

ICP-AES 测定页岩矿石中的多种微量元素

ICP-073

摘要: 采用高压消解罐法前处理页岩矿石样品, ICP-AES 法测定了页岩 GBW07107 (GSR-5) 标准物质中的 14 种微量元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, 方法检出限低, 精密度高, 分析结果与标准值相吻合, 可同时测定页岩矿石中的多种微量元素。

关键词: 地质 矿石 页岩 微量元素

页岩是一种黏土类沉积岩, 成分复杂, 但都具有薄片层状页理。页岩中除黏土矿物 (如高岭石、蒙脱石、水云母、拜来石等) 外, 还含有许多碎屑矿物 (如石英、长石、云母等) 和自生矿物 (如铁、铝、锰的氧化物与氢氧化物等), 用硬物击打易裂成碎片。根据不同成分可以分为碳质页岩、油页岩、铁质页岩、钙质页岩等。页岩是制备陶粒的主要原料之一。不同的页岩其化学成分指标也不相同, 自然界存在的页岩, 其化学成分含量也是比较大的。本文使用 ICP-AES 法测定了页岩矿石 GBW07107 (GSR-5) 标准物质中 14 种微量元素含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO₃ 和 HF 试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 0.1g 页岩试样于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中, 加入 1 mL HNO₃、2 mL HF, 盖上聚四氟乙烯上盖, 装入钢套中, 拧紧钢套盖。将高压消解罐放入烘箱中, 190℃ 下保持 48h。冷却后, 取出聚四氟乙烯内罐, 在电热板上于 165℃ 蒸发至干。然后再加入 1 mL HNO₃ 蒸发至干, 此步骤再重复一次。最后, 加入 5 mL 6 mol/L HCl, 再次封闭于钢套中, 150℃ 保持 5h, 冷却后定容至 25 mL, 待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

结果与讨论

2.1 标准曲线

使用 6% 盐酸配制 Ba, Ce, Cr, Cu, La, Li, Mn, Nd, P, Sr, Ti, V, Y 和 Zr 元素的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 如表 2。

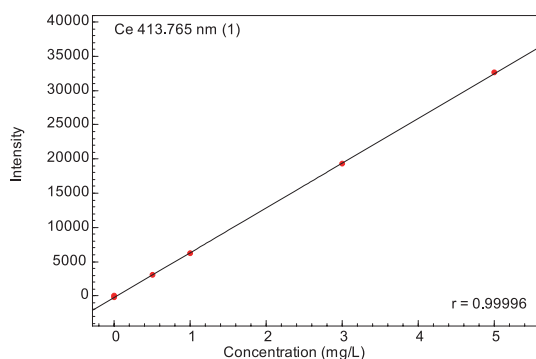
表2 各元素标准曲线浓度及测定波长

测定元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Ba*	455.403	0	1.00	2.00	3.00	5.00	--
Ce	413.765	0	0.50	1.00	3.00	5.00	--
Cr	267.716	0	0.50	1.0	3.00	5.00	--
Cu	324.754	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--
La	398.852	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--

Li*	670.784	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--
Mn*	257.610	0	0.50	1.0	3.00	5.00	--
Nd	406.109	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--
P	177.499	0	1.00	3.00	5.00	10.0	--
Sr*	407.771	0	0.50	1.00	3.00	5.00	--
Ti*	337.280	0	--	5.00	10.0	15.0	30.0
V	292.402	0	0.50	1.0	3.00	5.00	--
Y	371.030	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--
Zr	339.198	0	0.10	--	1.00	3.00	--

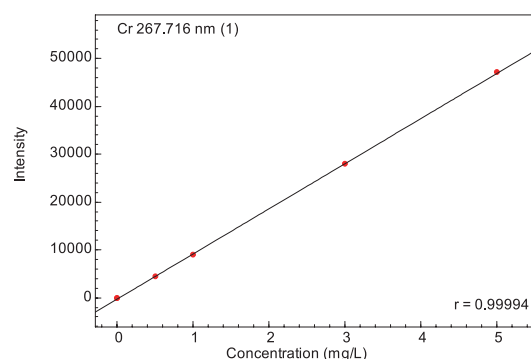
*: 纵向观测

2.2 部分元素的标准曲线



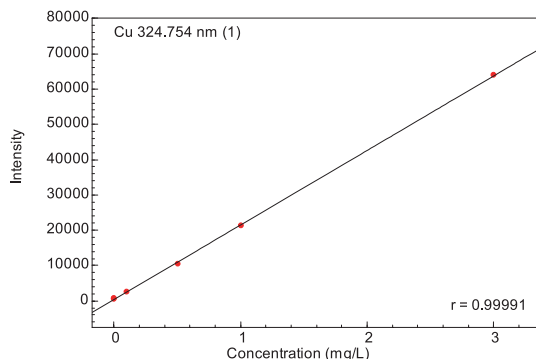
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.529340e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0245231 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0010252 定量下限(10σ) = 0.0034174

图1 Ce元素标准曲线



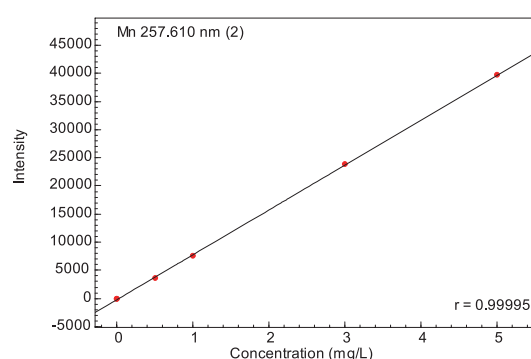
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.060240e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0194847 零截距: 无
 检出限(3σ) = 3.625333e-004 定量下限(10σ) = 0.0012084

图2 Cr元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 4.740326e-005 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0238892 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0019278 定量下限(10σ) = 0.0064260

图3 Cu元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.254290e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0168130 零截距: 无
 检出限(3σ) = 3.343173e-004 定量下限(10σ) = 0.0011144

图4 Mn元素标准曲线

2.3 部分元素谱峰轮廓

Ba 455.403 Best

条件2

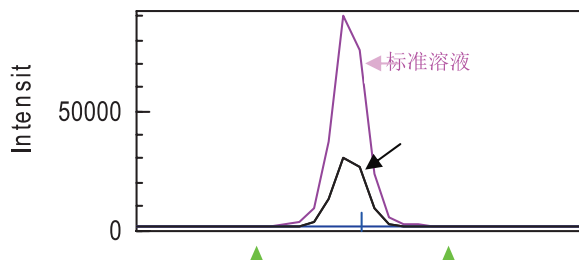


图5 Ba元素谱峰轮廓图

Cr 267.716 Best

条件1

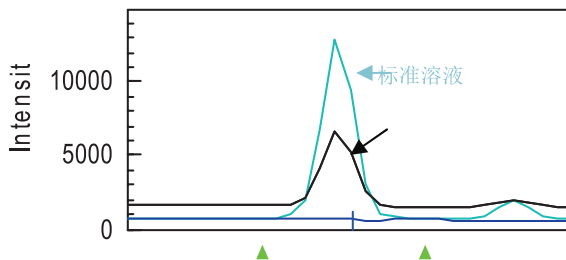


图6 Cr元素谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best

条件2

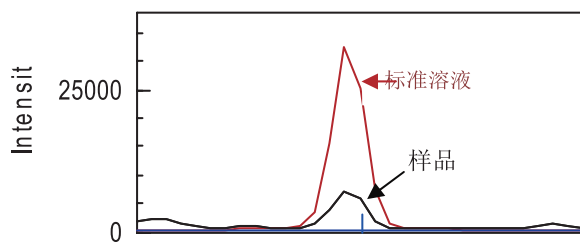


图7 Mn元素谱峰轮廓图

Sr 407.771 Best

条件2

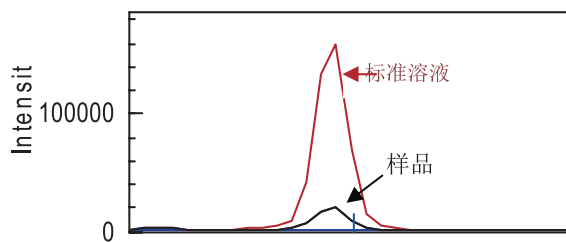


图8 Sr元素谱峰轮廓图

Y 371.030 Best

条件1

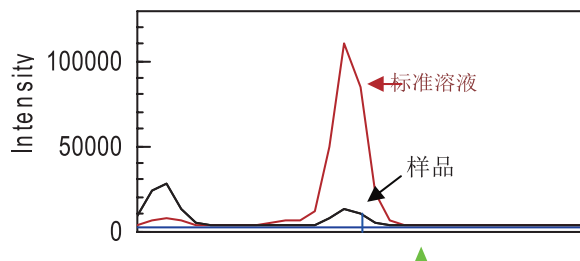


图9 Y元素谱峰轮廓图

Zr 339.198 Best

条件1

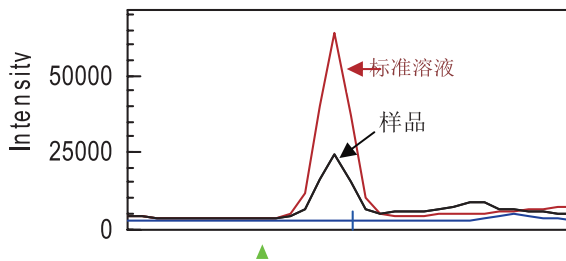


图10 Zr元素谱峰轮廓图

2.4 页岩矿石样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量页岩 GBW07107 (GSR-5) 标准品中的 14 种金属元素, 同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定, 软件中设置 [显示定量下限], 标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。

表3 页岩GBW07107 (GSR-5) 矿石样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	GBW07107 标准值	GBW07107 测定结果	单位	RSD (%)
Ba	0.0005	450±45	420	μg/g	0.48
Ce	0.001	109±12	108	μg/g	0.51
Cr	0.0004	99±8	105	μg/g	0.33
Cu	0.002	42±3	44.4	μg/g	0.61
La	0.001	62±5	58.3	μg/g	0.32
Li	0.02	44±2	45.9	μg/g	2.16
Mn	0.0003	173±17	158	μg/g	0.42
Nd	0.004	48±4	51.5	μg/g	1.36
P	0.01	690±53	678	μg/g	0.36
Sr	0.0002	90±11	95.6	μg/g	0.38
Ti	0.002	0.395±0.019	0.383	%	0.53
V	0.006	87±6	86	μg/g	0.25
Y	0.0002	26±3	25.2	μg/g	0.46
Zr	0.0003	96±13	85.2	μg/g	0.31

■ 结论

采用高压消解罐法前处理页岩矿石样品，ICP-AES 法测定了页岩 GBW07107 (GSR-5) 标准物质中的 14 种微量元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好，RSD 均小于 3%，该方法检出限低，简便快捷，分析结果与标准值相吻合，一次溶样可同时测定多种金属元素。