

偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分

ICP-089

摘要: 采用偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定了石灰岩样品中硅酸盐相的 Ca、Al、Mg、K、Ti、P 和 Si 元素的主成分含量。实验结果表明,该方法线性相关系数良好 ($r>0.9999$),精密度高 $RSD<4\%$,测定结果准确,分析结果与标准值相吻合。可满足硫化物矿石样品中硅酸盐相的主成分元素的分析要求。

关键词: 地质 石灰岩 造岩元素 偏硼酸锂 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,尤其可有效解决分析 Si 和 Na 等元素酸溶前处理法无法满足分析要求的问题。该方法样品处理简单,环境污染较小,可满足硫化物矿石样品中硅酸盐相的主成分元素的分析要求。

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,这样影响了分析的准确度及较低含量元素的测定限,且无法测定 Na。

本文中使用的偏硼酸锂 ($LiBO_2$) 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

将样品消解完全。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。对于测量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 石墨坩埚中,再准确称取 30.0 mg 样品,与无水 $LiBO_2$ 混匀。将石墨坩埚放入瓷坩埚中,并置于 $1050^\circ C$ 高温炉中熔融 15 min。取出坩埚,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。

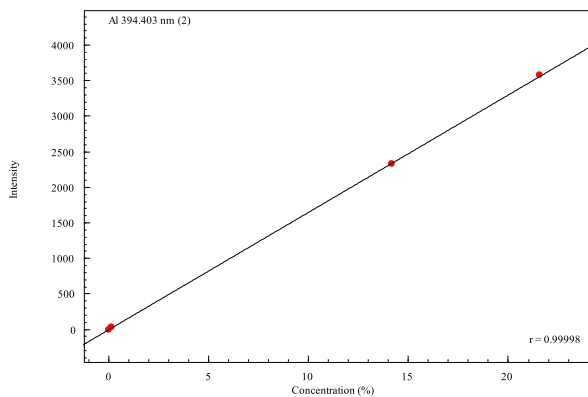
表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	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

结果讨论

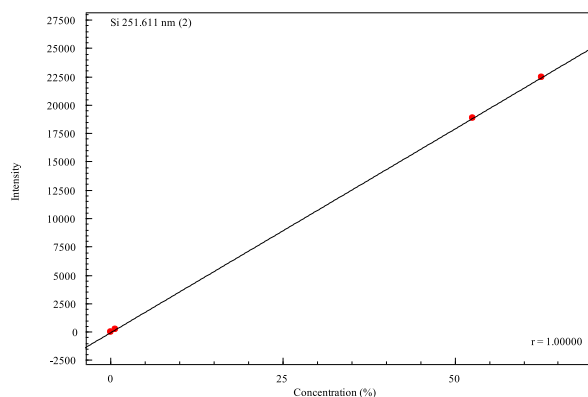
2.1 标准曲线配制

将国家标准物质 GBW 07114、GBW 07401、GBW 07405 等同时消解并制备样品空白，根据标准物质的定值，测定后得到各元素校准曲线。如图 1~4 所示。



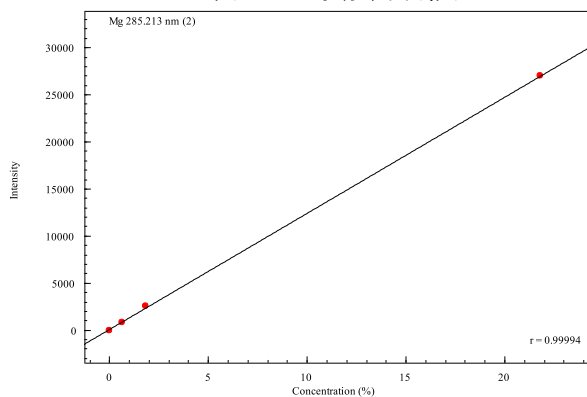
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0060611 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0373054 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0274058 定量下限(10σ) = 0.0913526

图 1 Al 元素标准曲线图



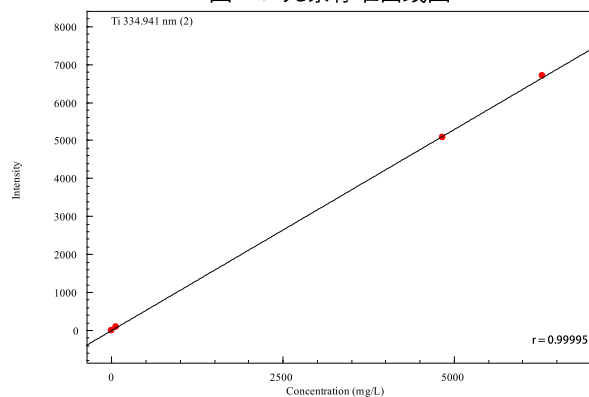
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0027863 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0000000 零截距: 有
 检出限(3σ) = 0.0195562 定量下限(10σ) = 0.0651873

图 2 Si 元素标准曲线图



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 8.110181e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.1158909 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0042173 定量下限(10σ) = 0.0140578

图 3 Mg 元素标准曲线图



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.9454983 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -13.25631 零截距: 无
 检出限(3σ) = 4.446441 定量下限(10σ) = 14.82147

图 4 Ti 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，可根据各元素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 6~9。

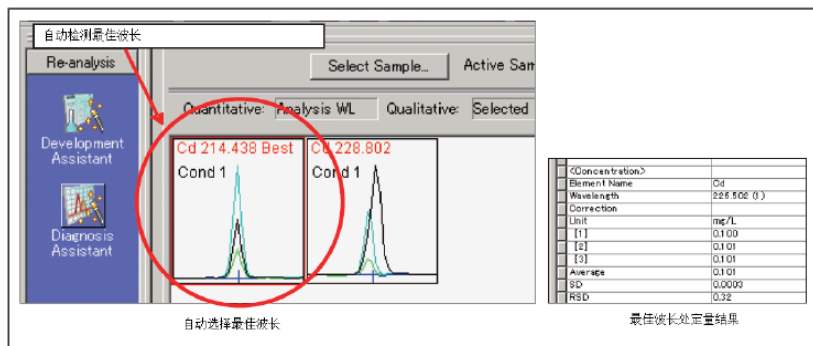


图 5 ICPsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示意图

Al 394.403 Best
条件2

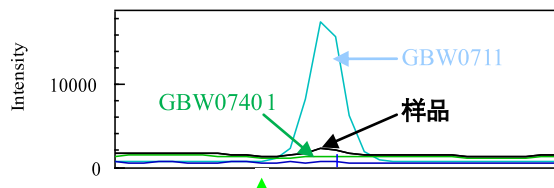


图 6 Al 元素谱峰轮廓图

Mg 285.213 Best
条件2

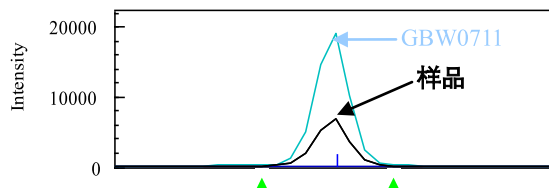


图 7 Mg 元素谱峰轮廓图

Si 251.611 Best
条件2

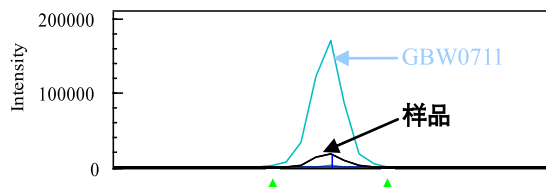


图 7 Si 元素谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best
条件2

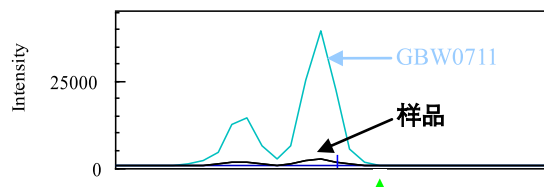


图 8 Ti 元素谱峰轮廓图

2.3 样品分析及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量石灰岩样品中的主成分，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)。实验结果表明，分析结果与标准值吻合。结果如表 2。

表 2 石灰岩样品分析结果

元素	波长 (nm)	观测方向	方法检出限 (%)	GBW0720 标准值 (%)	测定结果 (%)	RSD (%)
CaO	317.933	纵向	0.003	51.1±0.4	51.50	0.54
Al ₂ O ₃	394.403	纵向	0.027	0.68±0.05	0.68	3.93
MgO	285.213	纵向	0.004	0.71±0.09	0.62	1.25
K ₂ O	793.867	轴向	0.01	(0.15)	0.16	2.36
SiO ₂	212.412	纵向	0.23	6.65±0.14	6.51	1.25
P	177.499	轴向	0.0027	0.0057±0.0007	0.0055	3.13
Ti	334.941	纵向	0.0004	0.023±0.003	0.0202	0.40

(): 参考标准值

结论

采用偏硼酸锂碱熔法前处理石灰岩样品，ICPE-9000 测定了样品中的硅酸盐相的主成分。该方法样品处理简单，环境污染较小，有效解决分析 Si 和 Na 等传统前处理方法无法满足分析要求的问题。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 ($r>0.9999$)，精密度高 $RSD<4\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。