

ICP-AES 法测定页岩中的 13 种常微量元素

ICP-086

摘要：本实验采用高压消解罐法前处理岩石样品，ICP-AES 法测定了页岩标准物质中的 13 种元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r > 0.99940$ ，可同时测定岩石中的常微量元素，分析结果与标准值相吻合。

关键词：ICP-AES 页岩 高压消解罐 同频同率

利用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 分析岩石中常微量元素已有报道，多采用碱熔或者微波消解。碱熔法溶样比较彻底，但容易造成矩管污染和雾化器堵塞，如果稀释之后可降低离子浓度，但分析微量元素时灵敏度不易达到；微波消解法和高压消解罐则恰好解决了上述问题，同时，利用不同无机酸的添加体积，在高温、高压的环境下，对岩石类样品的溶解也可以比

较完全。另外，因岩石的基体比较复杂，其成分多，也难以用基体匹配的方法去测试。为解决这一问题，可以基于同频同率的理念，利用有定值的成分相近的标准物质制作标准曲线，然后测定未知样品；本文利用辉绿岩和安山岩制作标准曲线，测定了页岩的标准物质，总共 13 个元素，方法操作简便，分析速度大大提高，精密度和准确度都达到相应国家标准方法规定的要求。

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 、HF 和 HCl 试剂电子纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

(1) 选取安山岩 (AGV-2)、辉绿岩 (DNC-1)、页岩 (SGR-1) 于烘箱 50°C 烘干，送至碎样室于玛瑙研钵碎样至 200 目待用。将待测样品于 105°C 烘干 3 小时左右。

(2) 准确称取 50.00 mg(49-51) 样品于聚四氟乙烯

溶样内弹中，加几滴高纯水润湿样品，同时作流程空白。

(3) 每个溶样内弹中加入 1.50 mL 高纯 HNO_3 (摇匀)、1.50 mL 高纯 HF，加盖及钢套密闭，放入烘箱中在 195°C 保持 48 h 以上。

(4) 冷却后取出溶样内胆，置于电热板上蒸至湿盐状，再加入 1 mL HNO_3 蒸干 (以除去残余的 HF)。然后加入 3 mL 高纯 HNO_3 (1:1)，加盖及钢套密闭，放入 150°C 的烘箱中保持 24 h，以保证对样品的完全提取，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)
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

使用安山岩、辉绿岩拟合曲线，采用波长及浓度如表 2：

表2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	分析波长 (nm)	观测方式	标准曲线浓度			单位
			STD1	STD2	STD3	
Ba	455.403	纵向	0	1140	118	μg/g
CaO	183.801	纵向	0	5.2	11.49	%
Cr	205.552	纵向	0	17	270	μg/g
Cu	324.754	纵向	0	53	100	μg/g
K ₂ O	766.490	纵向	0	2.88	0.234	%
Na ₂ O	589.592	纵向	0	4.19	1.89	%
Ni	231.604	纵向	0	19	247	μg/g
P ₂ O ₅	178.287	纵向	0	0.48	0.07	%
Sr	407.771	纵向	0	658	144	μg/g
TiO ₂	334.941	纵向	0	1.05	0.48	%
V	292.402	纵向	0	120	148	μg/g
Zn	213.856	纵向	0	86	70	μg/g
Zr	339.198	纵向	0	230	38	μg/g

2.2 元素的标准曲线

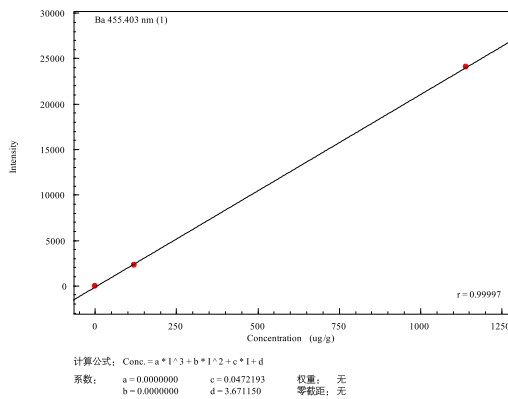


图1 Ba 的标准曲线

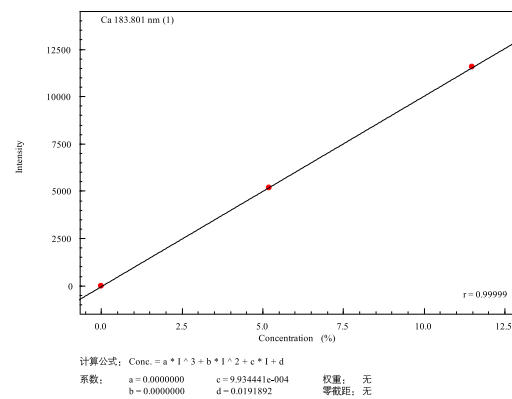


图2 Ca 的标准曲线

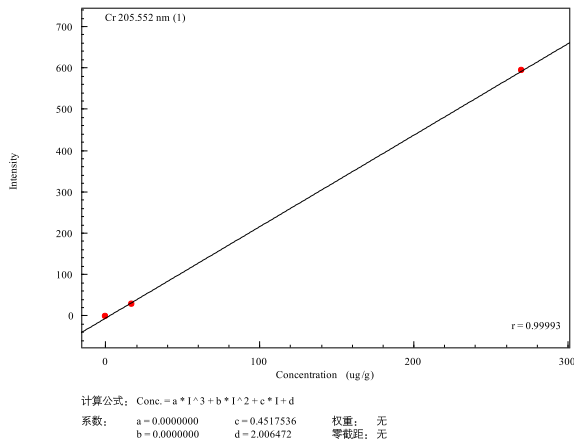


图3 Cr 的标准曲线

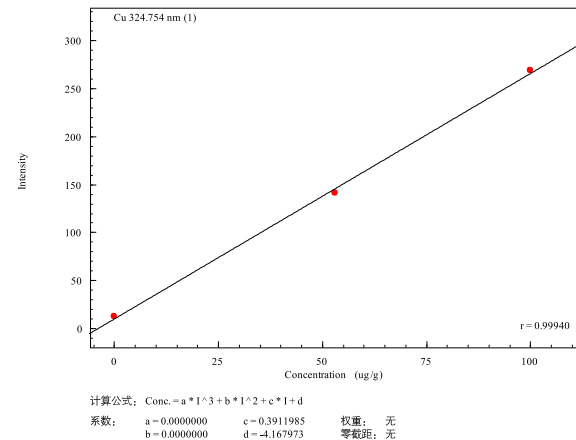


图4 Cu 的标准曲线

2.3 部分元素谱峰轮廓图

Ba 455.403 Best
条件1

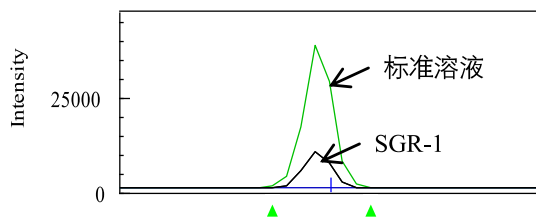


图 5 Ba 的谱峰轮廓图

Ca 183.801 Best
条件1

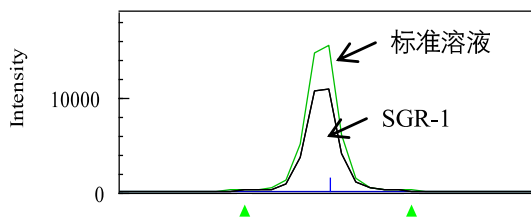


图 6 Ca 的谱峰轮廓图

Cr 205.552 Best
条件1

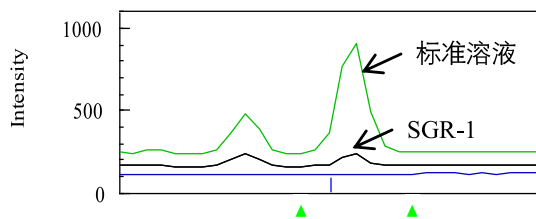


图 7 Cr 的谱峰轮廓图

Cu 324.754 Best
条件1

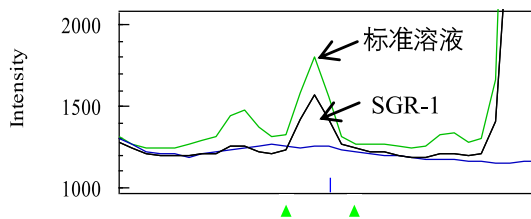


图 8 Cu 的谱峰轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量页岩标准品中的常微量元素，同时对样品空白进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

表 3 页岩岩石样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	页岩 SGR-1			
		标准值	测定值	RSD (%)	单位
Ba	0.01	290±40	287	1.46	μg/g
CaO	0.01	8.38±0.17	8.27	0.88	%
Cr	0.26	30±3	30.1	2.14	μg/g
Cu	0.13	66±9	68	1.99	μg/g
K ₂ O	1.45	1.66±0.1	1.68	0.55	%
Na ₂ O	0.04	2.99±0.13	2.9	0.01	%
Ni	0.57	29	27.2	2.19	μg/g
P ₂ O ₅	1.07	0.328±0.066	0.295	2.33	%
Sr	0.01	420±30	394	0.44	μg/g
TiO ₂	0.01	0.253±0.025	0.236	0.02	%
V	0.38	130±6	125	2.06	μg/g
Zn	0.16	74±9	76.2	1.46	μg/g
Zr	0.19	53	48.8	2.00	μg/g

■ 结论

采用硝酸 - 氢氟酸密闭高压消解罐消解页岩样品，ICP-AES 法测定其中 13 种常微量元素的含量。该方法线性范围宽，检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于页岩岩石样品中常微量元素的定量分析。