

# ICP-AES 法测定白云岩中的常微量元素

## ICP-098

**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白云岩样品，ICP-AES 法测定了白云岩 GBW07114（GSR-12）标准物质中的 10 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， $r > 0.9998$ ，可同时测定白云岩石中的多种金属元素，该方法检出限低，精密度高， $RSD < 1.0\%$ ，分析结果与标准值相吻合。

**关键词:** 地质 白云岩 常微量元素 ICP-AES 四酸消解

白云岩，是一种沉积碳酸盐岩。主要由白云石组成，常混入石英、长石、方解石和粘土矿物。按成因可分为原生白云岩、成岩白云岩和后生白云岩；按结构可分为结晶白云岩、残余异化粒子白云岩、碎屑白云岩、微晶白云岩等。白云岩含镁较高，风化后形成白色石粉，较石灰岩坚韧。在冶金工业中可作熔剂和耐火材料，在化

学工业中可制造钙镁磷肥、粒状化肥等。此外，也用作陶瓷、玻璃配料和建筑石材。准确、快速地测定白云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 法研究测定了白云岩 GBW07114 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  $110^\circ C$  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  $130^\circ C$ ，继续分解样品 2 h。揭盖升温至  $150^\circ C$  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、Mg 稀释 50 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 | 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

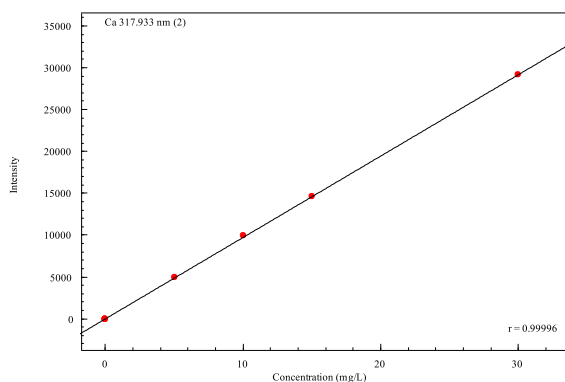
#### 2.1 标准曲线溶液配制

使用 10% 硝酸溶液配制 Al、Ba、Ca、Cu、Fe、Mg、Ni、Sr、Ti 和 Zn 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

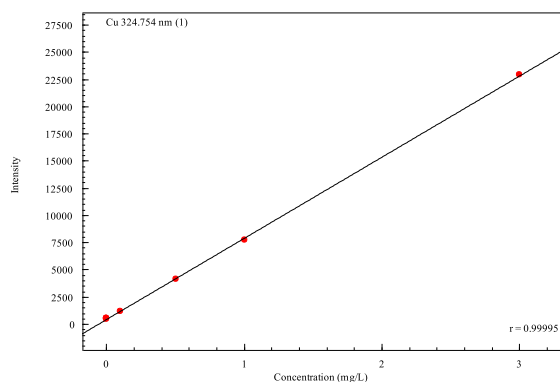
| 元素 | 观测方向 | 波长<br>(nm) | 标准曲线浓度 (mg/L) |      |      |      |       |      |      |      |
|----|------|------------|---------------|------|------|------|-------|------|------|------|
|    |      |            | Blank         | STD1 | STD2 | STD3 | STD4  | STD5 | STD6 | STD7 |
| Al | 轴向   | 167.081    | 0.00          | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00  | --   | --   | --   |
| Ba | 纵向   | 455.403    | 0.00          | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 3.00  | --   | --   | --   |
| Ca | 纵向   | 317.933    | 0.00          | --   | --   | --   | 5.00  | 10.0 | 15.0 | 30.0 |
| Cu | 轴向   | 324.754    | 0.00          | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 3.00  | --   | --   | --   |
| Fe | 轴向   | 238.204    | 0.00          | 1.00 | 3.00 | 5.00 | 10.00 | --   | --   | --   |
| Mg | 纵向   | 285.213    | 0.00          | --   | --   | --   | 10.0  | 20.0 | 30.0 | 40.0 |
| Ni | 轴向   | 221.647    | 0.00          | 0.50 | 1.00 | 3.00 | 5.00  | --   | --   | --   |
| Sr | 轴向   | 421.552    | 0.00          | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 3.00  | --   | --   | --   |
| Ti | 轴向   | 334.941    | 0.00          | --   | 0.50 | 1.00 | 3.00  | --   | --   | --   |
| Zn | 轴向   | 213.856    | 0.00          | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 3.00  | --   | --   | --   |

2.2 部分元素标准曲线如下:



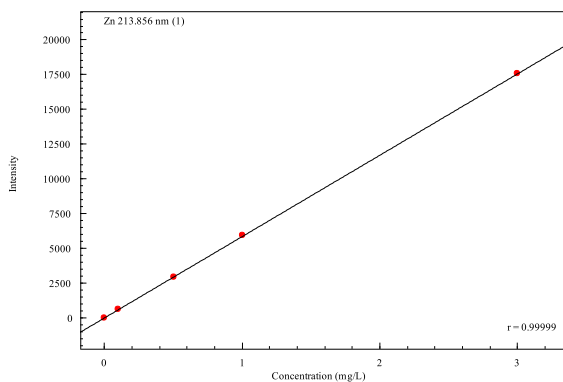
计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0010281 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0418327 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 0.0137142 定量下限(10σ) = 0.0457141

图 1 Ca 元素的标准曲线



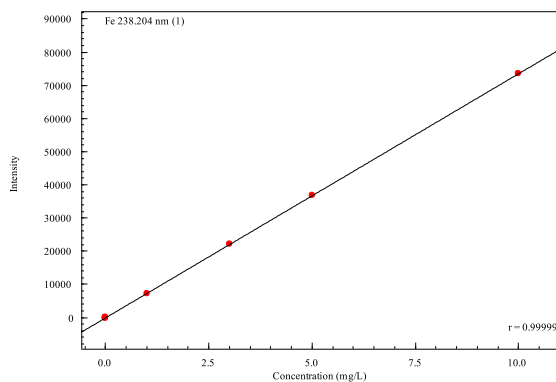
计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 1.340512e-004 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0656506 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 0.0012038 定量下限(10σ) = 0.0040128

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 = 1.707216e-004 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0021964 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 3.665196e-004 定量下限(10σ) = 0.0012217

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 = 1.358815e-004 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0041165 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 4.445552e-004 定量下限(10σ) = 0.0014819

图 4 Fe 元素的标准曲线

## 2.3 部分元素谱线轮廓

Fe 238.204 Best  
条件1

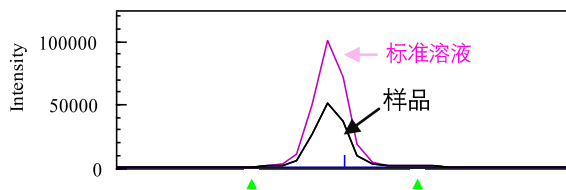


图 5 Fe 元素谱峰轮廓图

Ni 221.647 Best  
条件1

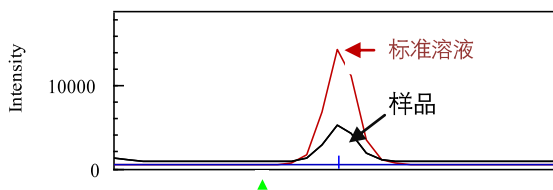


图 6 Ni 元素谱峰轮廓图

Sr 421.552 Best  
条件1

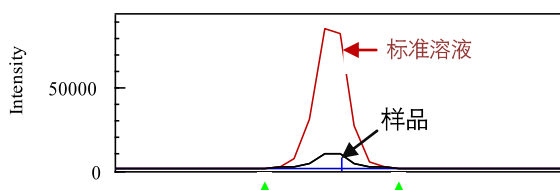


图 7 Sr 元素谱峰轮廓图

Zn 213.856 Best  
条件1

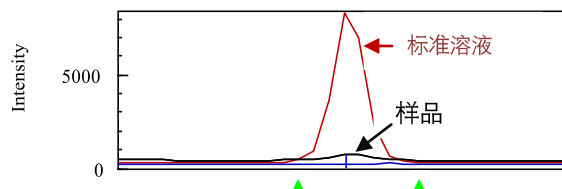


图 8 Zn 元素谱峰轮廓图

Ca 317.933 Best  
条件2

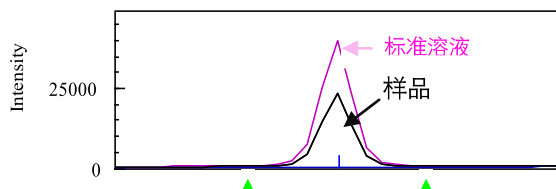


图 9 Ca 元素谱峰轮廓图

Mg 285.213 Best  
条件2

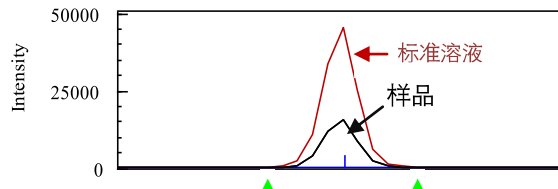


图 10 Mg 元素谱峰轮廓图

## 2.4 样品分析及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量白云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 ( $3\sigma$ )。实验结果见表 3。

表 3 白云岩 GBW07114 样品分析结果

| 元素                             | 方法检出限<br>(mg/L) | GBW0714<br>标准值 | 测定结果  | 单位    | RSD<br>(%) |
|--------------------------------|-----------------|----------------|-------|-------|------------|
| Ba                             | 0.002           | 44.3 ± 3.6     | 42.9  | mg/Kg | 0.80       |
| Cu                             | 0.001           | 30.2 ± 2.0     | 31.4  | mg/Kg | 0.23       |
| Ni                             | 0.001           | 241 ± 15       | 238   | mg/Kg | 0.36       |
| Sr                             | 0.00009         | 27.0 ± 3.3     | 25.4  | mg/Kg | 0.10       |
| Zn                             | 0.0004          | 11.7 ± 1.0     | 10.7  | mg/Kg | 0.28       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.0004          | 0.201 ± 0.03   | 0.179 | %     | 0.84       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.002           | 0.015 ± 0.002  | 0.013 | %     | 0.72       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.014           | 0.1 ± 0.02     | 0.105 | %     | 0.96       |
| MgO                            | 0.013           | 21.8 ± 0.1     | 21.7  | %     | 0.25       |
| CaO                            | 0.013           | 30.02 ± 0.14   | 30.10 | %     | 0.43       |

## ■ 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白云岩矿石样品，ICP-AES 法测定了白云岩 GBW07114 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，适用于地质样品白云岩石中的多种常微量元素的定量分析。