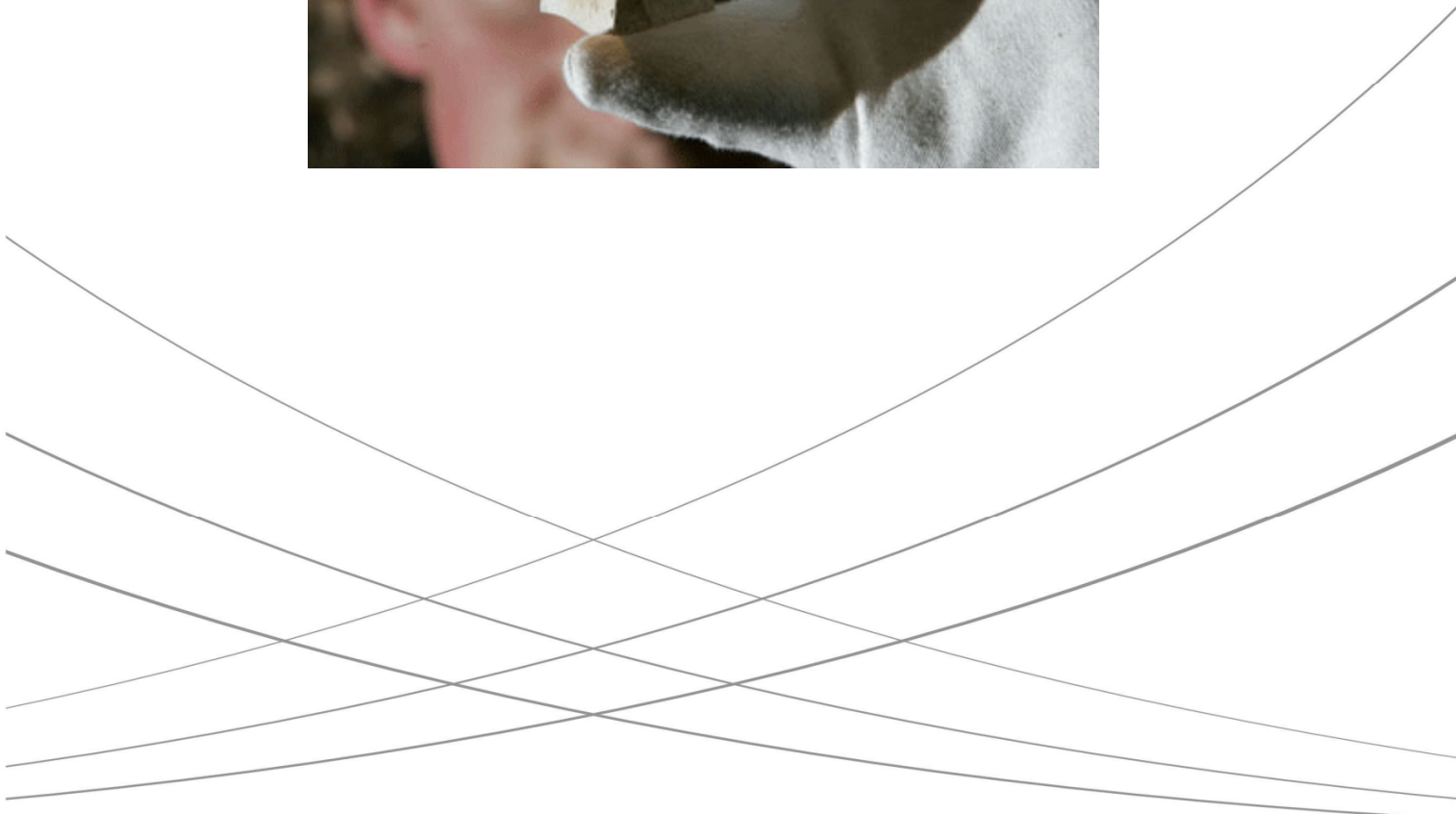


地质矿产元素分析解决方案

第二册



目 录

1 地质样品前处理方法概述	2
2 地矿中元素分析解决方案数据	5
2.1 ICP-AES 法测定白云岩中的常微量元素	5
2.2 ICP-AES 法测定铅矿石中多金属元素	9
2.3 ICP-AES 法测定石英砂岩中的常微量元素	13
2.4 ICP-AES 法测定锌矿石中多金属元素	18
2.5 ICP-AES 法测定页岩中的 13 种常微量元素	21
2.6 偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分	25
2.7 偏硼酸锂碱熔法消解 ICP-AES 测定土壤样品中的主含量元素	29
2.8 ICP-AES 法测定泥质灰岩中的常微量元素	33
2.9 密封罐消解法 ICP-AES 测定湖积物及土壤中的微量元素	37
2.10 电子探针在页岩气领域中的应用	42

第一部分 地质样品前处理方法概述

地质样品按照来源和分析目的,可分类为:地质科学研究样品、地质调查(包括生态地质环境调查)样品、地质勘查样品等。

地质样品品种及其繁多(包括沉积物,土壤,岩石,矿物等),矿物组成千差万别,各种组分的矿物结构、赋存状态等千变万化,元素含量范围通常很宽(包括百分几十的造岩基体成分、ppm级微量元素以及ppb甚至ppt级的超痕量元素)。这就决定了分解方法的多样性。所以必须针对测定试样的组成及被测元素含量,选择适用的样品分解方法。

对于ICP-AES分析,理想的样品前处理方法应具备以下条件:1.待测组分必须全部转入均匀溶液;2.避免试样分解而引入的杂质不干扰待测组分的测定;3.一次溶样可测定多种组分;4.分解方法简便、快速,劳动强度小;5.环境污染小。目前针对ICP-AES的分析方法,地质样品常用的分解方法:酸溶法、碱熔融法、酸碱结合法等方法。

(一)酸溶法

酸溶法优点对器皿腐蚀小,分解温度低,操作相对简单,故一直是地质试样中常用的分解方法之一。缺点:分解能力逊于熔融分解法,对某些矿物分解能力差,所需分解时间长;某些组分在分解过程中因挥发而可能丢失;对环境污染较大。常用的酸溶法通常有密封罐溶样法、四酸敞口溶样法、王水水浴溶样法、微波消解法等。

● 敞口四酸分解法

试样用硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸分解,赶尽高氯酸,用(1+1)HCl溶解后,ICP-AES法测量。适合ICP-AES法测定主量元素氧化钙、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钾、氧化镁、氧化钠;次量及痕量元素钡、铍、铈、钴、铬、铜、镓、镧、锂、锰、钼、铌、镍、磷、铅、铷、铈、锶、钽、钛、钒、锌等28种元素。方法适用于岩石、土壤和水系沉积物的多元素分析。

优点:

1. 可大批量处理样品;
2. 可测定多种元素,包括硫化物元素以及大部分造岩元素。

缺点:

1. 某难溶些组分(如REEs Zr、Hf、Ta等)和硅酸盐矿物不溶或难以全溶
2. 除了SiF₄,有些元素如Cr、Ge、Sb、Ti的氟化物易挥发
3. 挥发性强的元素如As, B, Hg会损失

应用实例:应用文章《ICP-AES法测定白云岩中的常微量元素》,见本文第5页。

● 密闭溶样

密闭溶样指在密闭的容器中用酸分解样品,例如聚四氟乙烯密封罐消解溶样。

优点:

1. 对造岩元素以及硫化物元素溶解能力都很好。密封容器内部产生的压力使试剂的沸

点升高，因而消解温度较高。形成的高温高压环境保证了大多数难溶元素的完全分解。

2. 不仅增强了分解能力，酸的用量减少了许多；
3. 易挥发的组分（如硼、硫、砷等）可以定量地保留在溶液中；
4. 溶样过程中酸不挥发而在系统内反复回流，仅用很少量的纯化酸即可完成样品分解。

不仅节约了成本，而且减少了分解期间所产生的有毒气体的量。

5. 由于减少了试剂用量且采用密封系统，环境污染的可能性也大大降低，从而保证了很低的空白值。

缺点：

1. 特殊难溶相仍存在分解不完全的问题；
2. 由于在加压条件下，聚四氟乙烯将呈现多孔性，酸蒸汽会从聚四氟乙烯管壁逸出，钢套会被腐蚀生锈，容易产生污染问题。建议使用使用新式的钢套有聚四氟乙烯涂层的封闭溶样器系统；
3. 分解容器造价偏高；
4. 无法大批量样品；无法观察试样的分解过程。

注意事项：

1. 对有机物样品和硅酸盐样品，试样量应有限制，数量大时，最好预先分解然后再密封；
2. 对未知样品应先取少量样品进行试分解，然后逐渐增大样品量。不过，尽可能少取样；
3. 并用高氯酸分解有机物样品时，为防止爆炸，应分阶段加热。（在 80-90℃加热 2 小时，再于 130-150℃加热）；

应用实例：应用文章《ICP-AES 法测定页岩中的 13 种常微量元素》，见本文第 21 页

● 王水低温水浴分解法

利用王水，低温水浴的方法对样品进行部分消解。对岩矿样品中硫化物形式存在的元素可完全溶解；而对造岩元素不能完全溶解，并形成沉淀。

优点：可测量 As, Sb, Hg, Se 等易挥发元素。因此适合测定铁、铜、铅、锌硫化矿石硫化物中 Cu, Pb, Zn, As, Sb, Ag, Cd, Hg, Se, Mo 和 S 等 11 种硫化物元素。

方法举例：王水分解-电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化矿石中 11 种元素。

分析步骤：称取 0.1g（精确至 0.0001g）置于 25 mL 比色管中，加入 2~3 滴饱和溴水，加入 10 mL(1:1)王水，将比色管放入水浴锅中，控温 98℃分解 2h,用水稀释至近 25 mL 并摇匀，再放入水浴锅中加热 5 min 后断电，让试液在水浴锅中逐渐冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀，待测。

● 微波消解法

微波溶样通过偶极子选择和离子传导两种方式，里外同时加热。在微波产生的交变磁场作用下，极性分子随磁场交替排列，引起分子的高速振荡，从而产生键的振动、撕裂和离子

之间的相互摩擦、碰撞，迅速产生大量热能，促使试样与溶剂之间更好地接触和反应。同时，与试样接触的酸产生的热能所造成的热对流会胶东并清除试样表面已溶解的表面层，是试样与酸界面不断更新，加速了试样的分解。

优点：酸的用量少，试样分解时间短，易挥发组分不会损失

缺点：地质样品应用有限。不适用于难溶矿物相(Cr、Hf、Zr)的消解。例如石英、刚玉、锆石、金红石、锆尖晶石、锡石和磁铁矿等，不容易分解完全；地质样品基体复杂，较难消解，所以最好在消解前先将样品于混酸中浸泡一定时间（比如过夜）后再加热消解。

（二）碱熔法

用各种熔剂（如碳酸钠、过氧化钠、氢氧化钠，偏硼酸锂等）在高温下对试样进行熔融分解的方法，是地质试样最常用的分解方法。

优点：

试样分解能力强，分解速度快，对地质样品中比较难溶于酸的矿石，如 Cassiterite(锡石), chromite(铬铁矿), corundum(刚玉), rutile（金红石）, spinel(尖晶石), zircon(锆石), tiurmaline(电气石), beryl(绿玉) 等可分解完全。

缺点：碱熔法会引入大量的盐类和因坩埚材料损耗而带入其它杂质。

方法举例：应用文章《偏硼酸锂碱熔-ICP-AES法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分》，见本文第25页

（三）酸碱结合法：

酸溶法及碱熔法结合的样品分解方法，适用于单种消解方法无法完全消解的样品。

有些地质样品中的某些元素，无论采用敞开容器酸溶法或高压封闭酸溶法，都不能保证难溶相完全分解。采用酸溶和微熔融法结合解决此类问题。先采用敞开酸溶法，将溶液过滤，剩余残渣再加入少量熔剂（比如，过氧化钠或偏硼酸锂等）进行熔融处理，之后将二者溶液合并待测。

方法举例：酸碱结合法—ICP-AES 法测定白钨矿中 15 种元素

试样用盐酸分解，沉淀分离出去钨后的残渣用碱熔融，两液合并后用 ICP-AES 同时测定白钨矿中钙、镁、钒、铬、钼、铁、锰、铜、铅、锌、硅、铝、磷、锶、钡等 15 个元素。
步骤：称取样品 0.2 g(精确到 0.0001 g)试样，置于 200 mL 烧杯中，用少许水润湿，加 40 mL HCl, 于 90 °C 左右加热 1 h, 试样完全分解后，加 10 mL HNO₃，蒸发至约 5 mL, 加 50 mL 水，稍热，加 2 g NH₄NO₃，煮沸，保温 10 min, 静置过夜。用之迷滤纸过滤，热（5g/L）NH₄NO₃-HNO₃(φ=2%)溶液洗数次，滤液用 200 mL 容量瓶承接。用氢氧化铵溶解钨，残渣放入铂坩埚中灰化，加 Na₂CO₃ 熔融，HCl 浸取，合并与 200 mL 容量瓶中，定容待测。

第二部分 地矿中元素分析解决方案数据

ICP- AES 法测定白云岩中的常微量元素

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。

1 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 聚四氟乙烯坩埚中用少量水润湿, 加入3 mL 盐酸和2 mL 硝酸, 加盖置于电热板上, 于110℃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℃, 继续分解样品2 h。揭盖升温至150℃ 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, 在坩埚中加入浓盐酸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

2. 结果与讨论

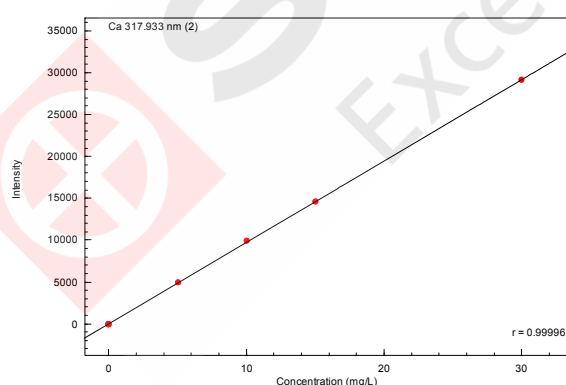
2.1 标准曲线溶液配制

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

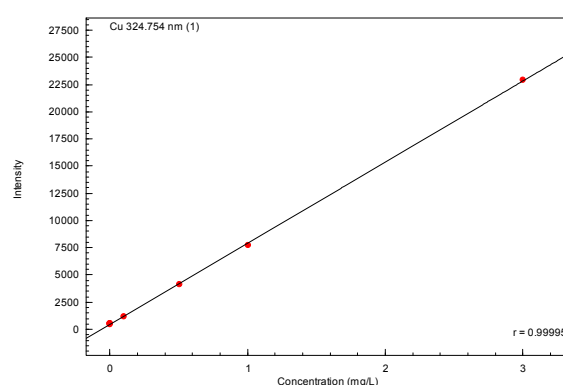
元素	观测方向	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)							
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Al	轴向	167.081	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	--	--	--
Ba	纵向	455.403	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Ca	纵向	317.933	0.00	--	--	--	5.00	10.0	15.0	30.0
Cu	轴向	324.754	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Fe	轴向	238.204	0.00	1.00	3.00	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: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 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: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 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

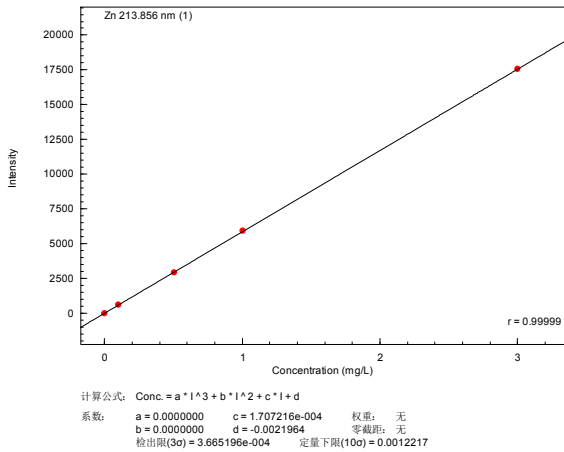


图 3 Zn 元素的标准曲线

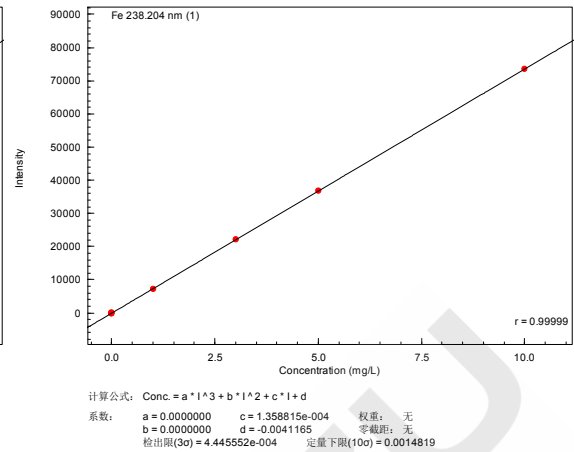


图 4 Fe 元素的标准曲线

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、信噪比以及谱线间相互干扰情况，自动选择最佳波长。

Fe 238.204 Best
条件1

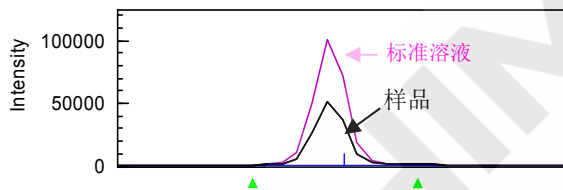


图 5 Fe 元素谱峰轮廓图

Ni 221.647 Best
条件1

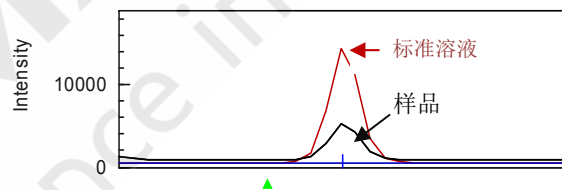


图 6 Ni 元素谱峰轮廓图

Sr 421.552 Best
条件1

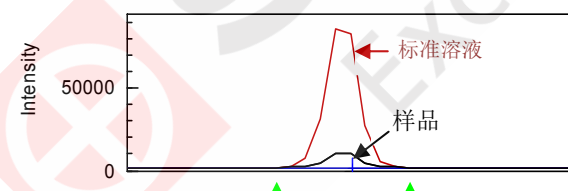


图 7 Sr 元素谱峰轮廓图

Zn 213.856 Best
条件1

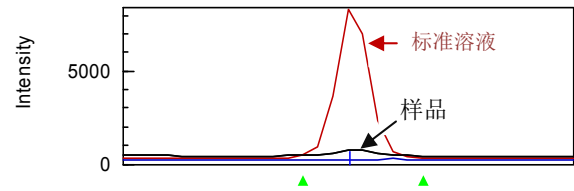


图 8 Zn 元素谱峰轮廓图

Ca 317.933 Best
条件2

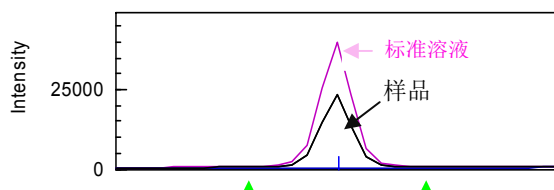


图 9 Ca 元素谱峰轮廓图

Mg 285.213 Best
条件2

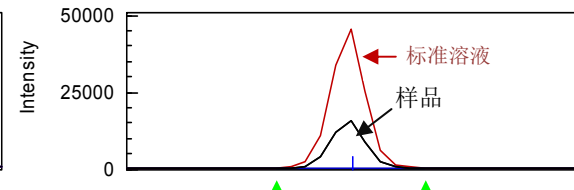


图 10 Mg 元素谱峰轮廓图

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 (3σ)。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 (mg/L)	GBW07114 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
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 ₂ O ₃	0.0004	0.201 ± 0.03	0.179	%	0.84
TiO ₂	0.002	0.015 ± 0.002	0.013	%	0.72
Al ₂ O ₃	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

3. 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。

ICP- AES 法测定铅矿石中多种金属元素

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铅矿石样品，ICP-AES 法测定了铅矿石GBW07236标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r>0.9994$ ，可同时测定铅矿石中的多种金属元素，该方法检出限低，精密度高， $RSD<4\%$ ，分析结果与标准值相吻合。

关键词：地质 铅矿石 金属元素

铅矿是金属矿产资源之一。铅最大的消费领域是铅酸蓄电池，主要用于汽车工业，其消费量占铅总消费量的 60%；此外，还用于弹药、铅管、铅片、合金、电缆包皮以及颜料、化工制品等。铅是人类从铅锌矿石中提炼出来的较早的金属之一。此外，铅金属在核工业、石油工业等部门也有较多的用途。准确、快速地测定铅矿中杂质元素的含量，对铅产品的质量指标和技术经济指标都起着至关重要的作用。本文使用 ICP-AES 法研究测定了铅矿石 GBW07236 标准物质中的多种金属元素的含量。

1 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和玻璃材质，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 聚四氟乙烯坩埚中用少量水润湿，加入 3 mL 盐酸和 2 mL 硝酸，加盖置于电热板上，于 110℃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℃，继续分解样品 2 h。揭盖升温至 150℃ 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，在坩埚中加入浓盐酸 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、K 稀释 5 倍后测定。

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	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

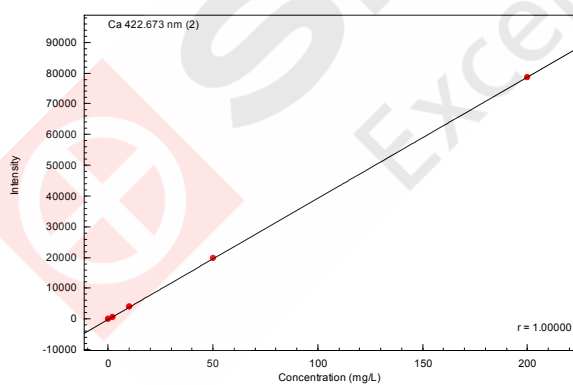
使用 20%王水溶液配制 Al、Ca、Cu、K、Mg、Mn、Na、Pb、S、Ti 和 Zn 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长(nm)	标准曲线浓度(mg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al*	396.153	0	2	--	10	50	200	--
Ca*	422.673	0	2	--	10	50	--	200
Cu*	324.754	0	2	--	10	50	--	--
K*	766.490	0	--	--	5	25	50	--
Mg*	285.213	0	1	--	5	25	--	--
Mn*	257.610	0	1	2	10	50	--	--
Na*	589.592	0	1	--	5	25	--	--
Pb	220.353	0	2	--	10	50	--	--
S	182.037	0	--	--	10	50	180	--
Ti*	334.941	0	0.5	1	5	25	--	--
Zn*	202.548	0	2	--	10	--	--	--

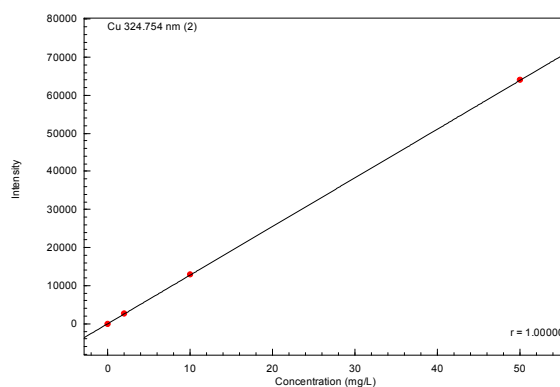
注：* 纵向观测

2.2 部分元素标准曲线如下：



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0025385 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0232244 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0213547 定量下限(10σ) = 0.0711824

图 1 Ca 元素的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 7.823122e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0986432 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0082453 定量下限(10σ) = 0.0274845

图 2 Cu 元素的标准曲线

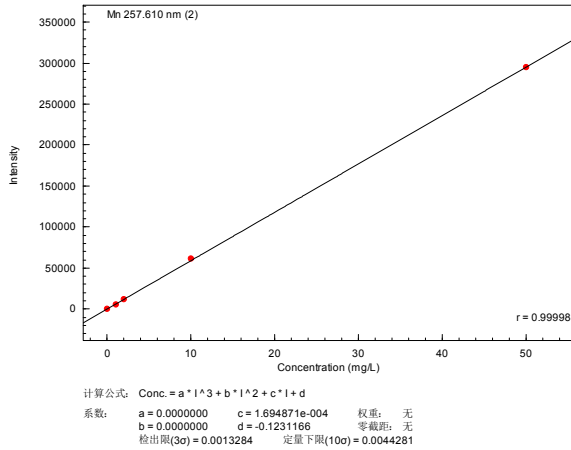


图 3 Mn 元素的标准曲线

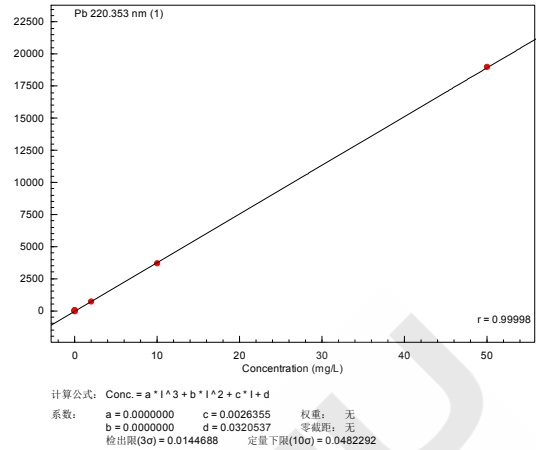


图 4 Pb 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓

Cu 324.754 Best

条件2

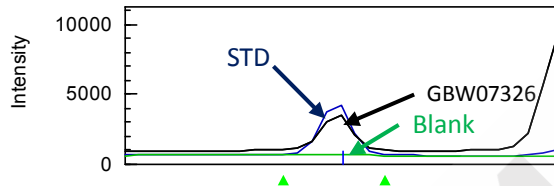


图 5 Cu 元素的谱线轮廓图

Ti 334.941 Best

条件2

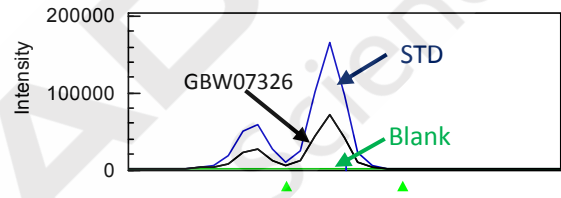


图 6 Ti 元素的谱线轮廓图

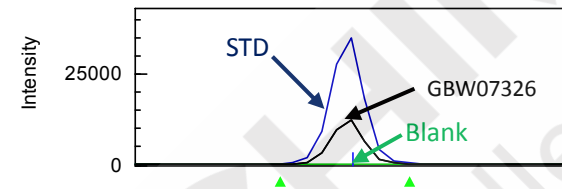


图 7 Mg 元素的谱线轮廓图

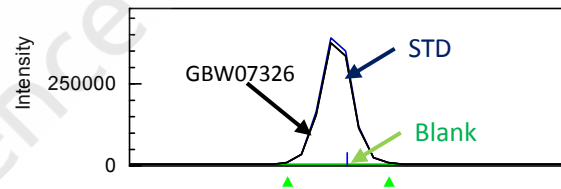


图 8 Mn 元素的谱线轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量铅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 铅矿石 GBW07236 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07237 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Al ₂ O ₃	0.04	8.95±0.22	8.98	%	0.62
CaO	0.02	34.56±0.34	34.90	%	0.98
Cu	0.008	0.035±0.002	0.034	%	0.58
K ₂ O	1.42	0.82±0.05	0.84	%	1.02
MgO	0.002	2.06±0.05	2.10	%	0.56
Mn	0.001	1.18±0.05	1.19	%	0.56

Na ₂ O	0.03	0.066±0.008	0.072	%	3.95
Pb	0.02	0.61±0.03	0.62	%	1.83
S	0.03	0.38±0.02	0.37	%	1.21
TiO ₂	0.001	0.44±0.02	0.44	%	0.64
Zn	0.01	0.092±0.007	0.093	%	0.20

3. 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铅矿石标准样品，ICP-AES 法测定了铅矿石 GBW07236 标准物质中的多种金属元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于地质样品铅矿石中多种金属元素的定量分析。



SHIMADZU
Excellence in Science

ICP- AES 法测定石英砂岩中的常微量元素

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石英砂岩样品, ICP-AES 法测定了石英砂岩GBW07106 (GSR-4) 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, $r>0.9995$, 可同时测定石英砂岩石中的多种金属元素, 该方法检出限低, 精密度高, $RSD<2.0\%$, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: 地质 石英砂岩 常微量元素 ICP-AES 四酸消解

石英砂岩是一种由硅质胶结物胶结石英砂粒而形成的固结的砂质岩石, 主要成分是 SiO_2 。根据颗粒大小分为粗粒砂岩、中粒砂岩与细粒砂岩; 按胶结物不同分为钙质砂岩、硅质砂岩、长石质砂岩等。石英砂岩在玻璃工业、水泥工业中有广泛的应用, 也可作为冶金工业中的原料、添加剂或熔剂等, 部分石英砂岩甚至可以制成精美的工艺品。准确、快速地测定石英砂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 法研究测定了石英砂岩 GBW07106 标准物质中的多种常微量元素含量。

1 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

准确称取 0.5000 g 样品, 精确至 0.0002 g, 于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 滴加几滴水润湿, 加入 5 mL 硝酸, 10 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸。轻摇后将聚四氟乙烯烧杯置于低温电热板上蒸发至高氯酸冒烟约 3 min, 取下冷却; 再依次加入 5 mL 硝酸, 10 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸, 于低温电热板上加热至高氯酸烟冒尽。趁热加入 6 mL 盐酸和 2 mL 硝酸, 在电热板上加热至溶液体积剩约 2~3 mL, 用少量去离子水冲洗烧杯壁, 微热约 10 min 至溶液清亮, 取下冷却, 将溶液转移至 25 mL 容量瓶, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 澄清。同时将溶液分别稀释 10 倍和 100 倍, 以测定部分常量元素。

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

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 2%王水溶液配制 Ba、Co、Cr、Ni、Mn、Sr、Ti、V、Fe 和 Mg 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
Ba	纵向	455.403	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Co	轴向	228.616	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Cr	轴向	267.716	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ni	轴向	231.604	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Mn	纵向	260.569	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Sr	纵向	407.771	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ti	轴向	337.280	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
V	轴向	290.882	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Fe	轴向	259.940	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
MgO	纵向	279.553	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	--	--

2.2 各元素标准曲线如下：

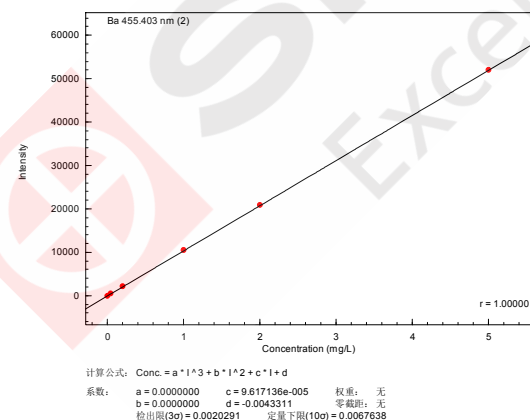


图 1 Ba 元素的标准曲线

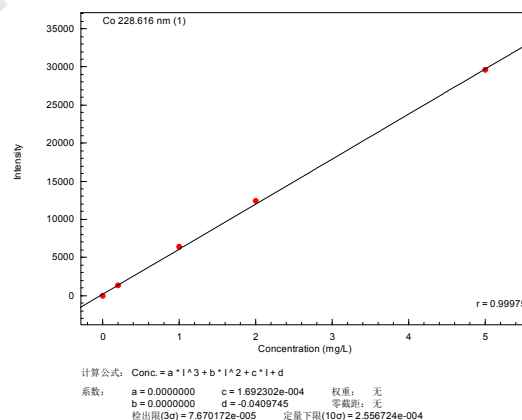
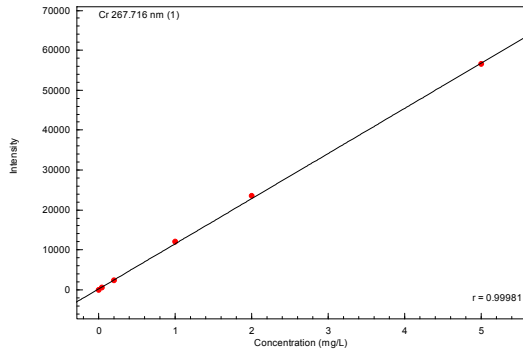
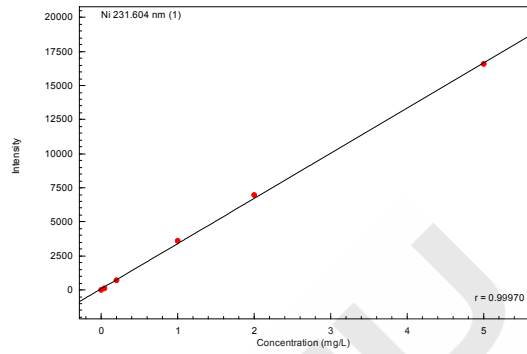


图 2 Co 元素的标准曲线



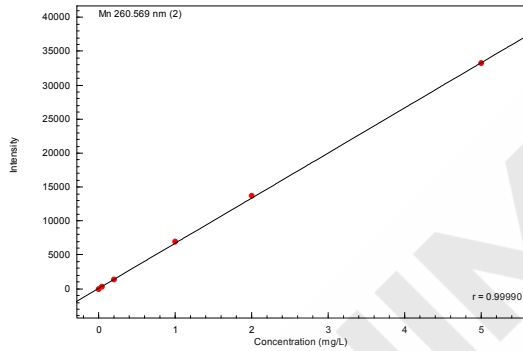
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=8.839886e-005 权重: 无
 b=0.0000000 d=-0.0390252 零截距: 无
 检出限(3σ)=3.577050e-004 定量下限(10σ)=0.0011924

图 3 Cr 元素的标准曲线



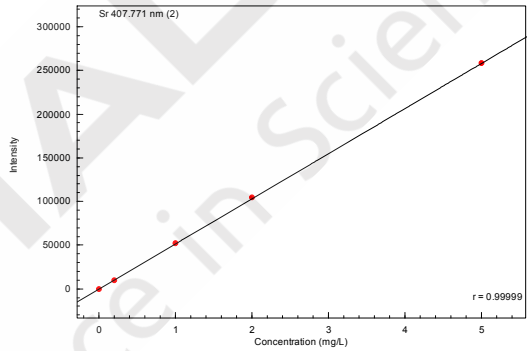
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=3.015932e-004 权重: 无
 b=0.0000000 d=-0.0383972 零截距: 无
 检出限(3σ)=9.544003e-004 定量下限(10σ)=0.0031813

图 4 Ni 元素的标准曲线



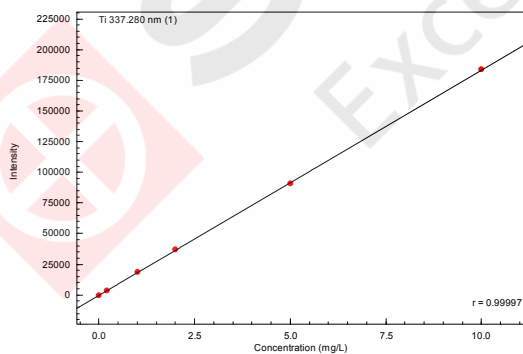
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=1.504683e-004 权重: 无
 b=0.0000000 d=-0.0223590 零截距: 无
 检出限(3σ)=9.220800e-004 定量下限(10σ)=0.0030736

图 5 Mn 元素的标准曲线



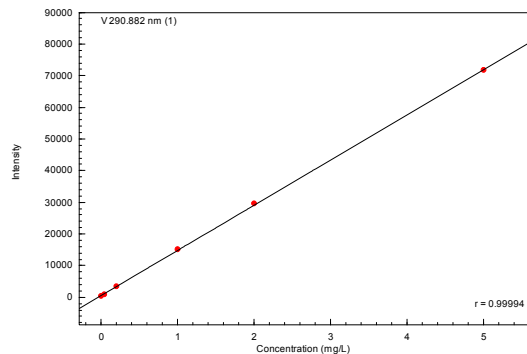
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=1.935033e-005 权重: 无
 b=0.0000000 d=-0.0044509 零截距: 无
 检出限(3σ)=2.290913e-004 定量下限(10σ)=7.636375e-004

图 6 Sr 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=5.449729e-005 权重: 无
 b=0.0000000 d=6.775447e-004 零截距: 无
 检出限(3σ)=3.640043e-004 定量下限(10σ)=0.0012153

图 7 Ti 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=7.011183e-005 权重: 无
 b=0.0000000 d=-0.0490149 零截距: 无
 检出限(3σ)=0.0028015 定量下限(10σ)=0.0083384

图 8 V 元素的标准曲线

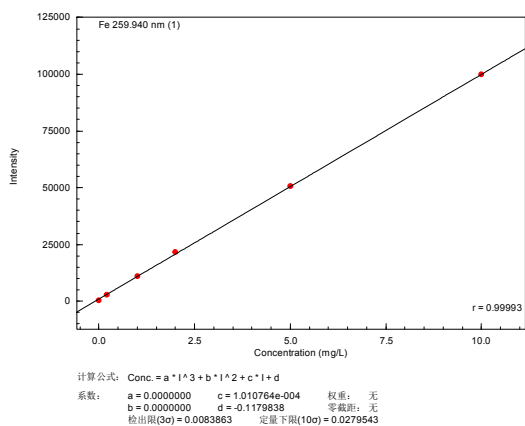


图 9 Fe 元素的标准曲线

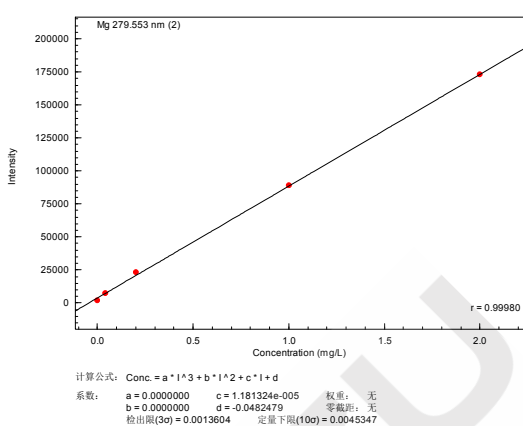


图 10 Mg 元素的标准曲线

2.3 各元素谱线轮廓

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和信噪比以及谱线间相互干扰情况，自动选择最佳波长。

Ba 455.403 Best
条件2

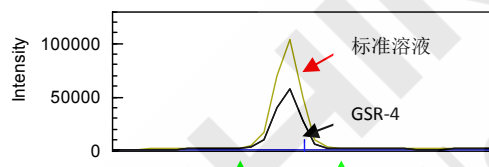


图 11 Ba 元素谱峰轮廓图

Co 228.616 Best
条件1

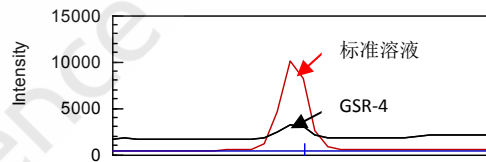


图 12 Co 元素谱峰轮廓图

Cr 267.716 Best
条件1

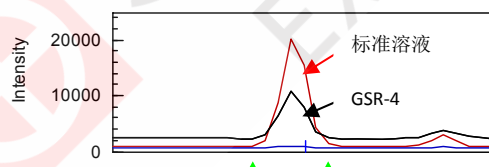


图 13 Cr 元素谱峰轮廓图

Ni 231.604 Best
条件1

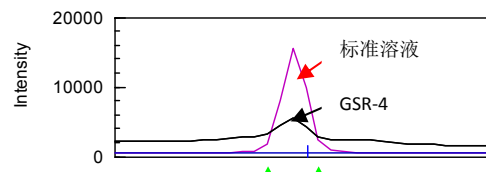


图 14 Ni 元素谱峰轮廓图

Mn 260.569 Best
条件2

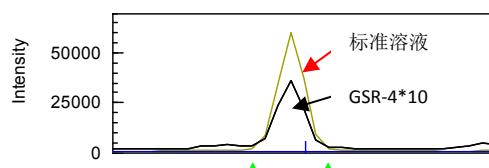


图 15 Mn 元素谱峰轮廓图

Sr 407.771 Best
条件2

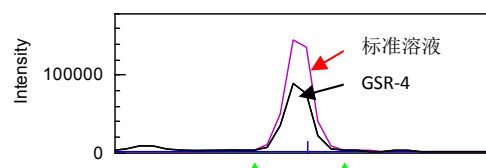


图 16 Sr 元素谱峰轮廓图

Ti 337.280 Best
条件1

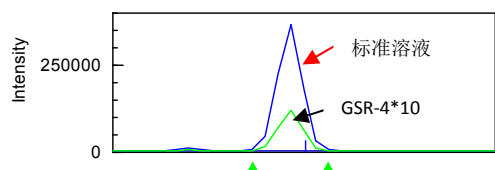


图 17 Ti 元素谱峰轮廓图

V 290.882 Best
条件1

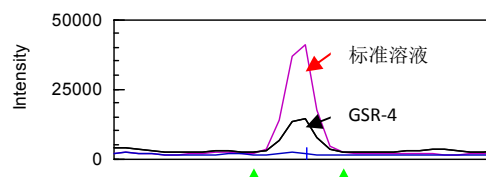


图 18 V 元素谱峰轮廓图

Fe 259.940 Best
条件1

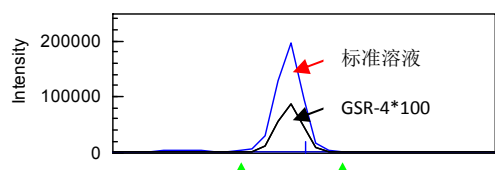


图 19 Fe 元素谱峰轮廓图

Mg 279.553 Best
条件2

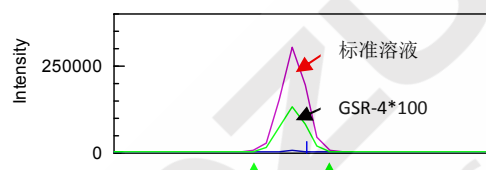


图 20 Mg 元素谱峰轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量石英砂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 石英砂岩 GBW07106 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07114 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Ba	0.007	143±14	139	μg/g	0.47
Co	0.0003	6.4±0.6	6.8	μg/g	0.63
Cr	0.001	20±3	20.6	μg/g	1.48
Ni	0.003	16.6±1.1	16.6	μg/g	0.60
Mn	0.003	155±7	148	μg/g	0.50
Sr	0.0007	58±5	57.2	μg/g	0.56
Ti	0.001	1580±80	1640	μg/g	0.32
V	0.009	33±3	30.1	μg/g	0.98
TFe ₂ O ₃	0.03	3.22±0.07	3.20	%	1.39
MgO	0.005	0.082±0.020	0.102	%	0.30

3. 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石英砂岩矿石样品，ICP-AES 法测定了石英砂岩 GBW07106 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，适用于地质样品石英砂岩中的多种常微量元素的定量分析。

ICP- AES 法测定锌矿石中多种金属元素

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锌矿石样品, ICP-AES法测定了锌矿石GBW07237标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, $r > 0.9994$ 可同时测定锌矿石中的多种金属元素, 该方法检出限低, 精密度高, $RSD < 2\%$, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: 地质 锌矿石 金属元素

铅锌矿石作为一种轻金属, 其强度小, 但铅锌矿石合金是好的轻型结构材料, 广泛用于航空、航天、汽车和仪表等工业部门。铅锌矿石合金的特点可满足于航空航天等高科技领域对轻质材料吸噪、减振、防辐射的要求, 大大改善了飞行器的气体动力学性能, 减轻了结构件的质量。准确、快速地测定锌矿石中杂质元素的含量, 对锌产品各工序工艺参数的控制, 法研究测定了锌矿石 GBW07237 标准物质中的多种金属元素的含量。

1 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和玻璃材质, 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 聚四氟乙烯坩埚中用少量水润湿, 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, 在坩埚中加入浓盐酸 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。

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	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 20%王水溶液配制 Al、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Pb、S、Ti 和 Zn 的不同

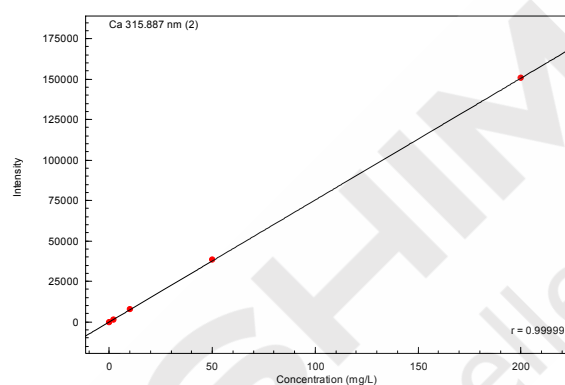
浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长(nm)	标准曲线浓度(mg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al*	396.153	0	2	--	10	50	200	--
Ca*	315.887	0	2	--	10	50	--	200
Cu	224.700	0	2	--	10	50	--	--
Fe*	259.940	0	2	--	20	--	100	--
K*	769.896	0	--	--	5	25	50	--
Mg*	280.270	0	1	--	5	25	--	--
Mn	257.610	0	1	2	10	50	--	--
Na*	589.592	0	1	--	5	25	--	--
Pb	220.353	0	2	--	10	50	--	--
S*	182.037	0	--	--	10	50	180	--
Ti	334.941	0	0.5	1	5	25	--	--
Zn*	202.548	0	2	--	10	50	--	200

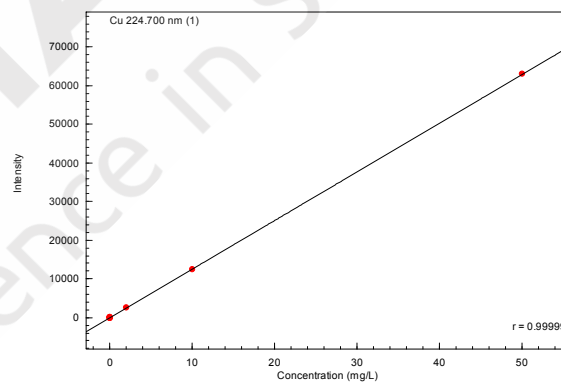
注：* 纵向观测

2.2 部分元素标准曲线如下：



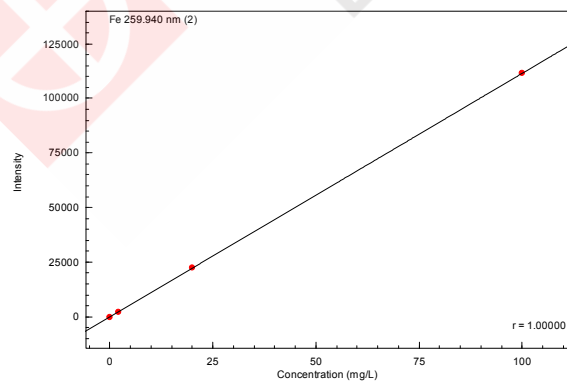
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0013277 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.2881728 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0043725 定量下限(10σ) = 0.0145750

图 1 Ca 元素的标准曲线



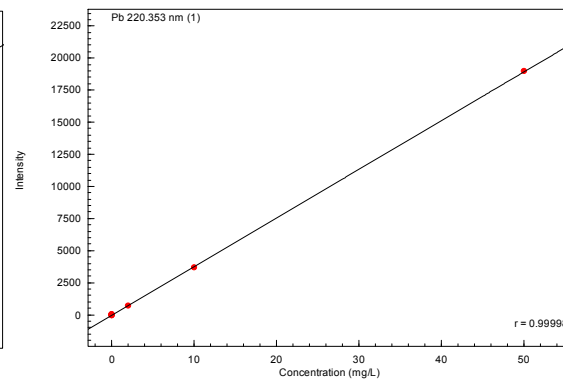
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 7.942903e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0430397 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0077400 定量下限(10σ) = 0.0258000

图 2 Cu 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 8.963027e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0747990 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0038887 定量下限(10σ) = 0.0129624

图 3 Fe 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0026355 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0320537 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0144688 定量下限(10σ) = 0.0482292

图 4 Pb 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓图

Al 396.153 Best
条件2

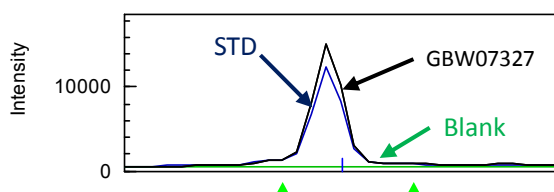


图 5 Al 元素的谱线轮廓图

Cu 224.700 Best
条件1

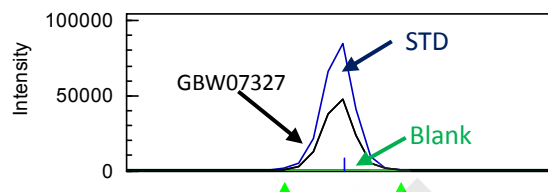


图 6 Cu 元素的谱线轮廓图

Mg 280.270 Best
条件2

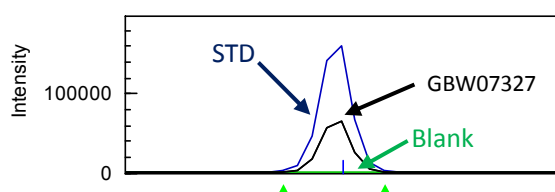


图 7 Mg 元素的谱线轮廓图

Mn 257.610 Best
条件1

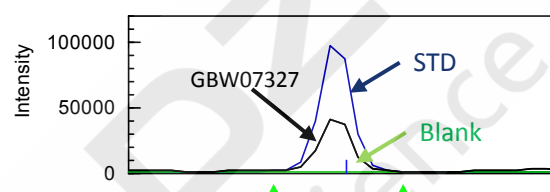


图 8 Mn 元素的谱线轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量锌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 锌矿石 GBW07237 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07237 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Al ₂ O ₃	0.01	2.80±0.09	2.85	%	0.52
CaO	0.003	1.91±0.09	1.97	%	0.14
Cu	0.006	0.71±0.02	0.70	%	1.02
Fe ₂ O ₃	0.004	3.50±0.14	3.50	%	0.22
K ₂ O	0.04	0.99±0.03	1.01	%	1.64
MgO	0.001	0.082±0.011	0.076	%	0.14
MnO	0.001	0.026±0.004	0.025	%	1.10
Na ₂ O	0.08	0.56±0.02	0.55	%	0.54
Pb	0.01	0.25±0.01	0.25	%	0.81
S	0.01	2.87±0.09	2.95	%	0.29
TiO ₂	0.001	0.017±0.004	0.013	%	0.41
Zn	0.008	2.75±0.09	2.72	%	0.16

3. 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锌矿石标准样品，ICP-AES 法测定了锌矿石 GBW07237 标准物质中的多种金属元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于地质样品锌矿石中多种金属元素的定量分析。

ICP-AES 法测定页岩中的 13 种常微量元素

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, $r>0.9994$, 精密度高, $RSD<3.0\%$, 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原理, 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。

1 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 $50^\circ C$ 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 $105^\circ C$ 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 $195^\circ C$ 保持 48h 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 $150^\circ C$ 的烘箱中保持 24h, 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	矩管雾化室类型	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

2. 结果与讨论

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 部分元素的标准曲线

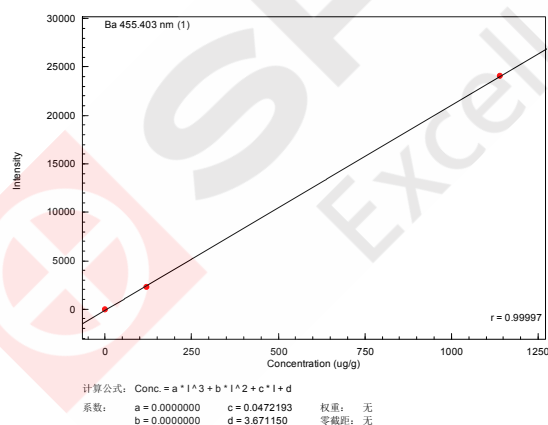


图 1 Ba 的标准曲线

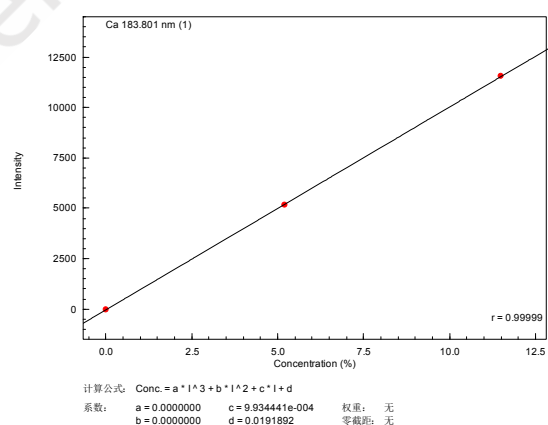


图 2 Ca 的标准曲线

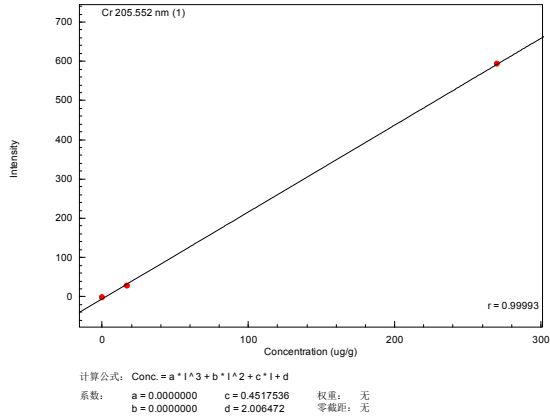


图 3 Cr 的标准曲线

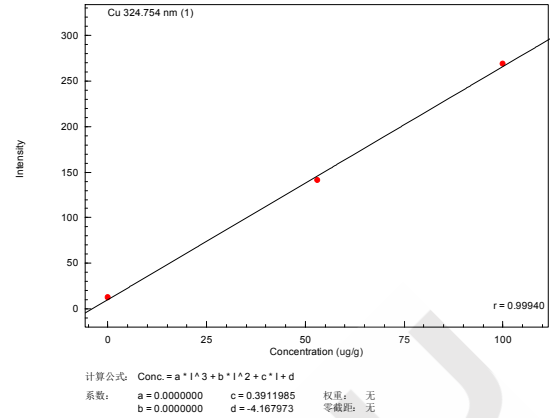


图 4 Cu 的标准曲线

2.3 部分元素谱峰轮廓图

Ba 455.403 Best
条件1

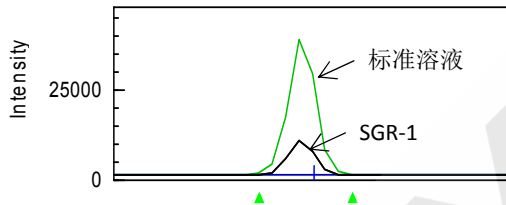


图 5 Ba 的谱峰轮廓图

Ca 183.801 Best
条件1

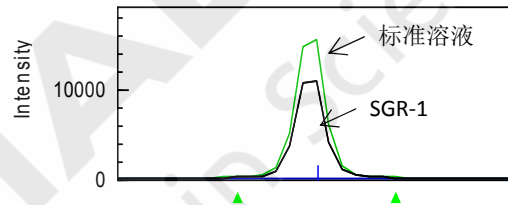


图 6 Ca 的谱峰轮廓图

Cr 205.552 Best
条件1

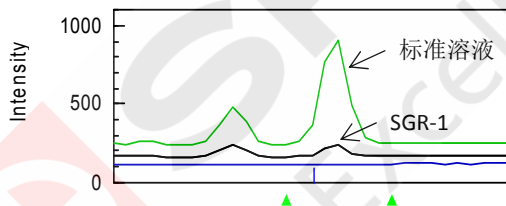


图 7 Cr 的谱峰轮廓图

Cu 324.754 Best
条件1

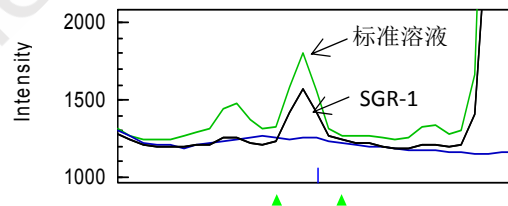


图 8 Cu 的谱峰轮廓图

2.3 样品分析结果及检出限

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

3. 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微量元素的定量分析。

偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分

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。

1 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HNO₃、HCl为优级纯,LiBO₂·8H₂O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(LiBO₂)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LiBO₂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,本文将取样量控制在30mg左右。

称取120mg无水LiBO₂置于10mL石墨坩埚中,再准确称取30.0mg样品,与无水LiBO₂混匀。将石墨坩埚放入瓷坩埚中,并置于1050℃高温炉中熔融15min。取出坩埚,立即将赤热的熔珠倒入装有30mL 5%王水的100mL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15min),移入25mL容量瓶中,准确加入1.0mL 250g/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

2. 结果与讨论

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。

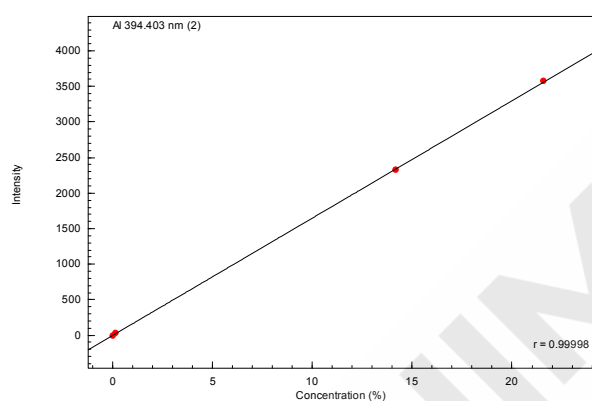


图 1 Al 元素标准曲线图

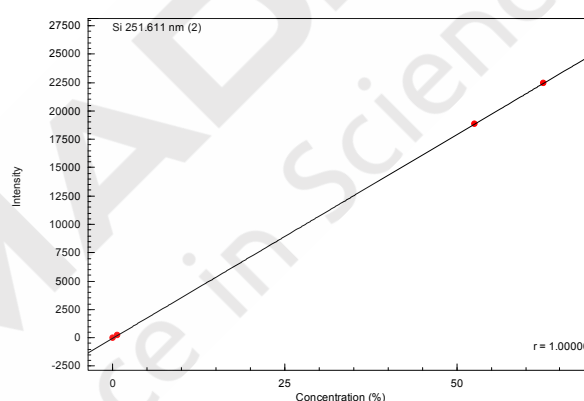


图 2 Si 元素标准曲线图

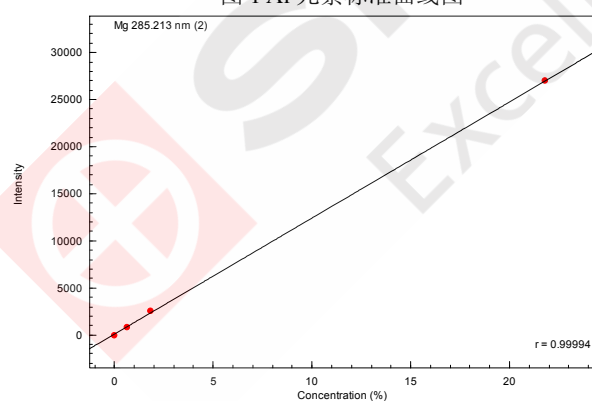


图 3 Mg 元素标准曲线图

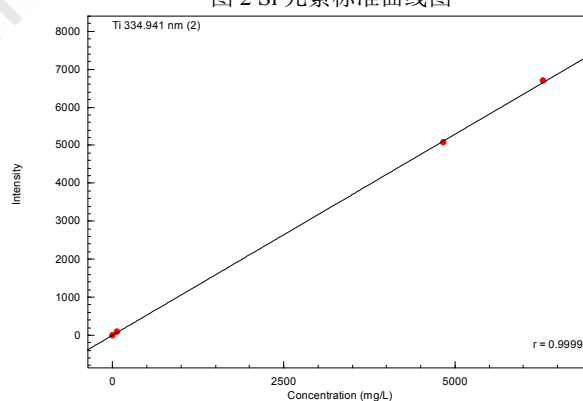


图 4 Ti 元素标准曲线图

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 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。

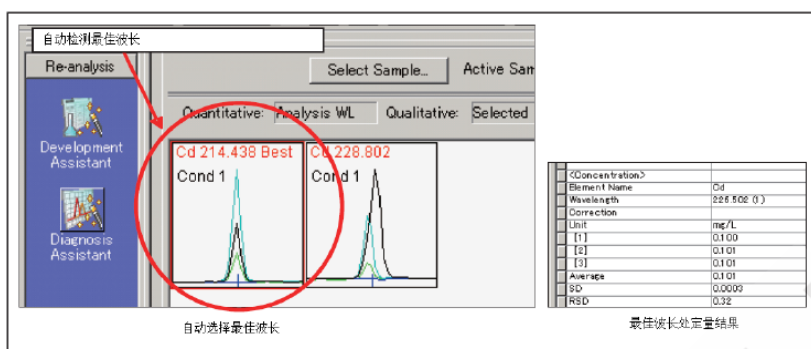


图 5 ICPsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示意图

Al 394.403 Best

条件2

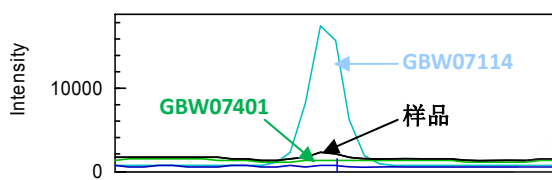


图 6 Al 元素谱峰轮廓图

Mg 285.213 Best

条件2

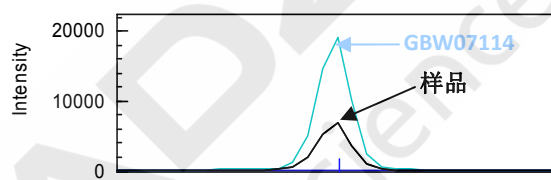


图 7 Mg 元素谱峰轮廓图

Si 251.611 Best

条件2

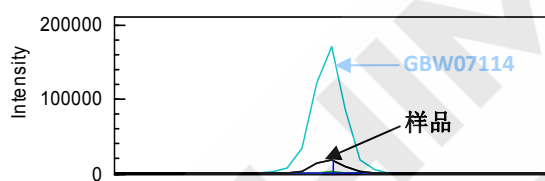


图 7 Si 元素谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best

条件2

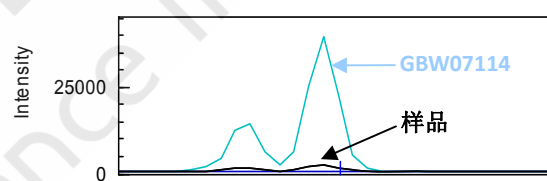


图 8 Ti 元素谱峰轮廓图

2.3 样品分析结果及检出限

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 (%)	GBW07120 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

3. 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。



偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定土壤样品中常量元素

摘要: 采用偏硼酸锂碱熔-ICP-AES法测定了地矿标准物质中的11种常量元素的含量。实验结果表明,该方法线性相关系数良好($r>0.999$),精密度高RSD<3%,测定结果准确,分析结果与标准值相吻合。

关键词: 地质 土壤 常量元素 偏磷酸锂 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,样品处理方法简单,环境污染较小,能够满足土壤样品中主含量元素分析的要求。

1 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HNO₃、HCl为优级纯,LiBO₂·8H₂O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(LiBO₂)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LiBO₂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,本文中将取样量控制在30mg左右。

称取120mg无水LiBO₂置于10mL石墨坩埚中,再准确称取30.0mg样品,与无水LiBO₂混匀。将石墨坩埚放入瓷坩埚中,并置于1050℃高温炉中熔融15min。取出坩埚,立即将赤热的熔珠倒入装有30mL5%王水的100mL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15min),移入25mL容量瓶中,准确加入1.0mL250g/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，适合采用纵向观测方式，可获得较大线性范围，并可更有效去除基体干扰。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)
纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

将国家标准物质 GBW 07401、GBW 07405、GBW 07120 等同时消解并测定，得到各元素校准曲线。如图 1~图 4 所示。

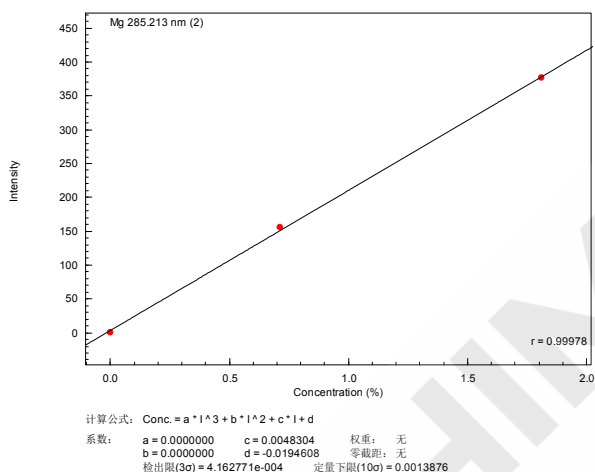


图 1 Mg 元素标准曲线图

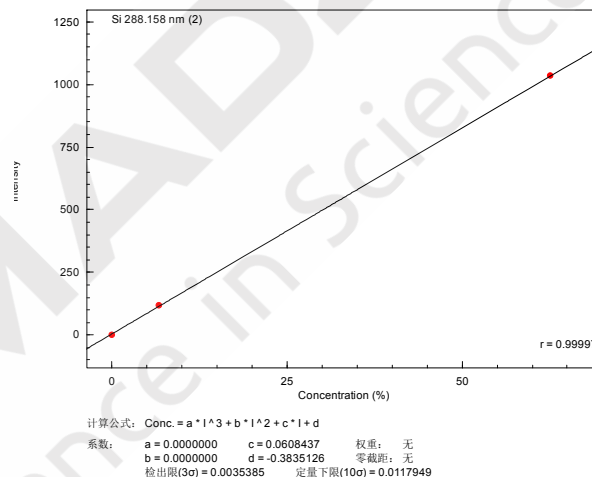


图 2 Si 元素标准曲线图

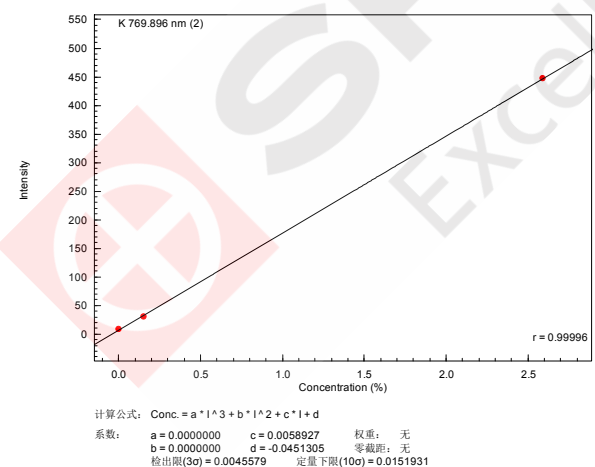


图 3 K 元素标准曲线图

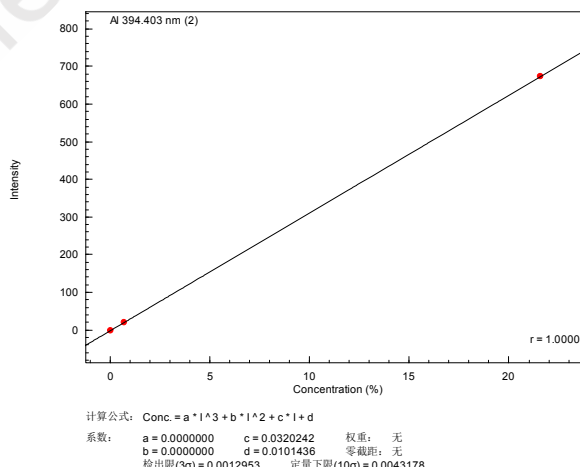


图 4 Al 元素标准曲线图

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 ICPEsolution 软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据元素各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~图 9。

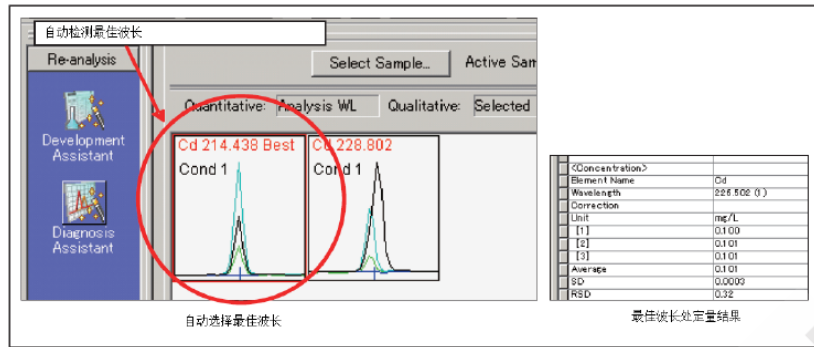


图 5 ICPEsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示意图

Mg 285.213 Best
条件2

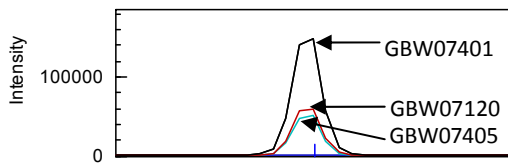


图 6 Mg 元素谱峰轮廓图

K 769.896 Best
条件1

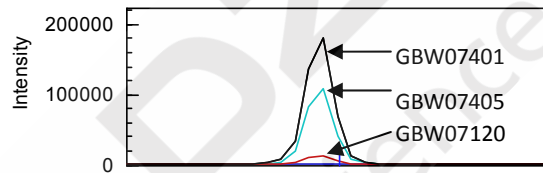


图 7 K 元素谱峰轮廓图

Al 394.403 Best
条件2

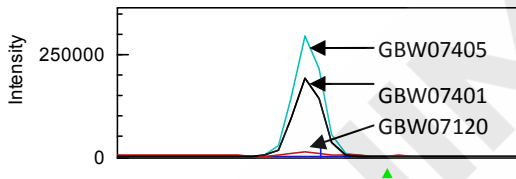


图 8 Al 元素谱峰轮廓图

Si 288.158 Best
条件2

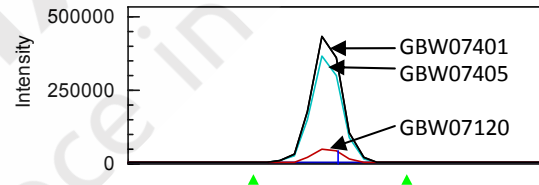


图 9 Si 元素谱峰轮廓图

2.3 样品分析结果及检出限

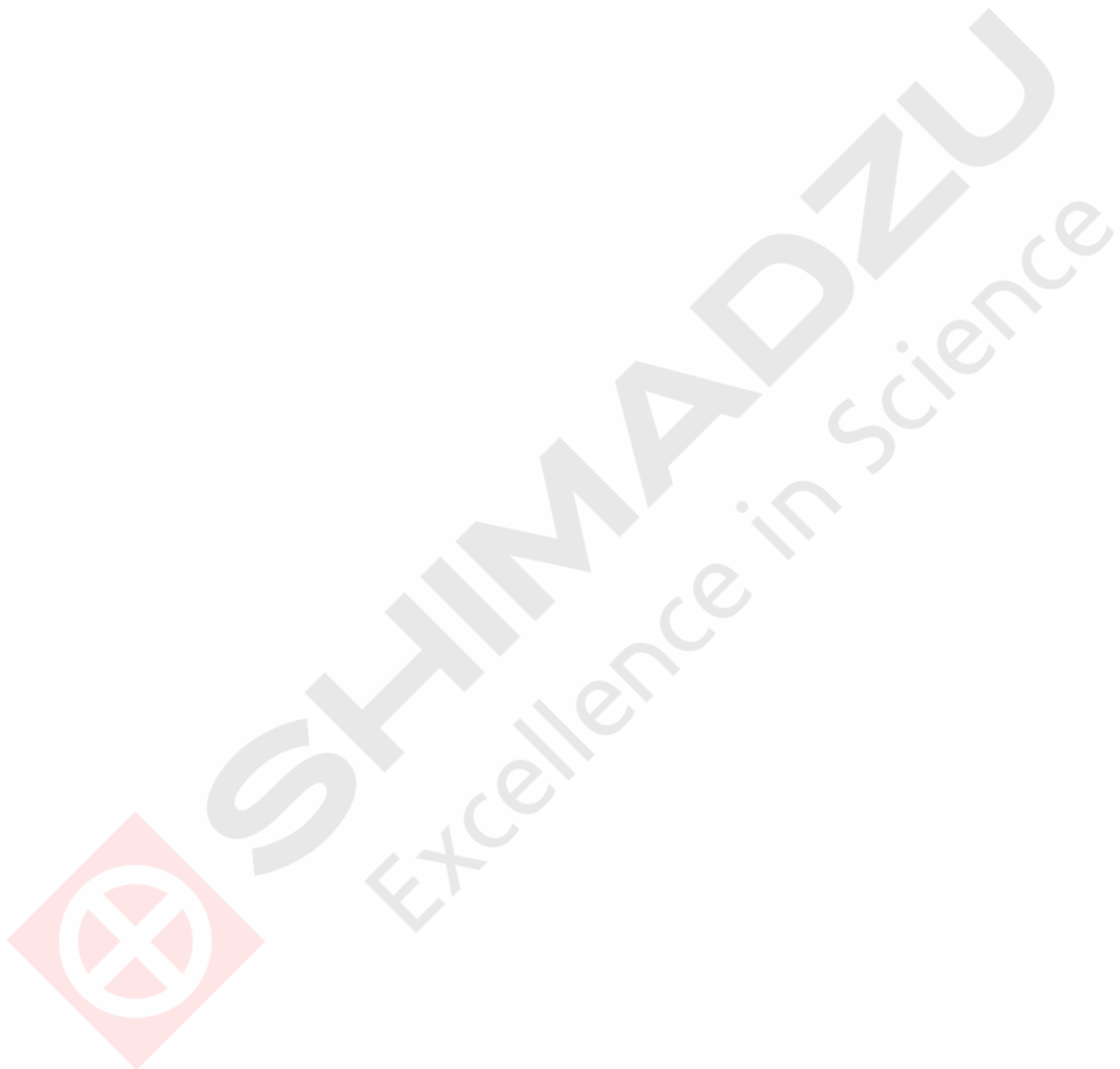
利用 ICPE-9000 测量土壤样品中的常量元素，并对样品空白进行连续 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差除以标准曲线斜率得到各元素的检出限。结果如表 2。

表 2 样品分析结果

元素	波长 (nm)	方法检出 限(%)	GBW07401 标准值(%)	测定结果 (%)	RSD (%)	GBW07405 标准值(%)	测定结 果(%)	RSD (%)
SiO ₂	288.158	0.0035	-	-	-	52.57±0.16	52.62	0.09
Al ₂ O ₃	394.403	0.00082	14.18±0.14	14.07	0.28	-	-	-
Fe ₂ O ₃	234.349	0.00088	5.19±0.09	5.20	0.20	-	-	-
MgO	285.213	0.00044	-	-	-	0.61±0.06	0.60	0.11
CaO	220.861	0.030	1.72±0.06	1.70	1.47	-	-	-
K ₂ O	769.896	0.0046	-	-	-	1.5±0.04	1.5	1.04
Na ₂ O	589.592	0.0016	-	-	-	0.12±0.02	0.104	0.42
Mn	257.210	0.000021	-	-	-	0.136±0.0071	0.135	0.31
P	178.287	0.014	-	-	-	0.039±0.0034	0.041	2.31
Ba	455.403	0.00012	-	-	-	0.0296±0.0026	0.294	0.66
Zn	213.856	0.00029	-	-	-	0.0494±0.0025	0.0502	0.21

3. 结论

采用偏硼酸锂碱熔法前处理，ICPE-9000测定了土壤样品中的11种常量元素的。实验结果表明，该方法线性相关系数良好($r>0.999$)，精密度高RSD $<3\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。



ICP- AES 法测定泥质灰岩中的常微量元素

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。

1 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 聚四氟乙烯坩埚中用少量水润湿, 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, 在坩埚中加入浓盐酸 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	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

2. 结果与讨论

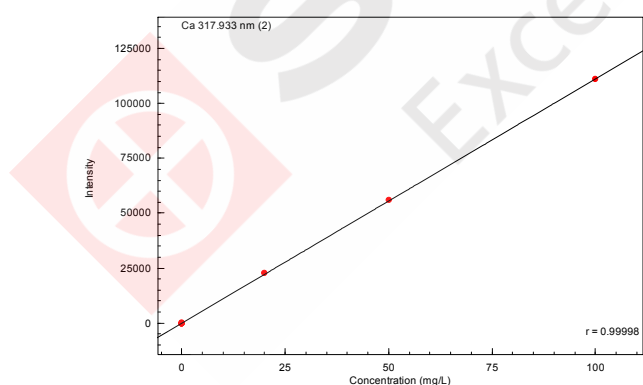
2.1 标准曲线溶液配制

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

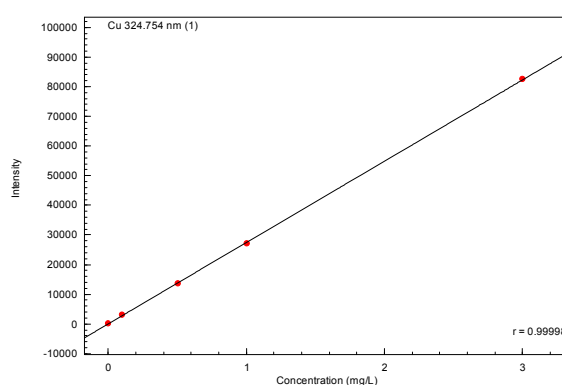
元素	观测方向	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)										
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8	STD9	STD10
Al	纵向	394.403	0.00	--	--	--	--	--	--	20.0	50.0	100	200
Ca	纵向	317.933	0.00	--	--	--	--	--	--	20.0	50.0	100	--
Cu	轴向	324.754	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--	--	--	--
Fe	纵向	259.940	0.00	--	--	--	--	--	--	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: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 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: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 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

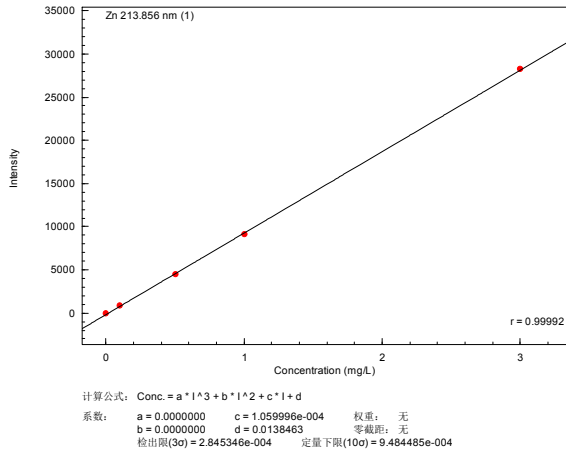


图 3 Zn 元素的标准曲线

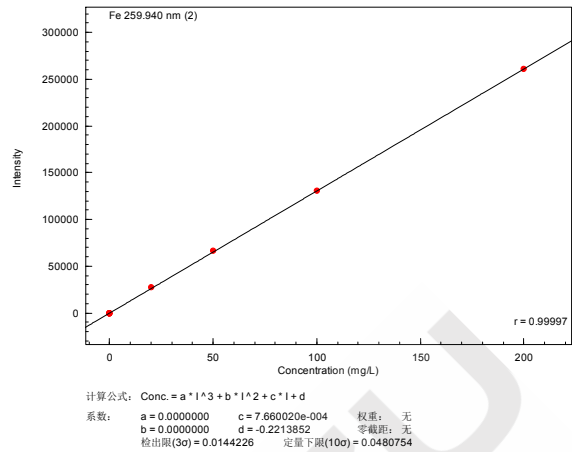


图 4 Fe 元素的标准曲线

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和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

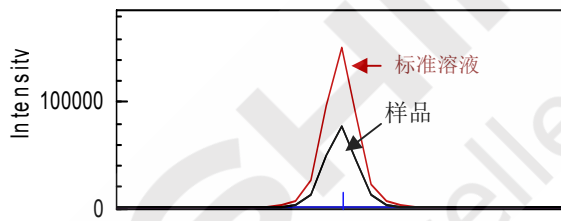


图 5 Ca 元素谱峰轮廓图

Ni 221.647 Best

条件1

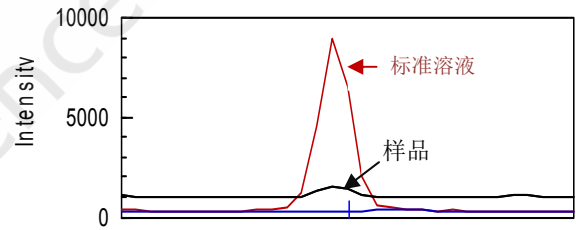


图 6 Ni 元素谱峰轮廓图

Zn 213.856 Best

条件1

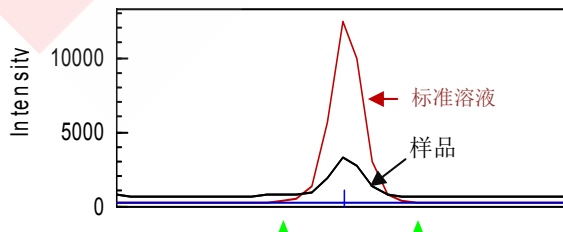


图 7 Zn 元素谱峰轮廓图

Zr 339.198 Best

条件1

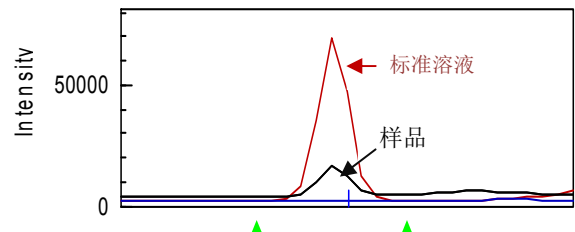


图 8 Zr 元素谱峰轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

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

3. 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。

密封罐消解法 ICP-AES 测定湖积物及土壤中的微量元素

摘要：采用密封罐消解法前处理湖积物和土壤样品，ICP-AES法测定了湖积物GBW07423和松嫩平原土壤GBW07424标准物质中的多元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好($r>0.9999$)， $RSD<1.5\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合，一次进样，可同时测定土壤中的微量元素。

关键词：地质 土壤 湖积物 微量元素 ICP-AES

土壤、湖积物中主量、次量及微量元素的测定，是农业经济规划、生态环境监测及多目标区域地球化学研究必不可少的内容之一。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、精密度好、动态线性范围宽、可多元素同时测定等特点，是地质样品中多元素，尤其是常、微量元素同时分析的重要技术，因此广泛应用于地矿样品的分析。本文采用密封罐消解法ICP-AES法研究测定了湖积物标准物质GBW07423和松嫩平原土壤GBW07424标准物质中的多种元素的含量。

1 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试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取0.025 g 试样于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中，加入3 mL HNO_3 、0.5 mL HF，盖上聚四氟乙烯上盖，装入钢套中，拧紧钢套盖。将高压消解罐放入烘箱中，190℃下保持48 h。冷却后，取出聚四氟乙烯内罐，在电热板上于165℃蒸发至干。然后再加入1 mL HNO_3 蒸发至干，此步骤再重复一次。最后，用5%硝酸溶解样品残渣，并定容到10 mL。

1.4 仪器参数

对于常量元素，或灵敏度较高的元素如Sr、Mn等，适合采用纵向观测，可在较大线性范围内准确定量分析，并可有效降低电离干扰；对于微量的元素，如Cr、Zn等，适合采用轴向观测，可提高检测灵敏度。利用ICPE-9000的轴向、纵向观测自动切换功能(如图1所示)，一次进样，可同时获得轴向、纵向测定数据，可大大节省工作时间。如图7~12轮廓图中所示，“条件1”元素为轴向观测，“条件2”元素为纵向观测。仪器工作条件如表1所示。

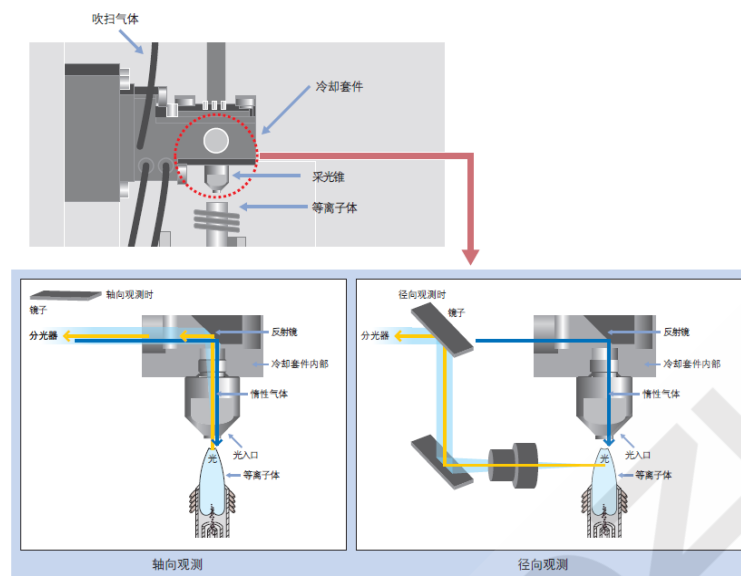


图 1 轴向径向观测示意图

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

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

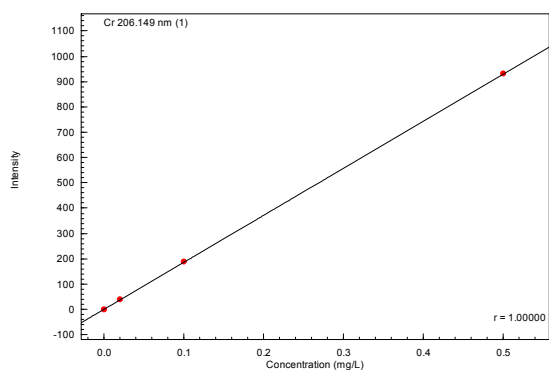
使用 5%硝酸配制各元素的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)			
		STD1	STD2	STD3	STD4
Ba*	455.403	0	0.1	0.5	2
Cr	206.149	0	0.02	0.1	0.5
Mn*	257.610	0	0.1	0.5	2
Ni	231.604	0	0.02	0.1	0.5
Sr*	407.771	0	0.02	0.1	0.5
V	292.402	0	0.02	0.1	0.5
Zn	213.856	0	0.02	0.1	0.5
Ti*	334.941	0	0.5	2	20
Na*	589.592	0	10	50	-

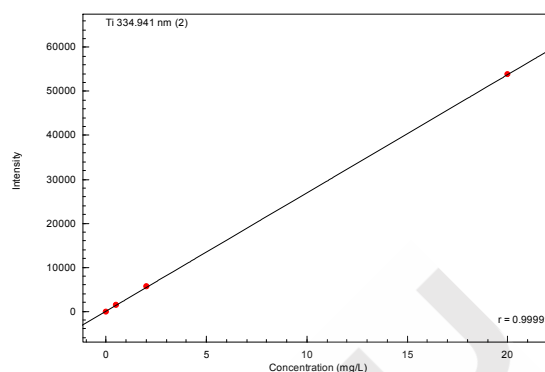
注：* 纵向观测

2.2 部分元素的标准曲线



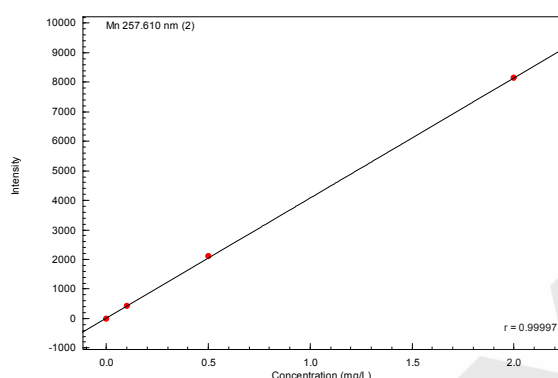
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 5.385431e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0014427 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0019745 定量下限(10σ) = 0.0065816

图 1 Cr 元素标准曲线



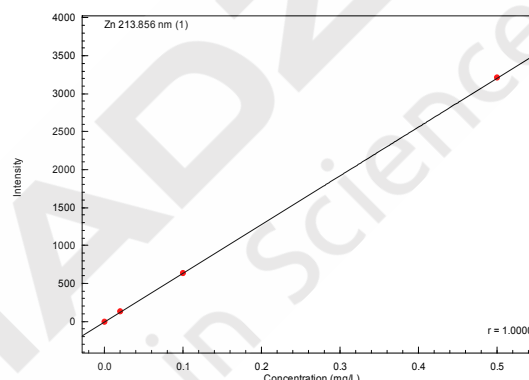
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 3.719018e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0480218 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0026456 定量下限(10σ) = 0.0088187

图 2 Ti 元素标准曲线



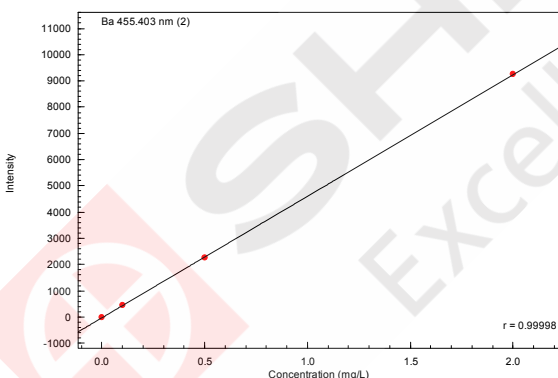
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 2.460994e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0074091 零截距: 无
 检出限(3σ) = 8.036456e-004 定量下限(10σ) = 0.0026788

图 3 Mn 元素标准曲线



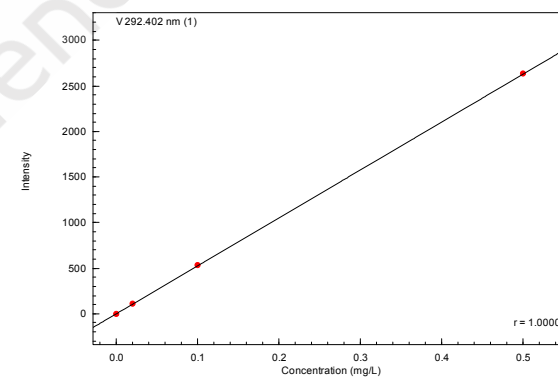
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.556607e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 2.049929e-004 零截距: 无
 检出限(3σ) = 5.281500e-004 定量下限(10σ) = 0.0017605

图 4 Zn 元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 2.159088e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0030905 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0012487 定量下限(10σ) = 0.0041623

图 5 Ba 元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.901445e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0010188 零截距: 无
 检出限(3σ) = 8.314675e-004 定量下限(10σ) = 0.0027716

图 6 V 元素标准曲线

2.3 部分元素的谱峰轮廓图

ICPE-Solution 软件内置 110,000 条元素波长数据库 (包括: 共存元素干扰校正系数、被测元素之间干扰校正系数、背景最佳位置的选择点等)。

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能, 可以从全部波长范围的测定数据中, 在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息, 自动确定最佳波长, 如图 7~图 12。分析者只需指定元素, 测定样品, 即可得到分析结果。没有传统的研究多波长数据文件并选择波

长的困难。

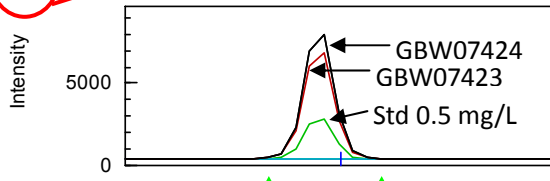
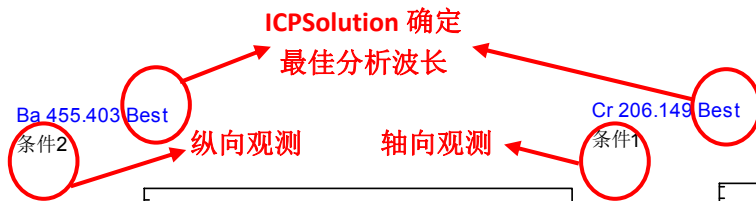


图 7 Ba 元素谱峰轮廓图

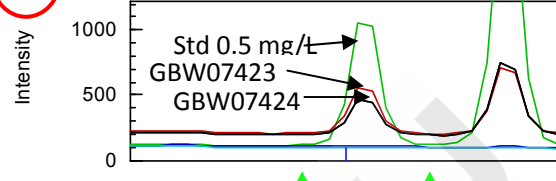


图 8 Cr 元素谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best
条件2

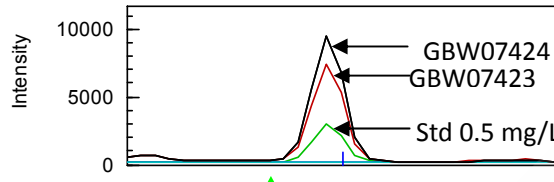


图 9 Mn 元素谱峰轮廓图

Zn 213.856 Best
条件1

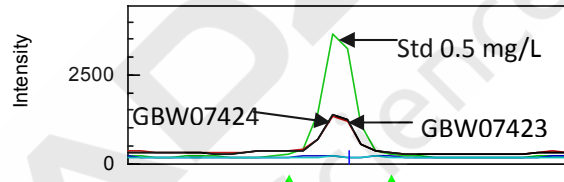


图 10 Zn 元素谱峰轮廓图

V 292.402 Best
条件1

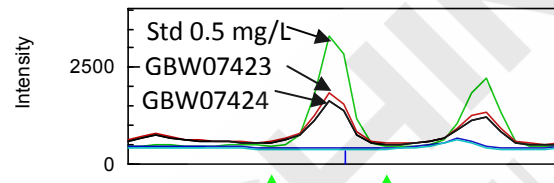


图 11 V 元素谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best
条件2

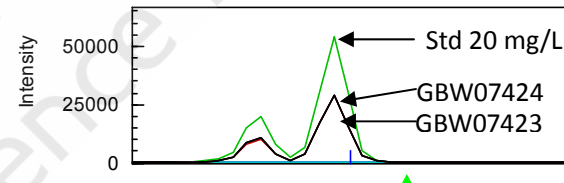


图 12 Ti 元素谱峰轮廓图

2.4 土壤、湖积物样品分析及检出限

利用 ICPE-9000 法直接测量土壤和湖积物标准品中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 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 湖积物 GBW07423 和土壤 GBW07424 样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	波长 (nm)	GBW07423 标准值	GBW07423 测定结果	RSD (%)	GBW07424 标准值	GBW07424 测定结果	RSD (%)	单位
Ba	0.0012	455.403	520±43	523	0.33	613±12	612	0.25	μg/g
Cr	0.0020	206.149	75±5	75	2.8	58±2	57	1.4	μg/g
Mn	0.00080	257.610	520±24	526	0.45	681±13	689	0.09	μg/g
Ni	0.0012	231.604	33±3	36	2.2	26±1	27	1.5	μg/g
Sr	0.00041	407.771	172±9	181	0.40	226±5	227	0.28	μg/g

V	0.00083	292.402	90±12	88	2.0	74±3	75	1.3	μg/g
Zn	0.00053	213.856	61±5	59	0.49	60±4	63.7	1.3	μg/g
Ti	0.0026	334.941	0.424±0.023	0.420	0.55	0.427±0.006	0.427	0.09	%
Na ₂ O	0.14	589.592	1.28±0.05	1.25	0.39	2.14±0.06	2.13	0.43	%

3. 结论

采用硝酸-氢氟酸封闭高压消解罐法前处理土壤和湖积物标准样品，使用ICPE-9000测定了湖积物GBW07423和松嫩平原土壤GBW07424标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好($r>0.9999$)，RSD<1.5%，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合，一次进样，可同时测定土壤和湖积物中的多种金属元素。



SHIMADZU
Excellence in Science

电子探针在页岩气领域中的应用

摘要: 本文利用电子探针微观形貌观察和微区成分分析能力, 测量了页岩样品的结构和组成成分, 表征了目前页岩的地质环境, 在页岩分析和页岩气勘探工作中可以发挥重要作用。

关键词: 页岩气 页岩 电子探针 粘土矿物

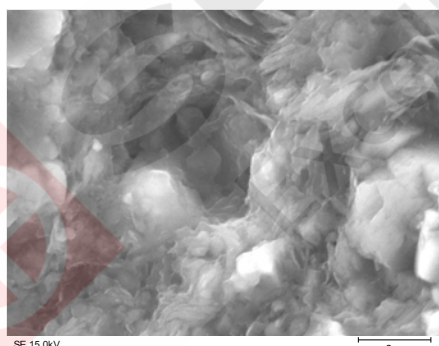
页岩气作为清洁能源, 特别是在美国已成功商业开采, 以及资源丰富勘探潜力巨大的特点, 使其成为非常规油气资源领域研究的热点。页岩气是指主体位于暗色页岩、黑色泥页岩或高碳泥页岩中, 主要以吸附或游离状态存在的天然气聚集, 具有自生自储的特点。

电子探针可以作为页岩的全面研究, 例如微区形貌特征、不同矿物(粘土矿物及非粘土矿物)的形态和分布特征, 从而推断页岩成岩过程中的地质环境, 对于页岩气的勘探和开采有着重要的意义, 也能够对后期进一步研究有指导作用。下面以某地取得的页岩试样为例, 说明电子探针在页岩领域中的应用。

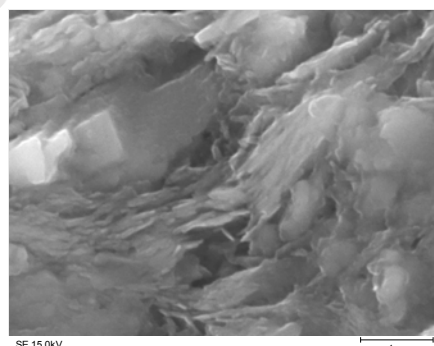
1. 测试实验

1.1 孔隙形态观察

微孔隙或微裂纹的大小、结构和数量对于游离页岩气的存储能力至关重要, 有研究者把微孔分为: (1) 存在于矿物颗粒之间的粒间孔, (2) 存在于颗粒内部(矿物、生物、草莓状黄铁矿)的粒内孔, (3) 和有机质相关的一些孔隙等。岛津 EPMA-1720H 电子探针具有比较高的二次电子分辨率, 对于这些微孔隙的观察十分有利, 如下图 1 中: a. 矿物颗粒的粒间孔、b. 碳酸盐岩片状矿物相互支撑形成的孔隙、c. 碳酸盐矿物的溶解孔、d. 草莓状黄铁矿等粒内孔。较多的草莓状黄铁矿结构也预示着成岩过程中的强还原环境。



a. 矿物颗粒的粒间孔



b. 沿片状支撑孔隙

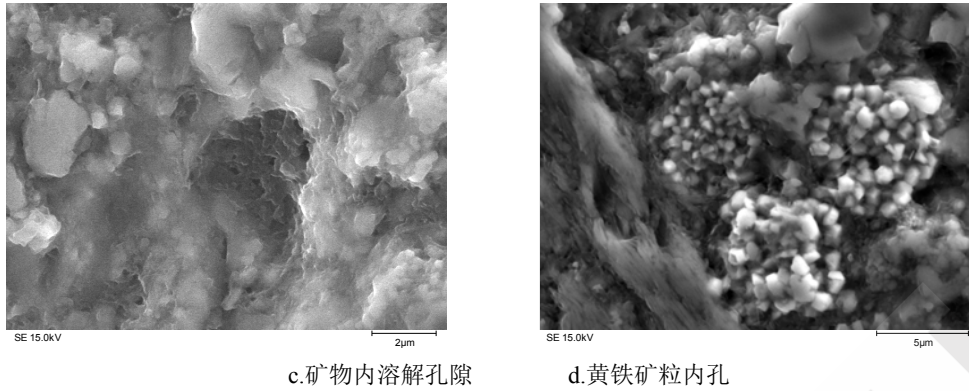


图1 页岩中的孔隙以及微孔

1.2 粘土矿物测试

粘土矿物是一类含水层状硅酸盐矿物，颗粒细小，一般尺寸小于 2 μm 。粘土矿物和有机质是页岩的重要组成部分，丰富的有机质是油气生成的物质基础，不同地质时期的油气储量与粘土矿物尤其是粘土矿物中对有机质吸附能力极强的蒙脱石有着密切的相关性。油气生成的阶段，受成岩及生物化学作用的影响，蒙脱石逐渐转变成伊利石、绿泥石或混合层粘土矿物（伊/蒙混层或绿/蒙混层）。此页岩中，粘土矿物主要以水云母（伊利石族）为主，在电子探针二次图像中呈无规则条带状形貌，尺寸细小，如下图 2 所示；在相同特征位置进行定量测试分析，结果如下表 1：

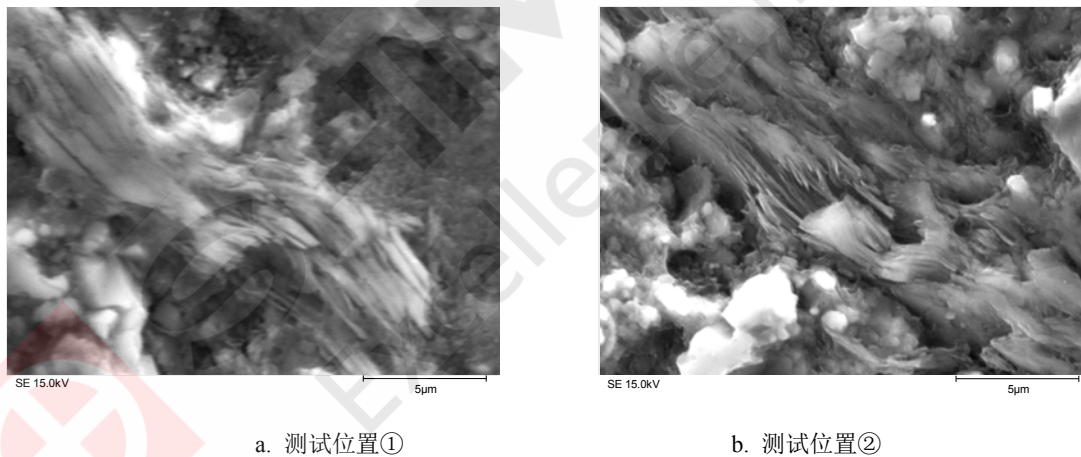


图2 页岩中的粘土矿物

表 1 页岩中的粘土矿物定量分析结果一览

	①-Pos1(%)	①-Pos2(%)	②-Pos1(%)	②-Pos2(%)
Na ₂ O	0.058	0.112	0.571	0.448
K ₂ O	10.305	6.145	7.852	6.800
V ₂ O ₅	0.000	0.000	0.093	0.221
MgO	1.786	2.038	1.422	1.125
SiO ₂	47.333	49.443	51.437	54.659
MnO	0.000	0.000	0.041	0.038

Al ₂ O ₃	22.477	25.729	23.915	19.631
SO ₃	0.502	0.981	0.060	0.075
FeO	6.319	6.892	2.476	2.359
CaO	0.000	0.008	0.393	0.123
BaO	0.330	0.459	0.310	0.398

1.3 其他矿物的测试

页岩中，除了粘土矿物和有机质之外，一般会混有其他矿物。大颗粒矿物鉴别位置如下图3所示，其成分定量分析结果如下表2所示：

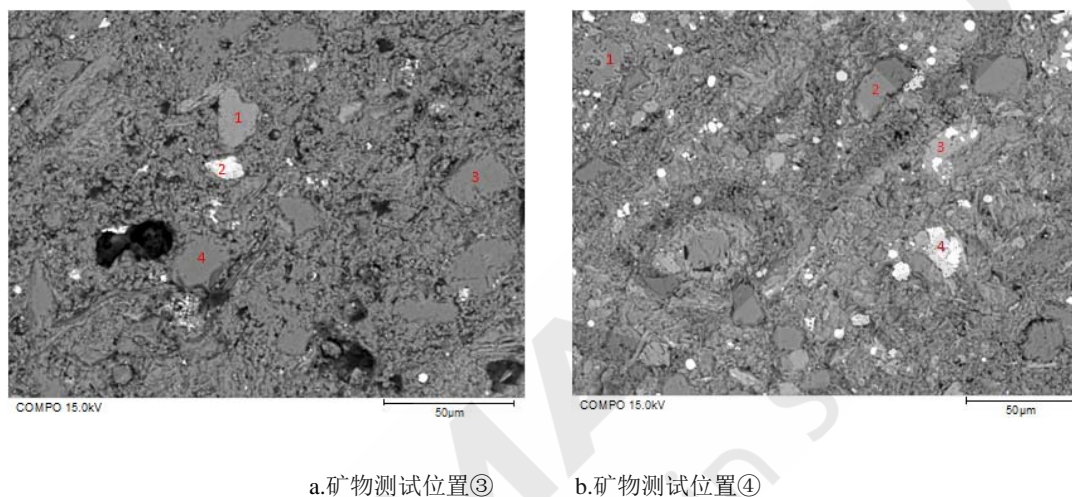


图3 页岩中的其他矿物

表2 页岩中的粘土矿物定量分析结果一览

	③-Pos1	③-Pos2	③-Pos3	③-Pos4	④-Pos1	④-Pos2	④-Pos3	④-Pos4
	正长石	金红石	钠长石	石英	(铁)白云石	钠长石	方解石	黄铁矿
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Na ₂ O	0.573	0.000	10.900	0.001	0.022	11.312	0.038	0.101
MgO	0.000	0.000	0.000	0.000	19.160	0.000	0.760	0.034
Al ₂ O ₃	19.739	0.110	21.486	0.006	0.415	20.837	0.172	0.087
SiO ₂	62.154	0.520	65.412	99.270	0.668	67.941	0.597	0.672
SO ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.024	0.613	S:51.901
K ₂ O	17.340	0.140	0.080	0.010	0.123	0.047	0.174	0.252
CaO	0.012	0.000	1.018	0.029	28.890	0.051	54.502	0.189
TiO ₂	0.000	98.720	0.000	0.000	0.024	0.073	0.020	0.000
FeO	0.148	0.500	0.234	0.160	2.002	0.217	0.181	Fe:45.036
BaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Total	99.966	99.990	99.130	99.476	51.317	100.502	57.058	98.272

所以，此页岩的主要矿物为：石英、钠长石、钾长石、硅酸盐矿物、金红石、黄铁矿和水云母（伊利石）等，水云母（伊利石）为主要的粘土矿物。

2.小结

综上所述,此页岩含有多种不同尺寸及构造的微孔隙,为游离页岩气的赋存提供了空间,含有多种非粘土矿物,如石英、长石和黄铁矿等,而粘土矿物以伊利石族为主,说明已到成熟生油气阶段。电子探针兼具有微观形貌观察和微区成分分析的能力,比能谱仪有更高的灵敏度和分辨率,在页岩分析和页岩气勘探工作中可以发挥重要作用。





本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司 / 岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F
 邮政编码: 100020
 电话: (010) 8525-2310/2312
 传真: (010) 8525-2326/2329

上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼
 邮政编码: 200052
 电话: (021) 2201-3888
 传真: (021) 2201-3555

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
 邮政编码: 110001
 电话: (024) 2383-6735
 传真: (024) 2383-6378

四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层
 邮政编码: 610015
 电话: (028) 8619-8421/8422
 传真: (028) 8619-8420

武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室
 邮政编码: 430022
 电话: (027) 8555-7910
 传真: (027) 8555-7920

广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼
 邮政编码: 510010
 电话: (020) 8710-8603
 传真: (020) 8710-8698

西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
 邮政编码: 710065
 电话: (029) 8838-6016
 传真: (029) 8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
 邮政编码: 830000
 电话: (0991) 230-6271/6272
 传真: (0991) 230-6273

昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室
 邮政编码: 650021
 电话: (0871) 315-2987
 传真: (0871) 315-2991

南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座
 邮政编码: 210005
 电话: (025) 8689-0278
 传真: (025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室
 邮政编码: 400010
 电话: (023) 6380-6057/6058
 传真: (023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号
 邮政编码: 518040
 电话: (0755) 8340-2852
 传真: (0755) 8389-3100

河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和广场A区14层1405、1406室
 邮政编码: 450046
 电话: (0371) 8663-2981/2983
 传真: (0371) 8663-2982

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
 电话: (00852) 2375-4979
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知