

文章编号: 0254-5357(2008)04-0287-04

偏硼酸锂熔矿-超声提取-电感耦合等离子体发射光谱法 测定岩石水系沉积物土壤样品中硅铝铁等10种元素

王龙山, 郝辉, 王光照, 胡建平

(国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 陕西西安 710054)

摘要: 采用偏硼酸锂熔矿分解样品, 超声波振动提取, 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定同一份溶液中的硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠、磷、锰、钛等组分。通过对岩石、水系沉积物和土壤国家一级标准物质测定验证, 方法的准确度、精密度能够满足样品中各元素定量分析的要求。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 偏硼酸锂; 超声提取; 石墨坩埚; 多组分同时测定; 岩石; 水系沉积物; 土壤

中图分类号: O657.31; P585.3; P736.41; S151.93

文献标识码: B

Determination of 10 Elements including Silicon, Iron and Aluminum in Rock, Stream Sediment and Soil Samples by ICP-AES with Lithium Metaborate Fusion and Ultrasonic Extraction

WANG Long-shan, HAO Hui, WANG Guang-zhao, HU Jian-ping

(Xi'an Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,
The Ministry of Land and Resource, Xi'an 710054, China)

Abstract: A method for the determination of 10 elements, including Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P, Mn and Ti in rock, stream sediment and soil samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) was reported. Samples were decomposed with lithium metaborate and dissolved with ultrasonic extraction. The sample solution was then determined by ICP-AES. The method has been applied to the determination of these 10 elements in National Standard Reference Materials with satisfactory results. The method is suitable for quantitative analysis of multi-elements in rock, stream sediment and soil samples.

Key words: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; lithium metaborate; ultrasonic extraction; graphite crucible; simultaneous determination of multi-elements; rock; stream sediment; soil

岩石、水系沉积物和土壤中 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、P、Mn、Ti 等主量、微量元素测定方法很多, 主要有常规的化学分析法^[1], 如采用重量法、比色法、容量法等多种方法分别进行测定, 涉及的方法多、流程长、成本高; 另一种目前常用的方法是 X 射线荧光光谱法^[2-10], 有直接压片法或熔融片法。

偏硼酸锂是一种高熔点的非氧化性熔剂, 对大多数试样有很强的分解能力, 能够有效地分解一些难溶的岩石和矿物。熔样器皿大多选用铂金坩埚或石墨坩埚^[11]。熔融物容易粘附在铂金坩埚上很难提取, 且铂金坩埚价格昂贵, 不适合批量分析; 石墨坩埚价格虽然较低, 但损耗很大, 分析成本高。

收稿日期: 2007-11-09; 修订日期: 2008-02-25

作者简介: 王龙山(1964-)男, 陕西大荔人, 高级工程师, 从事岩矿分析工作。E-mail: longshan1963@126.com。

本法在前人工作^[12-13]的基础上,采用偏硼酸锂作熔剂,运用自制模具,在瓷坩锅中压制成石墨粉坩锅,在1000℃高温马弗炉中熔矿^[14],熔融物为一玻璃状球体,在 $\varphi = 10\%$ (体积分数,下同)的 HNO_3 中用超声波提取,利用超声波的空化效应增加溶剂的穿透力,加快物质成分的扩散分解,提高熔融物的溶解速度。采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定同一份溶液中的Si、Al、Fe、K、Na、Ca、Mg、P、Mn、Ti等10种组分。通过对岩石GBW 7103~GBW 7108,水系沉积物GBW 07301~GBW 07312,土壤GBW 07401~GBW 07408、GBW 07423~GBW 07430等国家一级标准物质的测定,以上各组分均能满足定量分析的质量要求。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

IRIS Intrepid II XSP 电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES,美国Thermo公司),高盐雾化器。仪器工作参数为:射频功率1150 W,冷却气流量14 L/min,辅助气流量0.5 L/min,雾化气压力0.19 MPa,蠕动泵泵速100 r/min(1.85 mL/min),进样冲洗时间20 s,曝光时间:高波段5 s,低波段10 s。

KQ-100DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 元素分析谱线的波长

在ICP-AES法中各元素的测定采用高级次的谱线。本文利用仪器的性能^[14],对每个元素选定两条或三条不同级次的谱线进行测定,然后分析观察每条谱线的发射强度,再考虑元素的检出限、共存元素对其干扰和该元素的线性范围,选择测定元素的最佳谱线波长,并校准谱线。各元素分析谱线的波长及参数见表1。

表1 各元素分析波长及谱线参数^①
Table 1 The wavelength and parameters of spectral line for each element

测定元素	分析波长 λ/nm	谱线级次	谱线状态
Si	251.6612	133	I
Al	309.271	108	I
Fe	259.940	129	II
K	766.491	44	I
Na	589.592	57	I
Ca	317.933	105	II
Mg	285.213	117	I
P	213.618	157	I
Mn	257.610	130	II
Ti	334.941	100	II

① I代表一次离子光谱线; II代表二次离子光谱线。

1.3 主要试剂和标准工作曲线

硝酸、偏硼酸锂、石墨粉均为分析纯。

一般的分析方法都是采用相对比较法来定量测定样品中元素的含量,ICP-AES也是如此。配制一系列标准溶液或采用一系列标准物质来制作工作曲线是常见方法。ICP-AES属于痕量分析技术,所测定物质的量一般在 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 级的水平,对于同时分析10种或更多种元素的方法来说,要将标准溶液准确地从高浓度逐级准确稀释到所需浓度且配制成混合标准溶液,比较困难,引入的误差非常大。

本方法选择了一个国家一级地球化学标准物质,按照样品的处理步骤制备成溶液,用作标准溶液制作工作曲线,经过实验,只要选用的标准物质溶矿时能完全分解,所测元素全部进入溶液,并且制备溶液的浓度在线性范围内,其测量结果是令人满意的。

本方法选择水系沉积物标准物质GBW 07309制备成标准溶液和样品空白溶液来制作工作曲线,用于实际样品的定量分析。

1.4 样品的制备

在25 mL瓷坩锅中填充2/3石墨粉,用自制的模具,用力压入瓷坩锅中,压成一石墨坩锅状,倒掉多余的石墨粉,备用。一个坩锅制备一个样品,样品熔融冷却后,取出熔融块,倒掉石墨粉,瓷坩锅可重复使用。

称取0.1 g(精确至0.0001 g)样品和0.5 g(精确至0.0001 g) LiBO_2 于15 mL小瓷坩锅内,用玻璃棒混匀样品,然后转移至制备好的石墨粉坩锅内。将坩锅放入已升温至1000℃的高温马弗炉中,恒温30 min后取出,冷却后用镊子取出球状熔融物,放入已盛有40 mL $\varphi = 10\%$ HNO_3 的100 mL烧杯中,将烧杯放入超声波清洗器中振动约30 min,待熔融物完全溶解后,将烧杯中的溶液转移到100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,待测。一次进样可以同时测定多种元素。

2 结果与讨论

2.1 熔样条件实验

2.1.1 熔样温度的选择

对样品在熔融温度800~1100℃下进行了试验,每间隔50℃熔融后进行测定,结果表明,熔融温度低于950℃时,样品不能完全熔融,在超声振动提取过程中较难溶解,测定的结果普遍偏低;

熔融温度高于 950 °C 时,样品完全熔融,分析结果良好。本方法选择样品的熔融温度为 1000 °C。

2.1.2 熔样比的选择

对熔剂与样品不同质量比例(质量比为 1:1 ~ 10:1)的熔矿条件进行试验。结果表明,当质量比在 3:1 以下,样品不能完全熔融,有时样品即使形成透明球体,在超声振动时也难溶解;当质量比在 3:1 以上,样品熔融物形成透明球体,在 10% 的 HNO₃ 中超声振动提取,提取的速度随质量比的增大而加快。本方法考虑到溶液中的离子总浓度,选择熔剂与样品质量比为 5:1。

2.1.3 基体效应的消除

在发射光谱中由于基体的存在,使待测元素原子及离子的激发效率发生变化,从而导致待测元素的谱线强度变化。由于本方法采用 LiBO₂ 熔样,在溶液中输入大量的易电离的 Li⁺,从而破坏了等离子体中的电离平衡,使等离子体中待测元素的激发效率改变,这样不同程度地影响了各个元素的测定。实验表明,溶液中 Li⁺ 的存在对大多数元素影响不大,但对于原子线 Na 588.995 nm,发射强度随 Li⁺ 浓度的增加而明显地增强,尤其对样品中低含量的 Na 影响较大,所以需对熔剂的用量加以控制。本文采用对 LiBO₂ 熔剂进行称量,保持样品与标准样品一致,以消除基体效应。

2.1.4 溶液酸度的选择

文献 [14] 报道,由于等离子体光谱分析的试样为溶液状态,因此溶液的黏度、密度及表面张力等均对雾化过程、雾滴大小以及溶剂的蒸发行为有影响,而随着酸度的增大,使得待测元素的发射强度降低,因而本实验在保证超声振动提取熔融物速度的前提下,尽量用低浓度酸。本实验对 2%、5%、10%、15% 的 HNO₃ 进行了比对实验,发现 10% 的 HNO₃ 溶解样品的能力较好,溶液酸度最终控制采用 2.5% 的 HNO₃ 介质。

2.1.5 溶液稳定性试验

由于溶液基体中大量 Si 及一些造岩元素的存在,在溶液的制备过程中,有可能由于酸度、温度的影响,各组分之间随着时间的变化发生沉淀及共沉淀,因此有必要对溶液中 Si 的稳定性进行试验。本实验选用国家一级标准物质 GBW 07103、GBW 07106、GBW 07404,每间隔一天测定一次, Si 的 10 次测定结果标准偏差均小于 3%,表明溶液中 Si 在测定及放置过程是比较稳定的。

2.2 检出限

对与样品同时熔融处理的空白溶液进行 10 次测定,以结果的 3 倍标准偏差计算检出限(L_D)。各元素的检出限见表 2。

表 2 分析元素的检出限

Table 2 The detection limits of elements

元素	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	元素	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	元素	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Si	8	Mg	1	P	1.5
Al	5	K	30	Mn	1
Fe	3	Na	105	Ti	1
Ca	6				

2.3 精密度和准确度

应用本法对同一样品在不同的时间里测定 10 次,统计其相对标准偏差(RSD)结果见表 3。

表 3 方法的精密度

Table 3 Precision test of the method

组分	平均值/%	RSD/%	组分	平均值/%	RSD/%	组分	平均值/ 10^{-6}	RSD/%
SiO ₂	66.28	1.30	MgO	2.43	1.38	P	736	3.34
Al ₂ O ₃	10.61	0.94	K ₂ O	1.99	1.92	Mn	658	2.02
Fe ₂ O ₃	5.06	1.83	Na ₂ O	1.41	1.81	Ti	5521	1.16
CaO	5.92	2.90						

应用本法测定岩石 GBW 07103 ~ GBW 07108,水系沉积物 GBW 07301 ~ GBW 07312,土壤 GBW 07401 ~ GBW 07408、GBW 07423 ~ GBW 07430 等地球化学国家一级标准物质,结果表明,测定值与标准值吻合(部分结果列于表 4)。

表 3 和表 4 结果表明,本方法的精密度和准确度能够满足地球化学样品定量分析的要求;与化学法相比具有速度快的特点,能够用于岩石、水系沉积物和土壤样品的批量分析。

3 结语

偏硼酸锂熔矿-超声提取-等离子体发射光谱法测定岩石、水系沉积物和土壤中的 Si、Al、Fe 等 10 种元素的方法,具有样品处理程序简单快速、试剂加入量少、空白低、分析结果重现性好、污染小的特点。本法经国家一级标准物质验证,测定结果在标准值的允许误差范围之内。样品在不同时间内 10 次测定的相对标准偏差均小于 5%。需要注意的是,在实验中应尽量保持空白与样品溶液的一致,对试剂和水的空白应加以重视与控制。

表4 国家标准物质样品的测定^①

Table 4 Analytical results of the components in National Standard Reference Materials

 $w_B/\%$

标准物质 编号	SiO ₂		Al ₂ O ₃		TFe ₂ O ₃		CaO		MgO		K ₂ O		Na ₂ O		Ti		Mn		P	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
GBW 07103	72.83	73.27	13.40	13.46	2.14	2.25	1.55	1.68	0.42	0.41	5.01	4.86	3.13	3.15	1720	1707	463	482	405	433
GBW 07105	44.64	45.07	13.83	13.49	13.40	13.24	8.81	8.97	7.77	7.58	2.32	2.18	3.38	3.34	14200	13990	1310	1356	4130	4464
GBW 07106	90.36	90.35	3.52	3.36	3.22	3.31	0.30	0.25	0.082	0.068	0.65	0.64	0.061	0.074	1580	1625	155	152	970	1084
GBW 07108	15.60	15.68	5.03	4.87	2.52	2.56	35.67	35.87	5.19	5.18	0.78	0.75	0.081	0.085	1960	1949	434	448	226	231
GBW 07301	58.43	58.50	14.83	14.90	7.35	7.50	4.60	4.60	4.14	4.20	2.77	2.72	3.50	3.50	5870	5914	920	940	1490	1499
GBW 07303	71.29	71.20	12.04	11.95	6.54	6.65 (0.22)	0.28	0.68	0.71	2.46	2.46	0.32	0.31	6360	6312	400	415	630	656	
GBW 07305	56.44	56.01	15.37	15.35	5.84	5.99	5.34	5.24	0.98	1.01	2.11	2.10	0.39	0.40	5370	5380	1160	1208	630	637
GBW 07403	74.72	74.67	12.24	12.29	2.00	1.99	1.27	1.30	0.58	0.56	3.04	3.05	2.71	2.66	2240	2331	304	319	320	336
GBW 07404	50.95	49.89	23.45	23.43	10.30	10.04	0.26	0.24	0.49	0.45	1.03	1.04	0.11	0.090	10800	10230	1420	1536	695	702
GBW 07407	32.69	32.53	29.26	29.46	18.76	17.97	0.16	0.19	0.26	0.26	0.20	0.18	0.074	0.070	20200	18210	1780	1925	1150	1249

① A 为标准值, B 为本方法测定值; Ti、Mn、P 的质量分数为 $\mu\text{g/g}$ 。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1991: 19-62.
- [2] 叶家瑜, 汪宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 3-8.
- [3] 杨仲平, 靳晓珠, 黄华鸾. X射线荧光光谱法测定化探样品中的主次痕量元素[J]. 广西科学院学报, 2006(21): 41-45.
- [4] 于波, 严志远, 杨乐山, 王瑞敏, 李小莉. X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等36个主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 80-84.
- [5] 张爱芬, 马慧侠, 李国会. X射线荧光光谱法测定铝土矿石中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 547-552.
- [6] 蒋薇. X射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿成分[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 46-48.
- [7] 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 李国会. X射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 19-24.
- [8] 袁慧, 张丽华, 金立云. X射线荧光光谱法测定土壤中26种主次元素和微量元素[J]. 核化学与放射化学, 2004, 23(3): 45-50.
- [9] 高文红, 王文生, 陈学琴, 张桂华. X荧光玻璃熔片法测定铁矿石[J]. 山东冶金, 2000(2): 50-51.
- [10] 王刚. XRF法测定高岭土中的主次元素[J]. 石化技术与应用, 2003, 21(6): 441-443.
- [11] 凌进中. 硅酸盐岩石的分解方法[J]. 岩矿测试, 1988, 7(4): 317-323.
- [12] 朱克永. 偏硼酸锂-石墨粉垫层瓷坩埚熔矿硅酸盐快速系统分析法[J]. 陶瓷研究, 2001, 16(4): 7-9.
- [13] 鲁慧文, 王英杰. 用偏硼酸锂熔样 ICP-AES 法测定岩石中 Si、Zr 等 12 个元素[J]. 吉林地质, 2005, 24(2): 118-122.
- [14] 美国热电公司. 电感耦合等离子体原子发射光谱培训教程[Z].

仪器信息网“人才频道”改版

仪器信息网“人才频道”自2004年10月开通以来, 随着仪器信息网日均浏览量、注册仪器厂商、个人注册会员的持续快速增长, 逐渐发展成为行业首屈一指的专业招聘平台。

为了给广大招聘单位和专业人才提供更加周到完善的服务, 栏目近期进行了全面改版, 新版已于2008年6月20日正式上线。新版增加了如下功能:

- (1) 求职者上传英文简历功能;
- (2) 求职者上传照片功能;
- (3) 求职者上传简历时可以填写期望工作地区;
- (4) 求职者上传简历时可以同时填写3个求职意向;

(5) 招聘单位发布的招聘信息可以在第一时间由系统自动匹配给求职意向相关的求职者;

(6) 栏目首页的“名企专区”为招聘单位提供了更醒目的黄金广告位。垂询热线 010-51654077-8014。

更多新增功能敬请关注“人才频道”(http://www.instrument.com.cn/job)。

仪器信息网“人才频道”将一如既往地保持其“专业性”、“人才库质量高”等特点, 为仪器及分析测试行业专业人才和用人单位搭建沟通的桥梁。

(仪器信息网供稿)