

ICP-AES分析技术在岩石样品快速分析中的应用

王松君^{1,2}, 王璞珺², 常平³, 甘树才⁴, 侯悦⁵

(1 苏州科技学院 化学与生物工程学院, 江苏省 苏州 215011; 2 吉林大学 地球科学学院, 长春 130061

3 吉林大学 地球勘探科学与技术学院, 长春 130061; 4 吉林大学 化学学院, 长春 130061;

5 浙江大学 材料化工学院, 杭州 310027)

摘要: 应用偏硼酸锂熔融技术建立岩石样品电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)的快速分析流程, 并针对含锂硼酸盐熔融物较难溶解的特点, 通过熔剂与样品混匀方式实验、熔融体形成龟裂条件实验和浸取液条件实验, 研究三者与熔融物浸取时间的关系, 从而选择一个适合ICP-AES分析技术的最佳熔融和浸取条件。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 偏硼酸锂熔融; 岩石快速分析

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5489(2007)06-1027-05

Application of Rock Quick Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Technology

WANG Song-jun², WANG Pu-jun², CHANG Ping³, GAN Shu-cai⁴, HOU Yue⁵

(1 College of Chemistry and Bioengineering Suzhou University of Science and Technology Suzhou 215011

Jiangsu Province China; 2 College of Earth Science Jilin University Changchun 130061, China;

3 College of Geoporation Science and Technology Jilin University Changchun 130061, China;

4 College of Chemistry Jilin University Changchun 130061, China;

5 College of Material and Chemical Engineering Zhejiang University Hangzhou 310027, China)

Abstract: Lithium meta borate melting technology was used to make the quick analysis flow sheets of rock samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). Three tests were carried out to investigate the relationships between the dipping time of the fusant and one of the three following conditions in the experiments: mixing method of the fluxing agent and the sample, the chap condition of melting and the dipping condition. The data of constant element and microcontent element tested in the same solution are accurate, reliable under suitable melting and dipping experiment conditions.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; lithium meta borate melt; rock quick analysis

岩石样品快速全分析包含岩石样品的前处理方法、分析手段和检测、数据处理方式三部分, 其中岩石样品的前处理方法: 含锂硼酸盐分解硅酸盐岩石样品, 是近代岩石分析的重要成果之一。偏硼酸锂熔融应用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析硅酸盐岩石的技术, 已引起人们广泛关

收稿日期: 2007-02-10

作者简介: 王松君(1956~), 女, 汉族, 博士研究生, 高级实验师, 从事等离子体光谱仪器分析的研究, E-mail: wangsongjun@sjtu.com

基金项目: 教育部博士点基金(批准号: 20030183042)。

注^[1~3].

ICP-AES方法测定范围广,可同时测定微量和常量成分,目前已成为实现矿物分析中多元素同时测定的主要手段^[6~9].但含锂硼酸盐熔剂由于熔融物容易粘附在坩埚壁上很难脱坩,因此至今未作为常规方法推广^[10~11].本文选用分解能力强、时间短的LiBQ为熔剂,采用热淬火技术,使熔块急剧收缩产生龟裂,从而快速脱坩,用HNO₃浸取熔融物,应用ICP-AES技术分析试液,可供硅酸盐全分析中10个主要组分以及多种微量元素的测定,并辅助化学手段完成岩石全分析^[3,4].经批量勘察样品的实际测试,结果符合地质矿产勘查规范要求.

1 实验

仪器及工作条件见文献[12].

1.1 主要试剂

硝酸为优级纯,偏硼酸锂为分析纯,各元素标准储备液均采用国家标准物质GBW(E)光谱标准溶液,浓度为1 g/L.根据需要分取配制.

1.2 标准溶液的配制

元素的低标为试剂空白溶液,含有与样品溶液质量分数相同的偏硼酸锂及硝酸,元素高标溶液分4组,S采用岩石标准物质(GBW07103)的溶液作为高标,其他元素采用人工合成岩石基体与偏硼酸锂熔融后制备的溶液,加入各元素标准溶液作为高标,见表1.

Table 1 Standard solution concentrations (mg/L)

SID1	Con (%)	SID2	Con (%)	SID3	Con (%)	SID4	Con (%)	SID5	Con (%)
Containing 25 elements	0.00	P ₂ O ₅	0.50	CaO	5.00	Al ₂ O ₃	10.00	SiO ₂	72.83
		Ba	10.00	MgO	5.00	Fe ₂ O ₃	10.00		
		Cr	10.00	MnO	0.30	TiO ₂	1.00		
		La	10.00	Co	10.00	Be	10.00		
		Nb	10.00	Cu	10.00	Mo	5.00		
		Th	10.00	Pb	10.00	Ni	10.00		
		V	10.00	Zn	10.00	Sr	10.00		
		Y	10.00	In	10.00	Zr	10.00		

1.3 实验步骤

准确称取0.10 g样品(200目)于铂坩埚中,称取0.7 g偏硼酸锂熔剂,搅拌均匀后,在样品上面铺一薄层偏硼酸锂熔剂,放入马弗炉中.炉门留缝,升温至950℃,保持15 min.取出铂坩埚,立即将热的铂坩埚底部接触冰水混合液,使熔融体形成龟裂,再将铂坩埚放入100 mL烧杯中,加入70 mL质量分数为5%的热硝酸溶液.在恒温磁搅拌下脱坩10~20 min(脱坩时间视样品中S含量不同而定),将溶液移入100 mL容量瓶中,加入10 mL($\rho(\text{Pd})=100 \text{ mg/L}$)钯溶液,保持溶液体系中内标元素Pd浓度一定($\rho(\text{Pd})=10 \text{ mg/L}$)^[13],再用质量分数为5%的硝酸溶液稀释至刻度,摇匀.测试条件参见文献[12].

2 结果与讨论

2.1 熔融条件实验

LiBQ熔剂的熔点较高^[4,5],熔融温度约为900~1000℃,熔融时间很少超过20 min.适宜的熔剂/试样比(质量比)一般为5:2~7:1.由于温度低试样熔融不完全,温度高碱金属易挥发,因此综合上述因素,实验选用熔融温度为950℃,熔融时间为15 min.熔剂/样品比例为7:1,铂坩埚为熔样器皿.

2.2 熔剂与样品混匀方式及熔融物浸取时间的关系

实验3种混匀方式熔融后在相同条件下对熔块浸取的影响:

(1) 试样与熔剂充分混匀,浸取30~40 min.但是当SiO₂大于70%的熔融体较难浸取完全;

(2) 试样与熔剂混匀后, 在混合物上铺一薄层偏硼酸锂熔剂, 浸取约 30 min, 高硅试样熔融体难以浸取完全;

(3) 在坩埚底层先铺一薄层熔剂, 放入混合物, 在混合物上面再铺一薄层偏硼酸锂熔剂, 使试样完全包裹在熔融体内, 浸取约 20 min, 高硅试样约 30 min可浸取完全.

根据熔剂与试样混匀方式与浸取时间的关系, 确定本实验采用方法(3)混匀样品进行熔融.

2.3 熔融体形成龟裂条件与熔融物浸取时间的关系

由于熔融物脱坩较难, 因此本实验利用热淬火技术使铂坩埚中熔融物物体结构形成机械断裂, 有助于浸取. 本文对熔融体脱坩前形成龟裂程度与浸取时间进行了比较, 在浸取液为 70 mL, 质量分数为 5% 的 HNO₃ 溶液中, 70 °C恒温磁搅拌提取熔融物. 结果表明, 将热的铂坩埚置于空气中, 熔融体的裂纹细小, 需用浸取液浸取 40 min以上; 置于去离子水中, 裂纹稍多, 浸取时间小于 30 min; 置于冰水混合物中, 裂纹多并且深, 浸取时间小于 20 min可见, 冰水混合状态下熔融体浸取速度最快.

2.4 浸取液酸度、体积和温度与熔融物浸取时间的关系

严格控制浸取液酸度并保证一定的体积是防止在提取过程中硅酸聚合的有效方法. 含锂硼酸盐熔融后, 熔块较难溶解, 是这类熔剂的溶解度较小所致, 用热的酸溶液提取可加速熔块的溶解^[9, 10]. 选用硝酸提取液可以在同一体系中检测 K₂O和 Na₂O组分.

分别控制相同的温度、体积和 HNO₃ 的质量分数, 它们对熔融物浸取时间的影响如图 1~3所示.

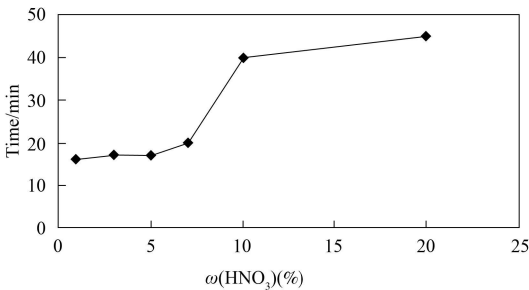


Fig 1 Relation of extract acidity and extraction time

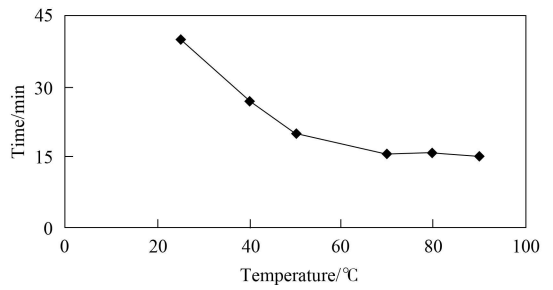


Fig 2 Relation of extract temperature and extraction time

实验中当浸取液 HNO₃ 的质量分数为 1%, 3%, 10%, 20%, 温度在 25 °C, 体积为 25 mL和 50 mL时, 均伴有不同程度的 SiO₂析出. 根据图 1~3中提取液中 HNO₃ 的质量分数、体积和温度三者与浸取时间关系可知:

(1) 浸取液 HNO₃ 的质量分数小, 浸取时间短, 但硅酸聚合速度增加;

(2) 浸取液温度高, 浸取速度快, 当浸取液温度 ≥ 70 °C时, 浸取速度趋于稳定;

(3) 浸取液体积大, 浸取时间短且没有硅酸聚合现象, 考虑到定容体积是 100 mL, 溶液体系中需要加入 10 mL内标元素 Pd溶液, 还需要一定体积溶液冲洗容器, 选择 70 mL浸取液较合适.

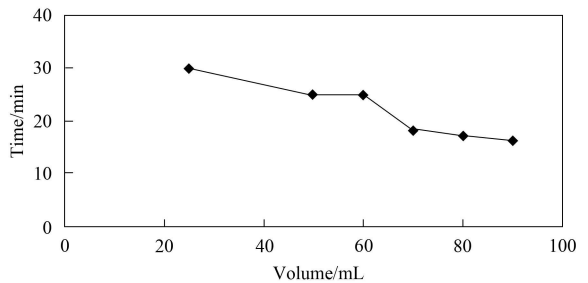


Fig 3 Relation of extract volume and extraction time

因此, 本实验选择浸取条件为: 70 mL质量分数为 5% 的 HNO₃ 在 70 °C恒温磁搅拌下提取熔融物.

2.5 方法检出限和精密度

测控操作软件进入检出限测量程序, 设置 10次循环测量, 对标准样品 SIDI进行检测, 根据内置方法检出限计算公式: $CL=3\sigma$ 计算, 测得该方法检出限列于表 2. 对于矿产勘察样品中的微量元素, 由于偏硼酸锂制备溶液时, 稀释系数较大(1 000倍), 有些微量元素的检出限仍达不到矿产勘察的要求, 因此未做数据统计.

取标准物质 GBW07309按 1.3实验步骤平行实验 10次, 测得相对标准偏差在 0.6%~7.8%, 各元素检出限和精密度列于表 2.

Table 2 Data of detection limit and precision*

EJ	LD	Commend	Average	SD	RSD(%)	EJ	LD	Commend	Average	SD	RSD(%)
Si	50	298 448	297 896	4 170	1.4	Cr	10	86	97	2.1	2.2
Al	50	56 021	56 286	844.3	1.5	Cu	3	32.3	33.1	0.49	1.5
Fe	30	33 950	33 670	505.1	1.5	La	10	40	41	0.66	1.6
Ca	10	37 914	37 843	567.6	1.5	Nb	10	17.5	17.1	0.82	4.8
Mg	10	14 280	13 920	153.1	1.1	Ni	3	31.8	34.7	1.5	4.3
P	30	670	660	9.9	1.5	Pb	30	23.3	25.9	—	<DL
Mn	1	620	639	5.1	0.8	Sr	1	165	171	1.2	0.7
Ti	50	5 500	5 400	70.2	1.3	V	3	95	94.1	0.85	0.9
Ba	5	430	441	3.1	0.7	Y	5	26.5	25.2	0.60	2.4
Be	1	1.8	2.1	0.12	7.8	Zn	5	78	66.5	1.8	2.7
Co	5	14.3	14.2	0.08	0.6	Zr	10	370	389	15.2	3.9

* n=10 ω(B); μg/g

2.6 方法准确度

取下列5种标准物质按1.3实验步骤各平行实验8次,测量值取平均值列于表3.硅酸盐全分析总和与推荐值相符,在99.38%~100.12%,用化学法测定FeO等其余该仪器不能检测的项目完成岩石全分析.标准物质GBW07107中微量元素的测量误差在1.11%~7.37%,均符合矿产勘察样品检测要求,检测结果列于表4.

Table 3 Test results of the rocks total analysis (ω(B); 10⁻²)

Numbers	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO*	K ₂ O**	Na ₂ O***	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	TO ₂	LOI†	TOL(%)
GSN***	65.8	14.67	1.92	1.65	4.63	3.77	2.59	2.3	0.28	0.056	0.68	1.48	99.83
Determined	65.1	14.63	1.96	1.62	4.61	3.78	2.64	2.5	0.28	0.056	0.69	1.57	99.44
AN-G***	46.3	29.8	0.87	2.24	0.13	1.63	15.9	1.8	0.01	0.04	0.22	0.85	99.79
Determined	46.9	28.9	0.87	2.23	0.15	1.65	16.4	1.7	0.01	0.04	0.23	1.04	100.12
GBW07104	60.61	16.15	2.21	2.43	1.89	3.87	5.2	1.71	0.18	0.077	0.513	4.44	99.28
Determined	60.74	16.08	2.18	2.41	1.92	3.89	5.4	1.72	0.19	0.075	0.54	4.45	99.59
GBW07106	90.34	3.52	2.49	0.62	0.65	0.07	0.3	0.082	0.17	0.02	0.27	1.1	99.63
Determined	90.01	3.58	2.58	0.60	0.65	0.07	0.31	0.08	0.18	0.02	0.28	1.4	99.75
GBW07107	59.28	18.82	6.07	1.38	4.18	0.35	0.59	2.02	0.12	0.023	0.66	5.95	99.45
Determined	59.41	18.66	6.02	1.40	4.19	0.33	0.55	1.92	0.12	0.022	0.65	6.11	99.38

* Chemistry means test ** atoms absorption spectrometers test *** France standard

Table 4 Test data of microelements (ω(B); μg/g)

Numbers	Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Nb	Ni	Pb	Sr	V	Y	Zn	Zr
GBW07104	1 020	1.1	13	32.4	55.6	22	6.8	17.2	11.7	780	96	9.7	72	99
Determined	1 011	1.4	13.5	35.2	56.8	23.5	7.1	17.9	20.1	771	95	10.4	73.6	105
GBW07106	144	0.95	6.4	19.7	19.2	—	5.6	17	7.8	57	34	22	20.7	216
Determined	148	1.12	6.6	22.3	19.8	—	5.9	17.8	14.4	58	34	21.7	23.1	193
GBW07107	450	3.00	20.7	96	42.7	—	15	37	8.5	90	86	26	54	95
Determined	455	3.18	20.4	99.9	41.1	—	14.6	39.6	16.1	91	84	25.4	57.2	102
RE(%)	1.11	6.00	1.45	4.06	3.75	6.82	2.67	7.03	<DL	1.11	2.3	2.31	5.93	7.37

综上所述, SiO₂是硅酸盐全分析中最重要的组分,为保证其测量的可靠性,本文实验采用岩石标准物质(GBW07103)的溶液作为高标,与岩石样品基体一致,其他元素采用人工合成岩石基体用偏硼酸锂熔融,加入各元素标准溶液作为高标,减少了基体干扰.与酸溶方法相比,能在同一体系分析硅、钠、钾和多种微量元素,并解决了酸溶方法锆的分析结果偏低问题.应用本法测定国家岩石一级标样,其结果与推荐值相符,精密度和准确度能满足矿产普查样品的定量分析要求.

参 考 文 献

- [1] LIANG Zao. Determining Mostly and Trace Elements by Plasma Emission Spectroscopy [J]. Geologic Laboratory 1985 1(1): 15-21 (梁 造. 等离子体发射光谱法同时测定地球化学样品中的主要和痕量元素 [J]. 地质实验室, 1985 1(1): 15-21)
- [2] Buman JQ, Ponter C, Boström K. Metaborate Digestion Procedure for Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry [J]. Anal Chem 1978 50: 679-680
- [3] LNG Jin-zhong. Apply of Contain Lithium Boric Acid Salt Flux Very Near Age Silicate Speediness Analysis [J]. Geologic Geochemistry 1981 (6): 45-51. (凌进中. 含锂硼酸盐熔剂及其在近时代硅酸盐快速分析中的应用 [J]. 地质地球化学, 1981 (6): 45-51)
- [4] LNG Jin-zhong. The Dissolved Means of Silicate Rock [J]. Rock and Mineral Analysis 1988 4(7): 317-322 (凌进中. 硅酸盐岩石的分解方法 [J]. 岩矿测试, 1988 4(7): 317-322)
- [5] TONG Yun-fu, ZENG De-sen. The Furthest Condition of Melt Silicate for the Lithium Borate [J]. Geology Laboratory 1991 6(7): 348-349. (董运福, 曾德森. 含锂硼酸盐熔融硅酸盐岩石最佳条件 [J]. 地质实验室, 1991 6(7): 348-349)
- [6] TANG Shu-fang, FU Bin, LI Hua-chang. Development of Mineral Analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory 2004 23(3): 82-92 (汤淑芳, 符 斌, 李华昌. 矿物分析技术及进展 [J]. 分析实验室, 2004 23(3): 82-92)
- [7] Fassel V A. Current and Potential Applications of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in the Exploration, Mining and Processing of Materials [J]. Pure Appl Chem 1977 49: 1533-1545
- [8] Broekaert JA C. The Application of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry to Industrial Analytical Problems [J]. Trends Anal Chem 1982 (1): 249-253
- [9] Hannaker P, HOU Qing-lie. Dissolution of Geological Material with Ortho-phosphoric Acid for Major Element Determination by Flame Atomic Absorption Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Talanta 1984 31: 1153-1157
- [10] LU Hui-wen, WANG Ying-jie. Determining Si, Zr and Others in Rocks by Using ICP-AES Method [J]. Jilin Geology 2005 24(2): 118-122 (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)
- [11] ZHANG Hui-jun. Application of Lithium Metaborate Melting Technology in Rock Whole Analysis [J]. Science & Technology Information 2006 (7): 150-151. (张惠君. 岩石全分析中偏硼酸锂熔矿的应用 [J]. 科技资讯, 2006 (7): 150-151)
- [12] WANG Song-jun, CHANG Ping, WANG Pu-jun, et al. Multi-element Determination in Chalcopyrite by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis 2004 23(3): 228-230 (王松君, 常 平, 王璞珺, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法直接测定黄铜矿中多元素 [J]. 岩矿测试, 2004 23(3): 228-230)
- [13] WANG Song-jun, CHANG Ping, WANG Pu-jun, et al. The Method of Determination Nine Kinds Elements in Sphalerite by ICP-AES [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2006 44(6): 993-996 (王松君, 常 平, 王璞珺, 等. ICP-AES测定闪锌矿中 9种元素的方法 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2006 44(6): 993-996)

(责任编辑: 单 凝)