

文章编号: 0254 - 5357(2011)01 - 0071 - 04

电感耦合等离子体发射光谱法和火焰原子吸收光谱法连续测定化探样品中 12 个元素

于 阗, 张连起, 陈小迪

(华北有色地质勘查局燕郊中心实验室, 河北 三河 065201)

摘要: 建立了地质化探样品中不同含量和检出限要求的 12 个元素的连续测定方法。样品经一次取样, 用盐酸 - 氢氟酸 - 硝酸 - 高氯酸溶样, 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜、铅、锌、钴、镍、镉、铊、钡、钒、锰后, 加碘化钾 - 甲基异丁基甲酮萃取分离, 火焰原子吸收光谱法测定银、镉。银、镉的相对标准偏差 (RSD, $n = 12$) 分别为 6.5%、4.7%。与现行分析方法相比, 建立的方法灵敏度和精密度高、准确度高, 降低了生产成本, 缩短了检测时间, 尤其适合大量化探样品的测定。

关键词: 多元素测定; 化探样品; 碘化钾 - 甲基异丁基甲酮; 电感耦合等离子体发射光谱法; 火焰原子吸收光谱法
中图分类号: O657.63; O657.31 文献标识码: B

Continuous Determination of 12 Elements in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry

YU Tian, ZHANG Lian-qi, CHEN Xiao-di

(Central Laboratory of North China Geological Exploration Bureau, Sanhe 065201, China)

Abstract: The continuous determination of 12 elements in geochemical samples by inductive coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was reported in this paper. Samples were digested with mixed acid of HCl-HF-HNO₃-HClO₄ and Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Sr, Ba, V, Mn in the sample solution were determined directly by ICP-AES. Then, Ag and Cd in the same sample solution were enriched by extraction with potassium iodide-methyl isobutyl ketone (KI-MIBK) and determined by FAAS. The precision of FAAS method for Ag and Cd was 6.5% and 4.7% RSD ($n = 12$), respectively. In comparison with the common analytical method, the proposed method provides the higher sensitivity, good accuracy and precision, high economy, high efficiency and is suitable for routine analysis of these elements in geochemical samples.

Key words: multi-elements determination; geochemical sample; potassium iodide-methyl isobutyl ketone (KI-MIBK); inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; flame atomic absorption spectrometry

利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - AES) 测定岩石或土壤中 Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Sr、Ba、V、Mn 等元素的方法已被广泛报道^[1-8]。而样品中的 Ag、Cd 含

量低, 对其测定属于痕量范围, 需用其他的分析方法。如 Cd 可采用萃取分离富集 - 原子吸收光谱法 (AAS)^[9-10], Ag 常用发射光谱法^[11-14] 或萃取富集 -

收稿日期: 2010-03-10; 修订日期: 2010-06-11

作者简介: 于阗(1973 -), 女, 河北三河市人, 助理工程师, 分析化学专业。E-mail: huayanshi7764@163.com。

AAS法^[15-18]。近年来电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以其较高的精密度和较低的检出限已用于化探样品中痕量Ag、Cd的测定^[19-23];但ICP-MS仪器设备价格较昂贵,使用条件苛刻,不太适合数以万计的化探样品的测试。本文建立的方法只通过一次取样溶样,用ICP-AES和火焰原子吸收光谱法(FAAS)即可连续测定12个元素,可同时满足DZ/T 0130—2006^[24]规范对以上12个元素的检出限及精密度要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

7300DV电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES,美国PerkinElmer公司)。

Z-8000火焰原子吸收分光光度计(FAAS,日本日立公司)。

ICP-AES工作条件见表1,测定元素波长选择见表2,FAAS工作条件见表3。

表1 ICP-AES工作条件

Table 1 Operating parameters for ICP-AES

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1300 W	等离子气流速	15 L/min
辅助气(Ar)流速	0.5 L/min	样品流速	2.0 mL/min
雾化气流速	0.8 L/min	积分时间	20 s

表2 测定元素波长选择

Table 2 Selection of measurement wavelengths for elements

测定元素	波长 λ/nm	测定元素	波长 λ/nm
Ba	233.5	Ni	231.6
Co	230.8	Pb	220.4
Cr	205.6	Sr	460.7
Cu	327.4	V	292.4
Mn	259.4	Zn	231.8

表3 FAAS工作条件

Table 3 Operating parameters of FAAS

工作参数	Ag	Cd	工作参数	Ag	Cd
波长/nm	328.1	228.8	燃烧器高度/mm	7.5	7.5
光谱通带/nm	1.3	1.3	空气流量/(L·min ⁻¹)	6	6
灯电流/mA	6	6	乙炔流量/(L·min ⁻¹)	0.8	0.8

1.2 标准溶液和主要试剂

抗坏血酸-KI溶液:称取20 g抗坏血酸和20 g KI溶于水中,加2 mL 50% (体积分数,下同)的HCl助溶,加水至100 mL。

混合标准溶液①:各元素浓度Co为10.0 μg/mL, Cu为25.0 μg/mL, Pb、Ni均为50.0 μg/mL, Zn、Sr、Ba、Cr、Mn均为100 μg/mL, 5%的HCl介质。

混合标准溶液②:将混合标准溶液①用5%的HCl稀释10倍。

混合标准溶液③:Ag、Cd浓度均为0.5 μg/mL, 25%的HCl介质。

Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Sr、Ba、V、Mn标准系列:分别吸取0.00、2.00、5.00、10.00 mL混合标准溶液②和2.50、5.00、10.00 mL混合标准溶液①于100 mL容量瓶中,用5%的HCl稀释至刻度,摇匀。

Ag、Cd标准溶液系列:分别吸取0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL混合标准溶液③于50 mL容量瓶中,加5 mL 50%的HCl,加水至20 mL,加5 mL抗坏血酸-KI溶液,摇匀后加入25 mL甲基异丁基甲酮萃取2 min。此标准系列Ag、Cd的浓度分别为0.00、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 μg/mL。

HCl、HNO₃、HClO₄、HF、甲基异丁基甲酮均为分析纯,去离子水。

1.3 样品分解及测定

称取0.5000 g样品于30 mL聚四氟乙烯烧杯中,加5 mL HCl,微沸5 min后,依次加入3 mL HF、5 mL HNO₃、1 mL HClO₄,于恒温电热板上加热分解至HClO₄冒白烟,用少量水冲洗杯壁,再加入2.5 mL HNO₃,继续加热至HClO₄白烟冒尽。取下稍冷后加入5 mL 50%的HCl,温热至盐类完全溶解,冷却后移入25 mL比色管中,用蒸馏水定容至25 mL,摇匀、静置,澄清后按照拟定的ICP-AES工作条件,一次测定Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Sr、Ba、V、Mn元素,与标准系列比较,计算各被测元素的含量。

ICP-AES测定后的全部溶液,用滴管吸出并弃掉部分溶液,控制剩余溶液的体积为15 mL(计算Ag、Cd含量时按0.3000 g样品质量计算),补加5 mL 40%的HCl,加入2 mL抗坏血酸-KI溶液,摇匀后加入4 mL甲基异丁基甲酮,塞紧胶塞,振荡2 min,静置分层后按选定的FAAS仪器工作条件于有机相中测定Ag、Cd。

2 结果与讨论

2.1 萃取酸度

试验了萃取酸度为0.6~3.0 mol/L时,MIBK对Ag、Cd萃取液的吸光度影响,发现此酸度范围内Ag的吸光度基本不变;而Cd的吸光度在萃取酸度为1.0 mol/L以上时才基本不变。实验选择萃取酸度为1.2 mol/L。

2.2 碘化钾和抗坏血酸的用量

碘化钾和抗坏血酸分别起到还原和络合的作用,其用量决定了被测元素的灵敏度和准确度。试验了抗坏血酸-KI溶液不同的加入量对Ag、Cd吸光度的影响。图1表明,随着抗坏血酸-KI用量的增加,Ag和Cd的吸光度逐渐增大,并在1.5 mL以后趋于稳定。本实验最终确定抗坏血酸-KI溶液的用量为2 mL。

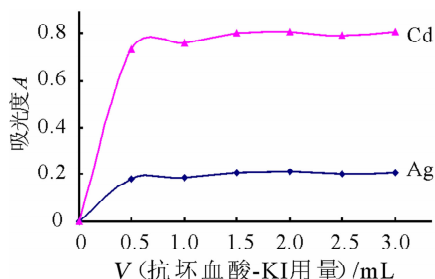


图1 抗坏血酸-KI用量对Ag和Cd吸光度的影响

Fig. 1 Effects of ascorbic acid-KI dosage on absorbance of Ag and Cd

2.3 萃取条件

萃取时间和水相与有机相的比例直接影响萃取率。实验表明,机械振荡2 min或手摇振荡50次均可萃取完全,本文选择机械振荡2 min。水相与有机相体积比越小,萃取越完全;但考虑萃取剂过多不能达到富集效果,过少则难以满足进样要求,本实验采取水相与有机相的比例为5:1。

2.4 空气与燃气的比例

雾化器是影响原子化率的关键部件。采用有机雾化器,空气与乙炔气比值越大,得到的火焰越稳定而均匀,灵敏度越高。本文经过试验选择空气与燃气的比例为6:0.8,提升量为1.0 mL/min。

2.5 共存离子的影响

抗坏血酸-KI体系中,经MIBK萃取后大部分共存元素与Ag、Cd分离,溶液中Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Sr、Ba、V、Mn、Fe、Ca、Mg的浓度达2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 不影响测定。测定时应避免引入 SO_4^{2-} 。

2.6 方法检出限和精密度

于25 mL比色管中加入标准溶液,按实验方法平行测定12次,以3倍标准偏差计算方法检出限,Ag的检出限为0.0068 $\mu\text{g}/\text{g}$,Cd的检出限为0.0082 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

称取0.4000 g样品于聚四氟乙烯烧杯中,按试样方法溶样,定容至20 mL,10%的HCl介质,平行测定12次,计算方法精密度,相对标准偏差(RSD)为Ag 6.5%,Cd 4.7%。

3 标准物质分析

对水系沉积物、岩石、土壤国家一级标准物质进行测定,各元素的分析结果在标准值的允许误差范围之内(见表4)。标准物质分析验证了方法的准确度和精密度。

表4 标准物质分析

Table 4 Analytical results of elements in National Standard

元素	Reference materials											
	GBW 07302		GBW 07308		GBW 07103		GBW 07106		GBW 07401		GBW 07403	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
Cu	4.9	5.05	4.1	3.92	3.2	3.28	19	18.0	21	22.3	11.4	11.0
Pb	32	31.1	21	20.1	31	32.8	7.6	7.28	98	95.3	26	27.8
Zn	44	41.3	43	44.5	28	26.2	20	21.0	680	663	31.4	32.8
Co	2.6	2.48	3.6	3.44	3.4	3.42	6.4	6.65	14.2	13.8	5.5	5.68
Ni	5.5	5.66	2.7	2.53	2.3	2.32	16.6	17.6	20.4	19.3	12.2	12.5
Cr	12.2	12.0	7.6	7.44	5.0 ^①	4.63	20	21.3	62	63.5	32	31.0
Sr	28	27.2	52	53.8	106	102	58	56.6	155	162	380	388
Ba	185	176	480	498	343	329	143	144	590	596	1210	1180
V	16.5	16.0	26	27.2	24	23.3	33.4	34.9	86	84	36.5	37.8
Mn	240	253	335	318	463	477	155	149	1760	1688	304	318
Ag	0.066	0.062	0.062	0.060	0.033	0.035	0.062	0.064	0.35	0.34	0.091	0.092
Cd	0.065	0.068	0.081	0.079	0.032 ^①	0.030	0.060	0.057	4.3	4.26	0.059	0.062

① 此数据为参考值。

4 结语

ICP-AES测定Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、Sr、Ba、V、Mn等元素的方法文献报道较多,FAAS法测定Ag、Cd的方法也很成熟,而二者的组合能充分发挥各自的优势,适合化探样品多元素的批量分析。按本文方法及测试条件可完全满足行业规范DZ/T 01310—2006(1:20万)对以上元素的检出限、准确度及精密度要求。

5 参考文献

- [1] 姚福存, 张晓敏. ICP-OES全谱直读光谱仪多元素同时检测[J]. 西部探矿工程, 2008, 20(10): 142-143, 146.
- [2] 李清彩, 赵庆令, 孙宁, 武殿喜. 电感耦合等离子体发射光谱测定区域地球化学样品中Cu、Mo、Pb、Sn、W、Zn元素[J]. 分析试验室, 2008, 27(B12): 317-319.
- [3] 郭振华, 张立英. ICP-AES法测定岩石、土壤和水系沉积物中22种元素[J]. 化工矿产地质, 2005, 27(4): 241-244.
- [4] 李汉平. ICP-AES法测定化探矿样中的微量元素[J]. 广西地质, 1997, 10(2): 69-74, 78.
- [5] 龙纪群, 杨刚, 陈菊. ICP-AES法测定硅石样品中多种杂质元素[J]. 贵州地质, 2008, 25(3): 236-238.
- [6] 谭雪英. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定碳酸盐

- 岩石中 19 个元素[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 275-279.
- [7] 龚迎莉,汪双清,沈斌. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定沉积岩中 15 个元素[J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 230-232.
- [8] 况云所,胡万明,赵平. ICP-AES 同时测定地质样品中钴铬铜镍[J]. 贵州地质, 2005, 22(2): 137-139, 133.
- [9] 付绍洪,顾雪祥,壬乾,李发源,章明. 扬子地块西南缘铅锌矿床 Cd、Ge 与 Ga 富集规律初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(2): 105-108.
- [10] GB/T 17140—1997, 土壤质量; 铅、镉的测定; KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法[S].
- [11] 张庆莲,袁建新. 化探样品中痕量钨银等十一个元素的发射光谱法测定[J]. 地质实验室, 1992, 8(4): 223-225.
- [12] 程加伟. 发射光谱法测定岩石化探样品中银等 10 个元素[J]. 地质实验室, 1995, 11(1): 21-24.
- [13] 姚伟立,何汉江. 发射光谱法定量测定岩矿、土壤中的 Ag、B、Sn、Mo[J]. 化工矿产地质, 2007, 29(2): 115-118.
- [14] 叶晨亮. 发射光谱法快速测定银锡铜铅锌铝铍[J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 238-240.
- [15] 龚伟. 原子吸收法测定化探样品中的银, 镉, 锂, 钴和镍[J]. 岩矿测试, 1989, 8(4): 317-319.
- [16] 田彦肖,李红霞. 用火焰原子吸收法测定化探样品中的微量银: 以碘化钾-甲基异丁基酮萃取[J]. 黄金地质, 1999, 5(2): 78-80.
- [17] 肖凡,徐崇颖,邢刚,付爱瑞. 碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取-火焰原子吸收分光光度法连续测定地球化学样品中痕量银镉铊[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 67-70.
- [18] 陈金武,曾法刚,沈慧君. 甲基异丁基酮负载泡塑富集-原子吸收测定岩矿中痕量金银铊镉[J]. 岩矿测试, 1993, 12(2): 85-88.
- [19] 周丽萍,李中玺. 水提取-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中微量银、镉、铋[J]. 分析试验室, 2005, 24(9): 20-25.
- [20] 刘颖,刘海臣,李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25(6): 552-558.
- [21] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术在地学研究中的应用[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 367-378.
- [22] 刘晔,柳小明,胡兆初,第五春荣,袁洪林,高山. ICP-MS测定地质样品中 37 个元素的准确度和长期稳定性分析[J]. 岩石学报, 2007, 23(5): 1203-1210.
- [23] 胡圣虹,陈爱芳,林守麟,袁洪林,高山. 地质样品中 40 个微量、痕量、超痕量元素的 ICP-MS 分析研究[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2000, 25(2): 186-190.
- [24] DZ/T 0130—2006, 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

2011 年第 31 届中国质谱学会年会(第一轮通知)

2011 年第 31 届中国质谱学会年会, 将于 2011 年 7 月底至 8 月初在陕西西安召开, 会期 3 天。本届年会的主题是: 前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展。本次年会将特邀国家有关部委领导作国家科技前沿技术报告; 邀请知名质谱专家, 做高水平的学术报告; 并组织多领域的质谱同行进行学术讨论, 分专业组作专题报告, 交流近年来质谱及其相关领域的最新研究成果及应用经验; 此外, 国际主要质谱公司还将介绍最新质谱技术及其应用进展。本次年会将增加评选优秀青年论文(含墙报展示论文)奖(各专业 3~5 篇, 年龄 ≤ 35 岁), 颁发奖金和会议证书。

本次年会的主要目的是促进和加强国内质谱工作者的学术交流与合作机会, 提供了解质谱前沿技术和最新进展的平台, 为我国质谱学科的发展起到积极的促进作用。

1 论文征文

论文征文内容为以下领域的前沿质谱新方法、新技术及最新应用进展。

- (1) 无机质谱学。
- (2) 有机质谱学。
- (3) 同位素质谱学。
- (4) 生物医学质谱学。
- (5) 质谱仪器制造和教育。

凡未在刊物上公开发表或未在学术会议上宣读过的、与上述议题相关的研究成果均可投稿, 并注明“2011 年第 31 届中国质谱学会年会”论文, 篇幅要求控制在 A4 纸 2 页以内。会议论文将刊登于《质谱学报》增刊, 每页需交版面费 150 元/页。请将会议论文寄至会议学术组。

2 学术秘书组联系方式

通讯地址: 北京 275 信箱 65 分箱
《质谱学报》编辑部(邮编 102413)
联系人: 刘咸德 刘虎生 沈莹
电话: 010-69357734 传真: 010-69357285
电子邮箱: jcmss401@163.com(沈莹)
xiande.liu@gmail.com(刘咸德)
lus-4023@163.com(刘虎生)

3 会务组联系方式

通讯地址: 陕西西安 69 信箱 14 分箱
联系人: 徐江(13572021723)
李雪松(13991306786)
电话: 029-84767750 传真: 029-84766333
电子邮箱: ms2011conf@gmail.com
ms_conf_2011@126.com