

ICP-AES 法测定泥质灰岩中的常微量元素

ICP-102

摘要: 采用混合酸(硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸)敞开消解方法前处理泥质灰岩样品, ICP-AES 法测定了泥质灰岩 GBW07108 (GSR-6) 标准物质中的 13 种常微量金属元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, $r > 0.9997$, 可同时测定泥质灰岩中的多种金属元素, 该方法检出限低, 精密度高, $RSD < 3.0\%$, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: 地质 泥质灰岩 常微量元素 ICP-AES 四酸消解

泥质灰岩是沉积岩中分布最广的一类岩石, 约占沉积岩总面积的 60%。质纯的单矿物泥质岩具有可塑性、耐火性、烧结性、干缩性、吸附性、吸水膨胀性等特点, 被工业部门广泛应用作为陶瓷材料、耐火材料、漂白剂、净化剂和钻井泥浆原料。但某些性质(如可塑性、吸水

性等)对工程建设有极不利的影响应加以注意。准确、快速地测定泥质灰岩矿石中的常微量元素含量, 对地质勘探和采矿利用都起着至关重要的科研和经济作用。本文使用 ICP-AES 法研究测定了泥质灰岩 GBW07108 标准物质中的多种常微量元素含量。

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

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质, 使用硝酸溶液(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 、 HF 、 $HClO_4$ 和 HCl 试剂为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.1000 g 样品, 在 50 mL 聚四氟乙烯坩锅中用少量水润湿, 加入 3 mL 盐酸和 2 mL 硝酸, 加盖置于电热板上, 于 110°C 分解 2 h, 取下后加入 3 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸。加盖在电热板上, 断电余热保温,

过夜。将电热板升温至 130°C, 继续分解样品 2 h。揭盖升温至 150°C 赶酸至冒高氯酸烟, 样品呈湿盐状时加入 5% 王水 1 mL, 继续赶酸。反复 3 次。待高氯酸烟冒尽, 取下, 在坩锅中加入浓盐酸 5.0 mL, 在电热板上复溶 15 min, 补充浓硝酸 1.5 mL, 用水稀释至 20 mL 体积左右。断电, 在电热板上冷却至室温, 定容到 25 mL。Ca 稀释 20 倍后测定。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测, 适合采用轴向和纵向观测方式, 可获得较大线性范围, 实现高低元素含量同时分析。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	炬管类型	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

结果讨论

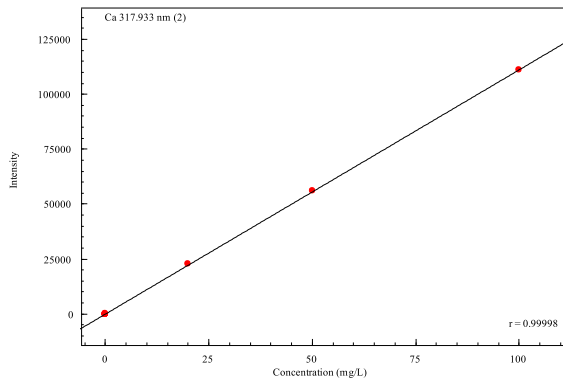
2.1 标准曲线溶液配制

使用 10% 硝酸溶液配制 Al、Ca、Cu、Fe、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Ti、Zn 和 Zr 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波长

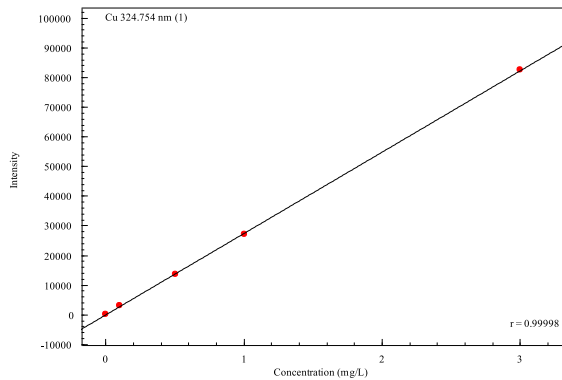
元素	观测方向	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)										
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8	STD9	STD10
Al	纵向	394.403	0.00	--	--	--	--	--	--	20.0	50.0	100	200
Ca	纵向	317.933	0.00	--	--	--	--	--	--	20.0	50.0	100	--
Cu	轴向	324.754	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--	--	--	--
Fe	纵向	259.940	0.00	--	--	--	--	--	--	20	50.0	100	200
Mg	纵向	285.213	0.00	--	--	--	--	--	--	20.0	50.0	100	200
Mn	纵向	257.610	0.00	0	--	0.50	1.00	3.00	5.00	--	--	--	--
Na	纵向	589.592	0.00	--	--	--	3.00	5.00	10.0	20.0	--	--	--
Ni	轴向	221.647	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--	--	--	--
Pb	轴向	220.353	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--	--	--	--
Sr	纵向	421.552	0.00	--	0.50	1.00	3.00	10.0	--	--	--	--	--
Ti	纵向	334.941	0.00	--	--	--	3.00	5.00	10.0	20.0	--	--	--
Zn	轴向	213.856	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--	--	--	--
Zr	轴向	339.198	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--	--	--	--

2.2 部分元素标准曲线如下:



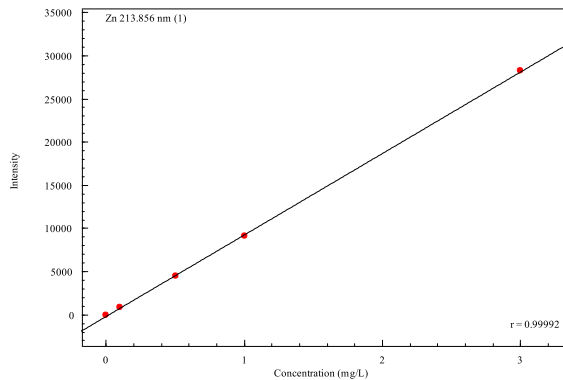
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 8.991154e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0961013 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0148727 定量下限(10σ) = 0.0495758

图 1 Ca 元素的标准曲线



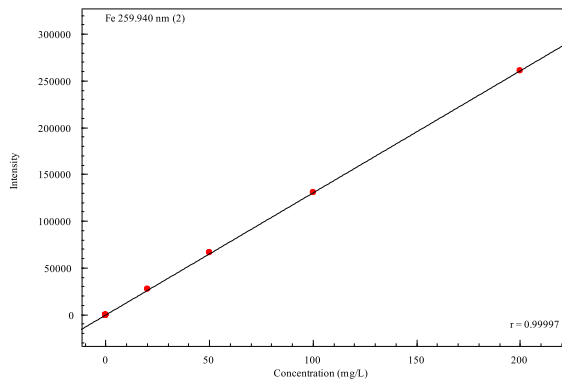
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 3.646769e-005 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0064518 零截距: 无
 检出限(3σ) = 8.878955e-004 定量下限(10σ) = 0.0029597

图 2 Cu 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.059996e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0138463 零截距: 无
 检出限(3σ) = 2.845346e-004 定量下限(10σ) = 9.484485e-004

图 3 Zn 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 7.660020e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.2213852 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0144226 定量下限(10σ) = 0.0480754

图 4 Fe 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓

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 ICPESolution 软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据各元素波长灵敏度 and 信噪比以及谱线间相互干扰情况，自动选择最佳波长。

Ca 317.933 Best

条件2

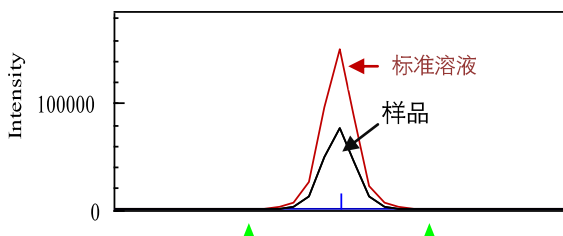


图 5 Ca 元素谱峰轮廓图

Ni 221.647 Best

条件1

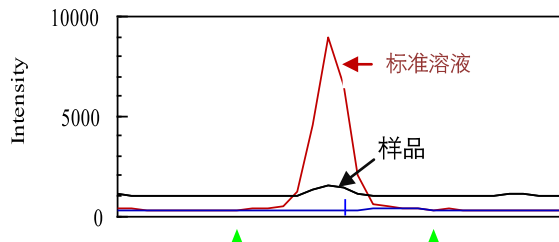


图 6 Ni 元素谱峰轮廓图

Zn 213.856 Best

条件1

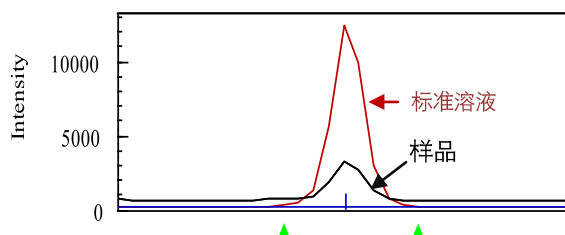


图 7 Zn 元素谱峰轮廓图

Zr 339.198 Best

条件1

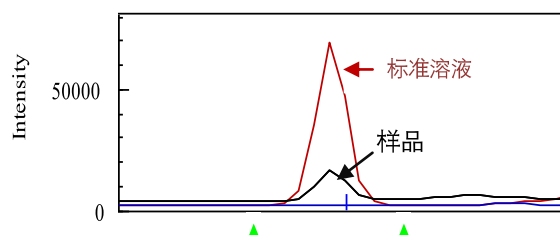


图 8 Zr 元素谱峰轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量泥质灰岩矿石中多金属元素的含量。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 ）。实验结果见表 3。

表 3 泥质灰岩 GBW07108 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07108 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Cu	0.0009	23±3	24.6	mg/Kg	0.68
Ni	0.0004	18±3	17.8	mg/Kg	0.21
Pb	0.003	18±4	15.0	mg/Kg	2.66
Mn	0.002	434±41	413	mg/Kg	0.64
Sr	0.001	913±84	946	mg/Kg	0.77
Ti	0.005	1960±130	1890	mg/Kg	0.74
Zr	0.0002	62±20	45.1	mg/Kg	0.16
Zn	0.0003	52±6	52.7	mg/Kg	0.07
Al ₂ O ₃	0.09	5.03±0.12	5.01	%	0.67
Fe ₂ O ₃	0.01	2.52±0.1	2.47	%	0.53
CaO	0.02	35.67±0.39	35.70	%	0.47
Na ₂ O	0.18	(0.081)	0.068	%	1.79
MgO	0.01	5.19±0.18	5.05	%	0.57

■ 结论

采用混合酸（硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸 - 高氯酸）敞开消解方法前处理泥质灰岩矿石样品，ICP-AES 法测定了泥质灰岩 GBW07108 标准物质中的多种常微量元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于地质样品泥质灰岩中的多种常微量元素的定量分析。