

# ICP-AES 法测定灰岩矿石中的氧化钙及其它常微量元素含量

ICP-110

**摘要：** 本实验采用湿法消解石灰岩矿石样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)，采用内标法和基体匹配法相结合测定了石灰岩标准物质中高达 54% 的氧化钙主量元素含量及其它常微量元素的含量；对实际样品中微量元素进行样品加标回收率实验，对主量和常量元素采用稀释法验证。实验结果表明，样品加标回收率在 94%-108% 之间，稀释比率在 99.4%-100.2%，标准物质测定值与标准值吻合，6 次平行样测定的稳定性 <4%；该方法一次溶样，纵向测定主量和常量元素，轴向测定微量元素含量，操作简单，快速，适合大批量灰岩样品的调查分析。

**关键词：** 地矿 石灰岩 氧化钙 常微量元素

石灰岩是主要由方解石矿物组成的碳酸盐岩，是水泥工业的重要原料。石灰岩中含有高达 54% 的氧化钙的含量，其测定主要是利用人工劳动强度较大的酸溶 EDTA 滴定法以及需要将样品磨碎至 300 目的 X- 荧光为主的仪器法。本文采用湿法消解石灰岩矿石样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)，采用内标法和基体匹配法相结合测定了石灰岩标准物质中高达

54% 的氧化钙主量元素含量及其它常微量元素的含量。该方法中将样品磨碎至 70 目，以减少样品粉碎难度，降低人工成本，并通过增大称样量的方法来抵消研磨粒度较大而导致样品均匀性差的问题。该方法操作简单，省时，省力，适合大批量地质调查样品的快速分析。

## 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 HCl 试剂优级纯试剂，实验用水为去离子水。

### 1.3 样品的前处理

精确称取 1 g 样品于 100 mL 烧杯中，缓慢加入 10 mL HCl(1:1)，加热微沸 1 min，加入 1 mLHF，1 mL 高氯酸，微沸至近干，待冷却后利用 5% 的盐酸溶解白色残渣，转移至 100 mL 容量瓶中，用 5% 的盐酸定容至刻度，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	高盐	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

## 结果讨论

### 2.1 标准曲线配制

使用 5% 盐酸配制混合标准溶液，标准溶液浓度为 0, 0.1, 1.0, 10, 100 mg/L;

使用 5% 盐酸和 CaCl<sub>2</sub>(99.99%) 配制 Ca 浓度为 0, 1000, 3000, 4000 mg/L 的标准溶液，并采用纵向观测模式，Be 为内标元素，低灵敏线 220.861 nm 进行定量分析。

### 2.2 分析条件

根据样品含量以及基体干扰选择观测模式和最佳波长，并对空白样品进行 10 次测定，求出该波长的检出限，见表 2。

表2 分析条件

分析元素	分析波长 (nm)	内标波长 (nm)	检出限 (μg/L)	分析元素	分析波长 (nm)	内标波长	检出限 (μg/L)
Al	308.215	Rh 343.489	9.3	Li	670.784	-	0.1
As	193.759	Ge 209.426	23	Mn	260.569	Rh 249.077	0.4
B	208.959	Ge 209.426	5.8	Na*	589.592	-	78
Ba*	230/424	Rh 249.077	1.8	Ni	231.604	Rh 233.477	1.8
Bi	223.061	Rh 250.429	55	Pb	220.353	Rh 233.477	5.3
Cd	214.438	Rh 233.477	1.5	Sb	206.833	Ge 209.426	22
Co	228.616	Rh 233.477	1.6	Sn	189.989	Rh 249.077	4.2
Cr	267.716	Rh 343.489	0.4	Sr	421.552	Rh 249.077	1.4
Cu	324.754	Rh 343.489	2.2	Ti	337.280	Rh 339.682	1.3
Ga	417.206	Rh 233.477	9.8	V	311.071	Rh 343.489	1.5
K	766.490	-	6.3	Zn	213.856	Rh 249.077	0.4

备注：\*为纵向

### 2.3 部分元素的标准曲线

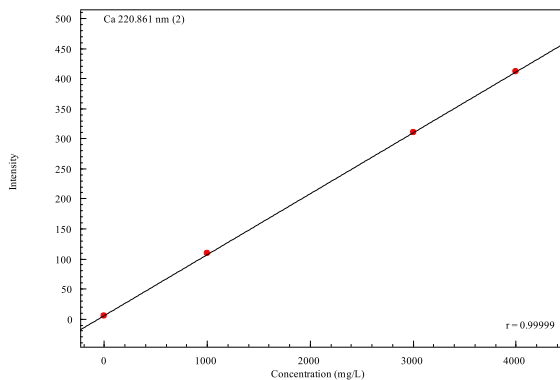


图1 Ca的标准曲线

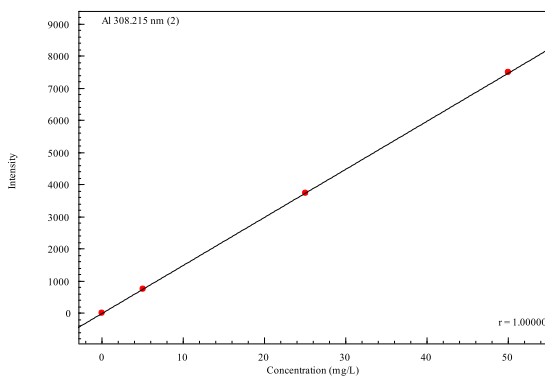


图2 Al的标准曲线

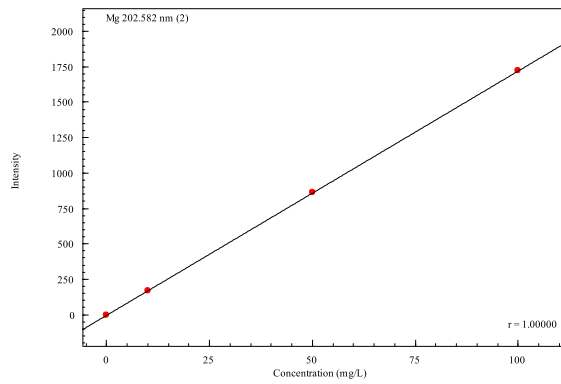


图3 Mg的标准曲线

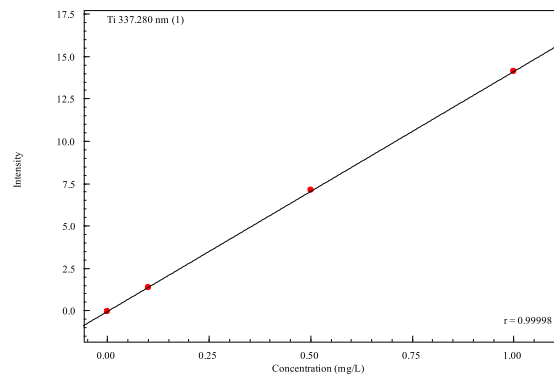


图4 Ti的标准曲线

2.4 部分元素谱峰轮廓图

Ca 220.861 Best  
条件2

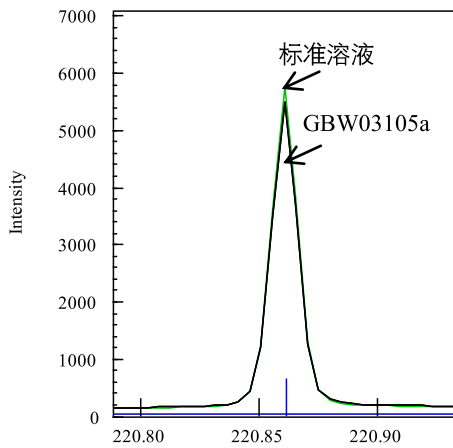


图5 Ca的谱峰轮廓图

Al 308.215 Best  
条件2

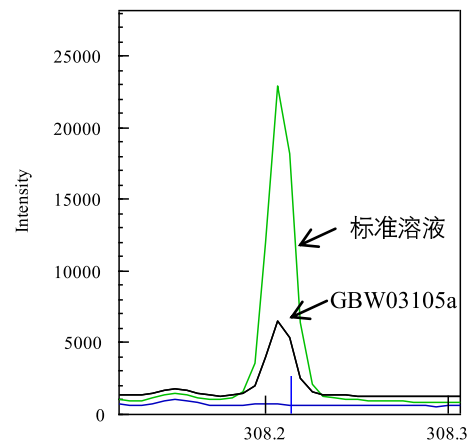


图6 Al的谱峰轮廓图

Mg 202.582 Best  
条件2

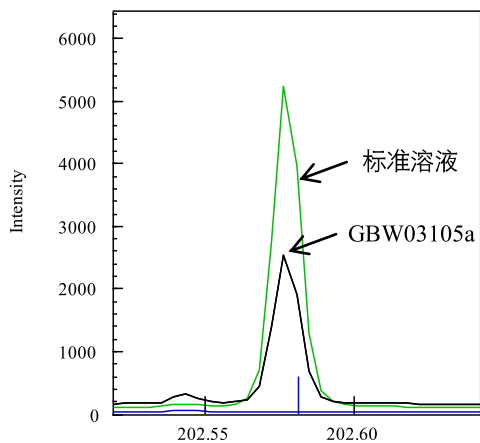


图7 K的谱峰轮廓图

Ti 337.280 Best  
条件1

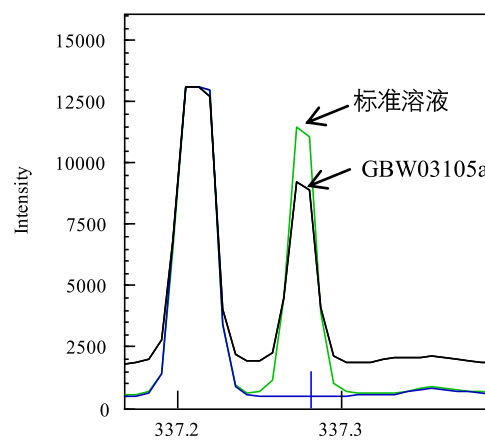


图8 Ti的谱峰轮廓图

## 2.5 灰岩矿石样品分析结果

使用 ICP-AES 法直接测量灰岩矿石标准品 GBW03105a 中的主量和常微量元素的含量，测定结果见表 3。

表3 石灰岩矿石样品分析结果(%)

元素	GBW03105a		
	标准值	测定值	RSD (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24±0.02	0.24	0.86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11±0.02	0.10	0.09
TiO <sub>2</sub>	0.010±0.002	0.009	0.64
CaO	54.03±0.09	54.04	0.16
K <sub>2</sub> O	0.084±0.003	0.085	1.06
MgO	0.81±0.06	0.84	1.06
Na <sub>2</sub> O	0.017±0.007	0.018	0.93
MnO	0.0067±0.0013	0.0064	0.61

## 2.6 样品加标回收率及稀释法验证试验

根据 EPA(美国环境保护署)方法中对高含量元素干扰情况的判别方法，把样品稀释 10 倍，再进行测定，并与原样品测定结果进行比较，根据稀释试验系数，验证样品基体对主量和常量元素的干扰影响。

稀释试验系数 =  $A \times C / B \times 100$

原样品测定结果：A；样品稀释后测定结果：B；稀释因子：C (此样品为 10)

表 4 为实际样品高含量元素的测定结果及 10 倍稀释实验结果。

表 5 为实际样品微量元素加标回收率实验结果，以验证样品基体对微量元素的干扰情况。

表4 主常量元素稀释实验结果

元素名称	Ca	Mg
样品测定值(mg/L): A	3871	50.1
10%样品测定值(mg/L):B	387.7	4.98
稀释试验系数(%)	100.2	99.4

表5 样品加标回收率

元素名称	Al	As	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	K
样品测定值(mg/L)	27.5	-	0.22	2.36	-	0.002	0.001	0.028	0.042	-	8.42
添加值(mg/L)	10	0.1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1
添加后测定值(mg/L)	37	0.094	1.3	3.39	0.997	0.103	0.104	0.13	0.148	0.103	9.43
加标回收率 (%)	95	94	108	103	99.7	101	103	102	106	103	101

元素名称	Li	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
样品测定值(mg/L)	0.145	1.09	2.10	0.013	0.033	-	-	2.60	0.142	0.039	0.058
添加值(mg/L)	1	1	1	0.1	0.1	1	0.1	1	0.1	0.1	0.1
添加后测定值(mg/L)	1.1	2.15	3.15	0.114	0.134	1.08	0.103	3.68	0.246	0.142	0.165
加标回收率 (%)	95.5	106	105	101	101	108	103	108	104	103	107

## 2.7 精密度实验

分别称取 6 份平行样品，按照样品前处理方法进行处理，样品中某些元素含量较低或者未检出，则向 6 份样品中加入 1 mg/L 的标准物质，每个样品重复测定 3 次，求出 6 份样品中各元素分析结果的相对标准偏差，如表 5 所示，各元素 6 份平行样品测定的标准偏差在 0.38%-3.17% 之间。

表6 精密度实验(n=6)

元素名称	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	
标准偏差RSD(%)	0.94	1.93	2.29	0.92	3.17	0.38	0.78	1.47	0.79	0.95	0.92	1.13	
元素名称	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
标准偏差RSD(%)	0.57	0.90	0.92	1.09	2.44	0.81	0.80	1.93	1.16	1.21	0.95	1.12	0.91

## 结论

本实验采用湿法消解石灰岩矿石样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES），采用内标法和基体匹配法相结合测定了石灰岩标准物质中高达 54% 的氧化钙主量元素含量及其它常微量元素的含量。该方法一次溶样，无需稀释，同时测定了主量和微量元素的含量，减少了样品前处理和分析测定的工作量。该方法精密度高，样品测定分析结果与标准值相吻合，适用于大批量地质调查灰岩样品的定量分析。