

偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定土壤样品中常量元素

ICP-088

摘要: 采用偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定了地矿标准物质中的 11 种常量元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好 ($r > 0.999$), 精密度高 $RSD < 3\%$, 测定结果准确, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: 地质土壤常量元素 偏磷酸锂 ICP-AES

全岩样品中各元素的准确测试是地球科学研究的重要手段和依据。电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 技术为地矿样品中常量元素快速可靠的分析提供了手段。

应用 ICP-AES 法进行矿物矿石多元素分析的首要问

题是分解样品。本文采用偏硼酸锂碱熔分解岩石、土壤等地矿样品, 超声波振荡提取熔盐, ICP-AES 法测定其主要成分, 样品处理方法简单, 环境污染较小, 能够满足土壤样品中主含量元素分析的要求。

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 HNO_3 、 HCl 为优级纯, $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 为分析纯, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理方法讨论

对于岩石、土壤等地矿样品, 目前常用消解方法是酸溶法或碱熔法。酸溶法的最大缺陷是因 HF 的使用而无法分析 Si 元素; 传统碱熔法多采用碳酸钠-过氧化钠或其他氧化性熔剂熔融。由于需要大量熔剂从而引入大量的盐类, 造成酸化提取后的溶液不能直接上机测定, 需要进一步分离, 或采用高倍稀释, 这样会影响分析的准确度及较低含量元素的测定限, 且无法测定 Na 元素。

偏硼酸锂 ($LiBO_2$) 属于高熔点的非氧化性熔剂, 对试样有很强的分解能力, 使用少量即可有效分解其中

以氧化物存在的造岩元素。而且使用 $LiBO_2$ 作为熔剂可检测 Si 和 Na 等传统消解方法无法检测的元素。

对于检测地质样品中常量元素, 碱熔法会引入盐分。因此为了降低盐分造成的基质干扰, 本文中取样量控制在 30 mg 左右。

称取 120 mg 无水 $LiBO_2$ 置于 10 mL 石墨坩锅中, 再准确称取 30.0 mg 样品, 与无水 $LiBO_2$ 混匀。将石墨坩锅放入瓷坩锅中, 并置于 $1050^\circ C$ 高温炉中熔融 15 min。取出坩锅, 立即将赤热的熔珠倒入装有 30 mL 5% 王水的 100 mL 烧杯中, 熔融物立即炸裂为细小的微粒。将烧杯放入超声波振荡器, 待熔盐完全溶解, 溶液清亮后 (约 15 min), 移入 25 mL 容量瓶中, 准确加入 1.0 mL 250 g/mL 的 Cd 溶液作为内标, 用 5% 的王水稀释至刻度, 摇匀备用。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测, 适合采用纵向观测方式, 可获得较大线性范围, 并可更有效去除基体干扰。本试验的仪器工作条件如表 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)
纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

结果讨论

2.1 标准曲线配制

将国家标准物质 GBW 07401、GBW 07405、GBW 07120 等同时消解并测定，得到各元素校准曲线。如图 1~ 图 4 所示。

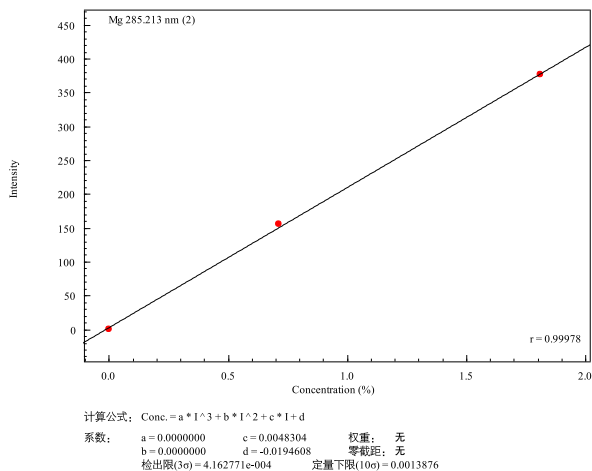


图 1 Mg 元素标准曲线图

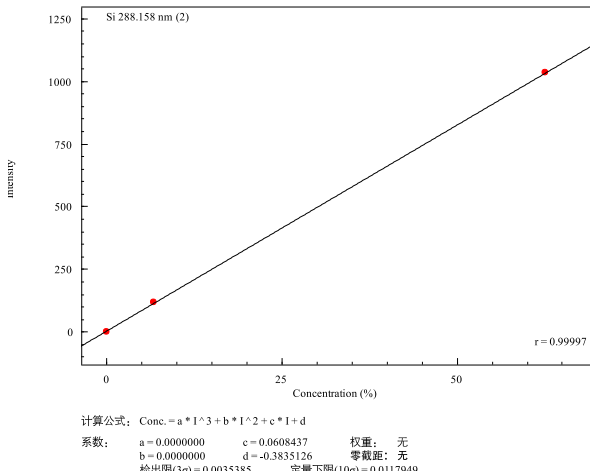


图 2 Si 元素标准曲线图

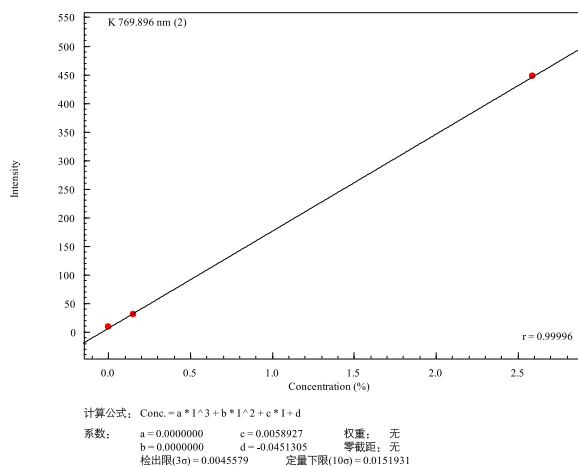


图 3 K 元素标准曲线图

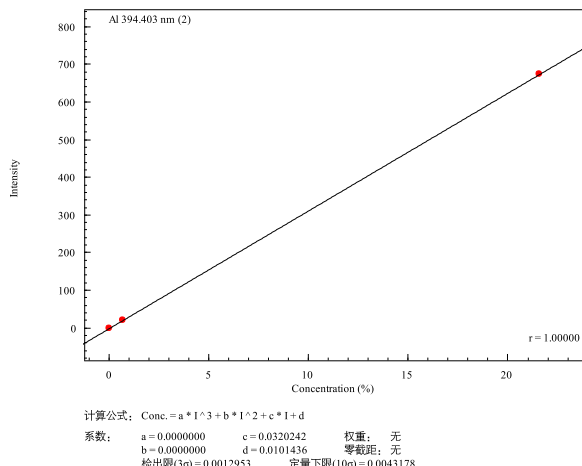


图 4 Al 元素标准曲线图

2.2 部分元素谱峰轮廓图

多元素同时分析时，因为发出的谱线数量非常多，所以谱线可能存在重叠（称为光谱干扰）。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时，岛津 ICPsolution 软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据元素各波长灵敏度以及相互干扰情况，自动选择最佳波长。如图 5 所示。所选各元素分析波长如图 6~ 图 9。

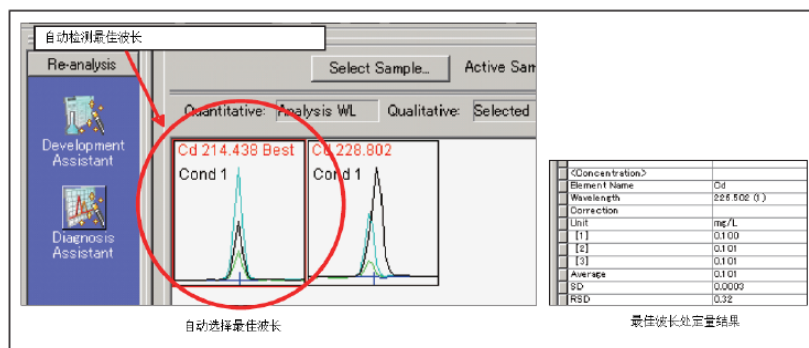


图 5 ICPsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示意图

Mg 285.213 Best

条件2

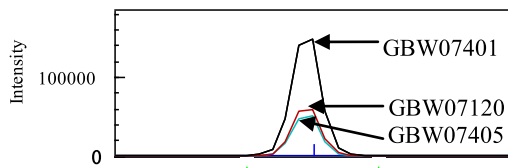


图 6 Mg 元素谱峰轮廓图

K 769.896 Best

条件1

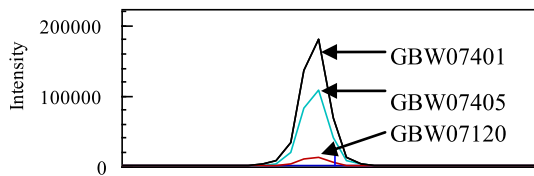


图 7 K 元素谱峰轮廓图

Al 394.403 Best

条件2

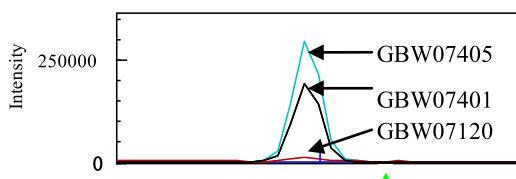


图 8 Al 元素谱峰轮廓图

Si 288.158 Best

条件2

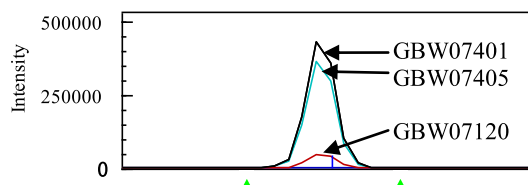


图 9 Si 元素谱峰轮廓图

2.3 样品分析及检出限

利用 ICPE-9000 测量土壤样品中的常量元素，并对样品空白进行连续 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差除以标准曲线斜率得到各元素的检出限。结果如表 2。

表 2 样品分析结果

元素	波长 (nm)	方法检出限 (%)	GBW07401 标准值(%)	测定结果 (%)	RSD (%)	GBW07405 标准值(%)	测定结果 (%)	RSD (%)
SiO ₂	288.158	0.0035	-	-	-	52.57±0.16	52.62	0.09
Al ₂ O ₃	394.403	0.00082	14.18±0.14	14.07	0.28	-	-	-
Fe ₂ O ₃	234.349	0.00088	5.19±0.09	5.20	0.20	-	-	-
MgO	285.213	0.00044	-	-	-	0.61±0.06	0.60	0.11
CaO	220.861	0.030	1.72±0.06	1.70	1.47	-	-	-
K ₂ O	769.896	0.0046	-	-	-	1.5±0.04	1.5	1.04
Na ₂ O	589.592	0.0016	-	-	-	0.12±0.02	0.104	0.42
Mn	257.210	0.000021	-	-	-	0.136±0.0071	0.135	0.31
P	178.287	0.014	-	-	-	0.039±0.0034	0.041	2.31
Ba	455.403	0.00012	-	-	-	0.0296±0.0026	0.294	0.66
Zn	213.856	0.00029	-	-	-	0.0494±0.0025	0.0502	0.21

结论

采用偏硼酸锂碱熔法前处理，ICPE-9000 测定了土壤样品中的 11 种常量元素的。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 ($r > 0.999$)，精密度高 $RSD < 3\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。