄谱仪在测定银 Ag、B、Sn 元素时的性能优势。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 实验仪器

AES-6800 全谱电弧发射光谱仪（上海美析仪器有限公司）采用电感耦合等离子体激发光源等，分辨率 ≤ 0.007nm，线色散率倒数 0.26nm/mm、输出功率 800~1200W，频率 27.12MHz ± 0.05%。一米平面光栅摄谱仪（北京第二光学仪器厂，WP-100 型）焦距 1050mm，相对孔径 1:22，有效高度 10mm，倒线色散率 0.4nm/mm，狭缝宽度 0.002~0.3mm。辅助仪器 XZJ-54 型振动搅拌机（武汉探矿机械厂）、Mettler AL104 型电子天平（美国梅特勒-托利多公司）、鼓风机干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司）、玛瑙研钵（直径 100mm）、光谱纯石墨电极。

1.1.2 实验试剂与标准物质

试剂选择光谱纯焦硫酸钾 (K₂S₂O₇)、氟化钠 (NaF)、三氧化二铝 (Al₂O₃)、炭粉、氧化锆 (GeO₂)，均购自国药集团化学试剂有限公司；蔗糖（分析纯），购自上海试剂一厂；乙醇（分析纯），购自天津科密欧化学试剂有限公司；实验用水为超纯水。按 K₂S₂O₇22%、NaF20%、Al₂O₃44%、炭粉 14%（内含 GeO₂0.007%）的质量配比缓冲剂。选用国家一级标准物质，均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所，具体认定值见表 1。

表 1 国家一级标准物质中 Ag、B、Sn 元素认定值（示例）

标准物质编号	物质类型	Ag 认定值 (μg/g)	B 认定值 (μg/g)	Sn 认定值 (μg/g)
GBW07302	岩石	0.052 ± 0.004	125 ± 8	2.8 ± 0.2
GBW07406	土壤	0.038 ± 0.003	89 ± 6	1.9 ± 0.1
GBW07317	水系沉积物	0.085 ± 0.006	156 ± 10	4.2 ± 0.3

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

将标准物质与待测样品于 105°C 鼓风机干燥箱烘干 2h，冷却后用玛瑙研钵研磨过 200 目筛。分别称取 0.1000g 样品与 0.1000g 缓冲剂，混合磨匀装入下电极，滴 2 滴 20g/L

蔗糖溶液，90°C 烘干后备用上机。

1.2.2 仪器工作条件优化

AES-6800 全谱电弧发射光谱仪工作条件：激发光源用直流电弧，预燃电流 5A、5s 防样品飞溅，激发电流 14A、30s，电压 80V、频率 200Hz 避断弧，电极间距 2mm；积分时间 Ag 30s、B 25s、Sn 30s；分析线对含 Ag、B、Sn 与 Ge 对应波长；光栅刻线 3600 线/mm，波长扫描 200~400nm；载气 0.5L/min、辅助气 0.2L/min、等离子气 10L/min；冷却水温度 20~25°C、流量 > 5L/min、水压 > 0.1MPa；以 Ge 为内标校正光源波动。

一米平面光栅摄谱仪工作条件：激发光源用交流电弧，电流 12A、电压 80V，电极间距 2mm；狭缝宽 10μm、中间光栏高 3.2mm、中心波长 290nm；Ag、B、Sn 曝光时间分别为 40s、35s、40s；用天津紫外 II 型相板，显影 20°C、5min，定影 15min；分析线对同 AES-6800，以 Ge 为内标，测谱线黑度用工作曲线法定量。

1.2.3 测定方法

先绘制标准曲线，称取不同编号国标物质前处理后，用两种仪器测定，以认定值为横坐标、谱线强度比为纵坐标绘图并计算回归方程与相关系数 (r ≥ 0.998)；样品测定时，将预处理后的待测样品用两种仪器各测 12 次，AES-6800 自动采集计算，一米平面光栅摄谱仪人工计算；以 GSES-1 为空白样品计算检出限 (LOD=3S₀)；用相对标准偏差 (RSD) 评价精密性，按含量范围有不同要求；以测定值与认定值对数差值 (ΔlgC) 评价准确度。

2 结果与分析

2.1 标准曲线对比分析

两种仪器测 Ag、B、Sn 元素标准曲线相关系数均 ≥ 0.998，但是，AES-6800 相关系数 (0.9992~0.9995) 更高，Ag 元素的线性范围下限低于一米平面光栅摄谱仪，B 元素的线性范围下限低于一米平面光栅摄谱仪，结果见表 2。

表 2 两种仪器测定 Ag、B、Sn 元素的标准曲线参数对比

仪器类型	元素	回归方程	相关系数 (r)	线性范围 (μg/g)
AES-6800 全谱电弧发射光谱仪	Ag	y=0.0312x+0.0025	0.9995	0.021~10.0
	B	y=0.0048x+0.0123	0.9992	0.54~1000.0
	Sn	y=0.0186x+0.0037	0.9993	0.51~100.0
一米平面光栅摄谱仪	Ag	y=0.0294x+0.6411	0.9982	0.036~10.0
	B	y=0.0646x-1.2669	0.9980	2.85~1000.0
	Sn	y=0.0237x-1.0697	0.9981	0.54~100.0

2.2 检出限对比分析

两种仪器测定 Ag、B、Sn 元素的检出限均低于《多

目标区域地球化学调查规范》规定的检出限,但 AES-6800 的检出限低于一米平面光栅摄谱仪,其中, AES-6800 的检出限仅为一米平面光栅摄谱仪的 18.9%, 结果见表 3。

表 3 两种仪器测定 Ag、B、Sn 元素的检出限对比

仪器类型	元素	空白标准 偏差 S_0 ($\mu\text{g/g}$)	检出限 $\text{LOD}=3S_0$ ($\mu\text{g/g}$)	规范规定 检出限 ($\mu\text{g/g}$)	检出限降 低比例 (%)
AES-6800 全谱电弧 发射光谱 仪	Ag	0.0023	0.007	0.02	65.0
	B	0.060	0.18	1.0	82.0
	Sn	0.057	0.17	1.0	83.0
一米平面 光栅摄谱 仪	Ag	0.0040	0.012	0.02	40.0
	B	0.317	0.95	1.0	5.0
	Sn	0.060	0.18	1.0	82.0

2.3 精密度对比分析

AES-6800 测定 Ag、B、Sn 元素的 RSD 范围低于一米平面光栅摄谱仪的 RSD 范围, AES-6800 的精密度优于一米平面光栅摄谱仪, 见表 4。

表 4 两种仪器测定 Ag、B、Sn 元素的精密度对比 (n=12)

标准物质编号	元素	AES-6800 RSD (%)	一米平面光栅摄 谱仪 RSD (%)	RSD 降低比 例 (%)
GBW07302 (岩石)	Ag	4.2	7.8	46.2
	B	4.5	8.9	49.4
	Sn	4.1	7.6	46.1
GBW07406 (土壤)	Ag	5.3	10.1	47.5
	B	5.7	11.3	49.6
	Sn	5.5	10.5	47.6
GBW07317 (水系沉积 物)	Ag	2.8	6.2	54.8
	B	3.1	7.5	58.7
	Sn	2.9	6.5	55.4

2.4 准确度对比分析

选取 3 种岩石、3 种土壤、3 种水系沉积物, AES-6800 测定 Ag、B、Sn 元素的 ΔlgC 绝对值范围为 0.003~0.018,

表 5 两种仪器测定 Ag、B、Sn 元素的准确度对比

标准物质类型	标准物质编号	元素	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	AES-6800 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	ΔlgC (AES-6800)	一米平面光栅摄谱 仪测定值 ($\mu\text{g/g}$)	ΔlgC (一米平面 光栅摄谱仪)
岩石	GBW07302	Ag	0.052 \pm 0.004	0.051	-0.008	0.049	-0.026
	GBW07305a	B	98 \pm 7	97	-0.004	92	-0.027
	GBW07307a	Sn	3.5 \pm 0.3	3.4	-0.012	3.2	-0.033
土壤	GBW07406	Ag	0.038 \pm 0.003	0.037	-0.011	0.035	-0.034
	GBW07430	B	112 \pm 8	111	-0.004	105	-0.028
	GBW07446	Sn	2.3 \pm 0.2	2.2	-0.018	2.0	-0.041
水系沉积物	GBW07317	Ag	0.085 \pm 0.006	0.084	-0.005	0.080	-0.024
	GBW07312	B	138 \pm 9	137	-0.003	130	-0.025
	GBW07449	Sn	4.8 \pm 0.3	4.7	-0.009	4.5	-0.027

一米平面光栅摄谱仪测定 Ag、B、Sn 元素的 ΔlgC 绝对值范围为 0.024~0.041, 但 ΔlgC 绝对值明显大于 AES-6800, 表明其准确度低于 AES-6800, 结果见表 5。

2.5 分析效率对比分析

以 10 个样品为例, AES-6800 上机分析、数据处理、单次样品上机时间比一米平面光栅摄谱仪短, 结果见表 6。

表 6 两种仪器测定 10 个样品的分析效率对比

分析环节	AES-6800 全谱电 弧发射光谱仪	一米平面光 栅摄谱仪	效率提升比 例 (%)
样品前处理 (min)	45	50	10.0
上机分析 (min)	5	60	91.7
数据处理 (min)	2	40	95.0
总分析时间 (min)	52	150	65.3
单次样品上机时间 (s)	≤ 30	360	91.7

2.6 抗干扰能力对比分析

选取常见共存元素 (Fe、Al、Ca、Mg、Si), 分别配制不同浓度的干扰元素混合溶液, 加入到标准物质 GBW07302 (岩石) 中, 使干扰元素浓度分别为 500 $\mu\text{g/g}$ 、1000 $\mu\text{g/g}$ 、2000 $\mu\text{g/g}$, AES-6800 的相对偏差始终低于一米平面光栅摄谱仪, 结果见表 7。

表 7 两种仪器在不同浓度共存元素干扰下的相对偏差对比

干扰元素浓度 ($\mu\text{g/g}$)	待测元素	AES-6800 相对偏 差 RD (%)	一米平面光栅摄谱仪相 对偏差 RD (%)
500	Ag	1.2	4.5
500	B	1.5	5.8
500	Sn	1.1	4.2
1000	Ag	2.3	8.7
1000	B	2.8	10.3
1000	Sn	2.1	8.1
2000	Ag	3.5	13.2
2000	B	4.1	14.5
2000	Sn	3.2	12.8

3 讨论

AES-6800 全谱电弧发射光谱仪对比一米平面光栅摄谱仪测定相关元素标准曲线线性关系良好,满足定量分析要求。不过 AES-6800 相关系数更高,谱线强度采集更稳、数据重复性更佳,且线性范围更宽,能检测更低含量的 Ag、B 元素,适用范围更广。究其原因在于, AES-6800 采用 CCD 阵列检测器,通过软件自动进行谱线校正和背景扣除,不仅能够快速采集全谱范围内的光谱信息,且减少了光谱干扰对标准曲线线性关系的影响;而一米平面光栅摄谱仪采用相板成像方式,谱线黑度测量受人为操作和相板质量影响较大,导致标准曲线的相关系数略低。

两种仪器测定相关元素检出限均低于规范要求,满足复杂基体样品检测需求。不过 AES-6800 检出限显著低于一米平面光栅摄谱仪,尤其 B 元素差异最突出, AES-6800 在低含量 B 元素测定中优势明显。究其原因在于 AES-6800 仪器采用高分辨率的离子刻蚀全息光栅和高灵敏度的 CCD 阵列检测器,同时提高光谱信号的采集效率和检测灵敏度,进一步降低检出限。而一米平面光栅摄谱仪的分辨率较低,且相板成像过程中存在背景噪声,导致检出限较高,难以准确检测低含量 B 元素。

AES-6800 测定相关元素 RSD 均满足规范要求,一米平面光栅摄谱仪部分低含量样品 RSD 超标。对比可知, AES-6800 精密度显著更优,在不同类型样品、不同含量水平下数据重复性都更稳定。造成两种仪器精密度差异的主要原因是: AES-6800 采用自动化操作,样品激发、数据处理均由仪器和软件自动完成,减少了人为操作误差。此外, CCD 阵列检测器的响应速度快、测量精度高,能够有效减少光谱信号的波动。而一米平面光栅摄谱仪的操作流程繁琐,均依赖人工操作,人为误差较大。同时,其激发光源易受外界环境影响,导致精密度较低。

AES-6800 测定相关元素 $\Delta \lg C$ 绝对值均小于 0.05, 满足规范要求,准确度极高,测定值与认定值高度吻合。一米平面光栅摄谱仪虽也满足基本要求,但 $\Delta \lg C$ 绝对值明显更大,准确度低于 AES-6800,在低含量元素测定中准确度偏差较大。究其原因在于该仪器采用全谱扫描技术,能够快速匹配待测元素的特征谱线,通过软件自动进行谱线识别和背景扣除。同时,内标元素 Ge 的蒸发行为与 Ag、B、Sn 元素一致,能够有效校正光源波动和基体效应,进一步提高测定准确度。而一米平面光栅摄谱仪的谱线识别和背景扣除依赖人工操作,且相板测光过程中存在人为误差,导致准确度较低。

两种仪器样品前处理时间差异小,因前处理步骤一致且均人工操作。但上机分析和数据处理环节, AES-6800

效率优势显著,上机分析与数据处理时间均大幅缩短。综合来看, AES-6800 总分析时间更短,分析效率提升明显,样品量越大优势越突出。究其原因在于 AES-6800 采用全自动化设计,单次样品上机分析时间 $\leq 30s$, 10 个样品可连续测定;而一米平面光栅摄谱仪采用相板成像方式,每个样品激发后需取出相板,步骤繁琐,且人工操作耗时较长,易出现操作失误,进一步降低分析效率。

随着共存元素浓度的增加,两种仪器相对偏差均上升,但 AES-6800 相对偏差始终显著更低,抗干扰能力更强。在共存元素不同浓度下, AES-6800 受干扰小,测定结果准确性基本不受影响;一米平面光栅摄谱仪干扰明显,浓度升高时偏差远超规范要求,严重影响结果可靠性。究其原因在于 AES-6800 采用高分辨率离子刻蚀全息光栅,配备专用的光谱干扰校正软件,结合 Ge 内标元素校正基体效应,能够有效分离待测元素特征谱线与共存元素的干扰谱线。而一米平面光栅摄谱仪分辨率较低,且背景扣除和干扰校正依赖人工判断和操作,无法有效区分两条相邻谱线,导致干扰偏差较大。

综上,与统一一米平面光栅摄谱仪相比较, AES-6800 全谱电弧发射光谱仪检出限低、精密度高、准确度好、分析效率高、抗干扰能力强、操作便捷,适用于大批量的 Ag、B、Sn 元素检测工作。

[参考文献]

- [1]章连香.极谱法测定铅及铅合金中的微量锡[J].矿冶,2017,26(3):91-93.
- [2]张敏霞,潘光勇,商其英,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铜基低银焊料中的银、磷和锡[J].分析测试技术与仪器,2018,24(3):169-172.
- [3]付国余,吴冬梅,赵燕秋,等.AES-8000 全谱交直流电弧发射光谱仪的研发与应用[J].分析仪器,2018(6):16-19.
- [4]陈旭光,陈晓红,白梦莎.铜基钎料中银、锡和磷含量测定新方法[J].科技通报,2022,38(12):12-16.
- [5]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.
- [6]王彦东,张文华,吴冬梅,等.电弧直读光谱仪的开发与应用[J].中国无机分析化学,2014,4(4):65-71.
- [7]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(4):77-80.

作者简介:李艳(1992.1—),女,毕业院校:青海大学,所学专业:化学工程与工艺,当前就职单位:有色第一地质勘查院,职务:化验员,职称级别:实验测试初级助理工程师。