

文章编号: 0254-5357(2009)04-0367-03

电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定碳酸盐中常量和微量元素

陈和平, 沙艳梅, 赵学沛, 王明军, 郭露萍, 樊中玲

(河南省南阳地质测试研究中心, 河南 南阳 473000)

摘要: 采用偏硼酸锂熔矿分解试样, 稀盐酸提取, 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定碳酸盐中二氧化硅、氧化钙、氧化镁、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、氧化锰、二氧化钛、五氧化二磷、三氧化硫等多种常量和微量组分。各元素选择光谱干扰少、准确度高的多向观测方式(轴向、径向衰减), 改善方法的检出限和精密度。方法回收率为 94.7% ~ 104.6%, 相对标准偏差(RSD, $n=10$) 低于 3.0%。方法经国家一级标准物质验证, 测定值与标准值基本相符。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 偏硼酸锂熔矿; 观测方式; 常量和微量(主、次量)组分; 碳酸盐

中图分类号: O657.31; O613.71 文献标识码: B

Simultaneous Determination of Major and Minor Elements in Carbonates by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Multi-direction Viewing Mode

CHEN He-ping, SHA Yan-mei, ZHAO Xue-pei, WANG Ming-jun, GUO Lu-ping, FAN Zhong-ling

(Nanyang Geology Testing & Research Center of Henan Province, Nanyang 473000, China)

Abstract: A method for the determination of major and minor elements, including SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , MnO , TiO_2 , P_2O_5 and SO_3 , in carbonate samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) with multi-direction viewing mode was reported. The samples were fused with lithium metaborate and the sample beads were then leached with dilute HCl solution. The detection limits and the analytical precision for the target elements were remarkably improved by carefully choosing the measurement spectral lines and using multi-direction viewing mode for observation. The recoveries for the elements ranged from 94.7% to 104.6% with the precision of less than 3.0% RSD ($n=10$). The method has been applied to the determination of these elements in National Standard Reference Materials and the results are in agreement with the certified values.

Key words: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; lithium metaborate fusion; viewing mode; major and minor elements; carbonate

碳酸盐中多元素的测定大多采用国标 GBW/T 3286—1998^[1]的分析方法, 此方法操作复杂, 分析手续冗长, 且熔矿时引入大量的金属离子, 对测定造成干扰, 影响分析结果。近年来用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)同时测定碳酸盐中多种组分也有不少报道, 样品前处理采用微波消解溶样法^[2-3]和偏硼酸锂熔样法^[4-5], 都取得比较满意的效果。

偏硼酸锂具有强氧化性, 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。本文结合文献[6-10]的报道, 建立了用轴向、径向衰减观测方式相结合, 采用偏硼酸锂熔样, ICP-AES法同时测定碳酸盐中 11 种组分, 方法简单、快捷, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。电荷耦合器件(Charge Coupled Device, CCD)检测器, 波长范围 110 ~ 700 nm。工作条件为: 功率 1300 W, 等离子体气流量 15 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 雾化器气体流量 0.8 L/min, 观测距离 15 mm, 泵流量 1 mL/min, 溶液提升量 1.5 mL/min, 读数延迟时间 30 s, 自动积分时间 1 ~ 2 s, 重复次数 3 次。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准储备溶液: SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、

收稿日期: 2008-09-11; 修订日期: 2008-11-26

作者简介: 陈和平(1955-), 男, 河南信阳人, 工程师, 主要从事化学分析研究工作。E-mail: nyhcp@163.com。

Na₂O、MnO、TiO₂、P₂O₅、SO₃浓度均为1 g/L。

标准溶液系列:根据需要配制成0.6 mol/L HCl介质的混合标准溶液(见表1)。

HCl、偏硼酸锂均为分析纯;实验用水为去离子水。

表1 标准溶液系列

Table 1 Standard solution series

标准溶液系列	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$										
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
系列1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
系列2	1	300	50	0.2	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
系列3	10	400	100	1	5	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
系列4	20	550	200	5	10	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

1.3 试样制备

样品粉碎至粒径 <97 μm,置于105℃烘箱中烘3 h,取出后移入干燥器中,冷却至室温。

称取0.1 g(精确至0.0001 g)碳酸盐样品于铂金坩埚中,加入0.5 g 偏硼酸锂,混匀,将铂金坩埚置于高温炉中,900~1000℃熔融15 min,取出坩埚,冷却后,加入10 mL 2.4 mol/L HCl 低温加热溶解,取下冷却,移入100 mL 容量瓶中,再补加15 mL 2.4 mol/L HCl,用水稀释至刻度,摇匀。同时做空白溶液,待测。

将试样和标准溶液进行ICP-AES测定。由计算机将测定结果打印输出。

2 结果与讨论

2.1 试样的溶解

碳酸盐样品中含有SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、MnO、TiO₂、P₂O₅、SO₃等多种组分,本文试验了样品与偏硼酸锂按不同质量比例(1:1、1:3、1:5、1:7、1:9)对样品进行熔融。结果表明,样品与5倍量偏硼酸锂混合即能使样品分解完全。本实验采用加0.5 g 偏硼酸锂对样品进行分解。

2.2 分析线和观测方式的选择

本方法中每种待测元素都有多条灵敏线。参考仪器中所提供的各待测元素分析线的信噪比及受干扰情况分别选择多条分析线,通过试验最终确定了信噪比大、不受干扰的各待测元素分析线(见表2)。

Optima 2100DV ICP-AES 仪器为水平炬管设置,它具有轴向、径向、轴向衰减、径向衰减4种同时测定的功能。轴向观测是沿等离子体中心通道观测,增加了观测的光程,从而使发射强度增强,灵敏度和检出限与其他观测方式相比有所改善。而常量元素利用径向衰减可满足宽的线性范围和减少光谱干扰。对碳酸盐中待测元素的光谱图进行分析,通过试验最终确定了光谱干扰少、准确度高的各待测元素观测方式(见表2)。

表2 分析波长及观测方式

Table 2 Analytical wavelength and viewing mode of elements by ICP-AES

常量元素	分析波长 λ/nm	观测方式	微量元素	分析波长 λ/nm	观测方式
Al	396.153	径向衰减	P	214.914	径向衰减
Fe	239.562	径向衰减	Ti	334.940	径向衰减
Ca	317.933	径向衰减	Mn	260.568	轴向
Mg	279.077	径向衰减	Si	251.611	轴向
K	766.490	径向衰减	S	180.669	轴向
Na	589.592	径向衰减			

2.3 溶液介质和浓度的选择

在选定上述观测方式和谱线的情况下,选用0.6 mol/L HCl、0.78 mol/L HNO₃、0.23 mol/L HClO₄、0.36 mol/L H₂SO₄分别测定各待元素标准系列中第2个点的信噪比值,结果表明,HClO₄和H₂SO₄盐类过大,不易挥发,很容易污染炬管;HCl和HNO₃结果没有差异,本实验选取HCl介质。

HCl浓度为0、0.3、0.6、0.9、1.2 mol/L时,分别测定各待测元素标准系列中第2个点的信噪比值,图1结果(选择Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO为代表)表明,随着HCl浓度的升高,各元素谱线的信噪比值呈下降趋势。为了防止试样水解,必须保证一定的酸度,本实验选用0.6 mol/L HCl介质。

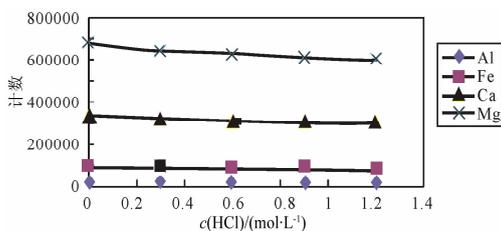


图1 盐酸浓度对各组分信噪比的影响

Fig.3 Effect of HCl concentration on signal-noise ratio of components

2.4 共存元素的干扰与校正

试验了样品中主量元素Ca对待测元素的光谱干扰,结果表明,Ca对待测元素的测量有轻微的抑制作用。本文采用标准溶液匹配法对P、S光谱干扰进行校正;其他元素Si、Al、Fe、Mg、Ti、K、Na、Mn干扰较轻,采用直接测定的方法。

2.5 检出限

取21次平行测定空白溶液的结果,按其标准偏差的3倍计算各元素的检出限(L_D),结果见表3。

表3 元素检出限

Table 3 Detection limits of the elements

元素	L _D /(μg·g ⁻¹)	元素	L _D /(μg·g ⁻¹)
Si	0.0100	Na	0.0020
Al	0.0230	P	0.0070
Fe	0.0120	Mn	0.0021
Ca	0.0110	Ti	0.0035
Mg	0.0039	S	0.0190
K	0.0140		

2.6 回收率

按实验方法对国家一级标准物质 GBW 03105a(石灰岩)进行处理和测定,计算加标后的回收率。表 4 结果表明,方法的回收率(R)为 94.7%~104.6%。

表 4 方法回收率

Table 4 Recovery test of the method

组分	$w_B/\%$			回收率 $R/\%$	组分	$w_B/\%$			回收率 $R/\%$
	本底值	加入量	测定值			本底值	加入量	测定值	
SiO ₂	1.09	1.00	2.10	101.0	TiO ₂	0.010	1.00	1.008	99.8
Al ₂ O ₃	0.24	1.00	1.23	99.0	Na ₂ O	0.017	1.00	1.005	98.8
Fe ₂ O ₃	0.11	1.00	1.11	100.0	P ₂ O ₅	0.0081	1.00	1.025	101.7
CaO	54.03	5.00	58.80	95.4	MnO	0.0067	1.00	1.03	102.3
MgO	0.81	1.00	1.84	103.0	SO ₃	0.018	1.00	0.965	94.7
K ₂ O	0.084	1.00	1.13	104.6					

2.7 准确度和精密度

用本法对 GBW 07216a(白云石)、GBW 03105a(石灰岩)进行分析,由表 5 结果可见,本法测定值(10 次测定的平均值)与标准值基本吻合。11 个组分的测定精密度(RSD, $n=10$)低于 3.0%。

表 5 方法准确度和精密度^①Table 5 Accuracy and precision tests of the method $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$

组分	GBW 07216a		GBW 03105a		RSD/%
	标准值	测定值	标准值	测定值	
SiO ₂	0.049±0.002	0.052	1.09±0.11	1.09	1.53
Al ₂ O ₃	0.024±0.002	0.027	0.24±0.02	0.24	0.53
Fe ₂ O ₃	0.495±0.007	0.50	0.11±0.02	0.11	0.53
CaO	35.02±0.11	35.12	54.03±0.09	54.14	1.09
MgO	17.88±0.06	17.58	0.81±0.06	0.87	1.63
Na ₂ O	0.013±0.001	0.010	0.017±0.007	0.012	1.13
K ₂ O	(0.001)	0.0011	0.084±0.003	0.078	1.19
MnO	0.020±0.001	0.021	0.0067±0.0013	0.0071	0.89
TiO ₂			0.010±0.002	0.0099	1.13
P ₂ O ₅	0.0012±0.0001*	0.0015	0.0081±0.0005	0.0077	2.08
SO ₃	0.0093±0.003*	0.0095	0.018±0.006	0.014	0.56

① GBW 03105a 准确度试验的测定值同精密度试验的测定结果。带 * 号的数据为单质 P 和 S 的含量;括号内数据为推荐值。

3 结语

利用电感耦合等离子体发射光谱法可将测定碳酸盐中多种元素合并为一次实验过程,既大大减少了劳动强度,又节约了成本,很适合大批样品的分析测试。方法准确、可靠,大大提高了工作效率。

4 参考文献

- [1] 刘保平, 高建平, 陈自斌, 孙伟, 仇金辉. 矿产品 原料及其试验方法标准汇编[G]. 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2003: 355-404.
- [2] 周川, 曾泽, 胡晓静, 赵群柱, 欧阳昌峻. 微波溶解-原子吸收法测定白云岩中的铁[J]. 光谱实验室, 2000, 17(6): 668-670.
- [3] 杜米芳, 任红灿, 岑治宝, 王树喜. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定白云石中铁铝钙镁钾硫[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 276-278.
- [4] 谢华林. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰石中多种元素[J]. 冶金分析, 2005, 25(6): 67-69.
- [5] Walsh J N. The simultaneous determination of the major, minor and trace constituents of silicate rocks using inductively coupled plasma spectrometry [J]. *Spectra Chimica*, 1980 (35B): 107-111.
- [6] 沙艳梅, 赵学沛, 张歌, 张丹阳, 焦万里. 多向观测电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤和水系沉积物中常量和微量元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 291-294.
- [7] 张展霞, 唐宝英, 谢志永, 杨秀环, 李芳. 用 ICP-AES 双向观测同时测定土壤、沉积物和植物中常、微量元素 [J]. 分析测试学报, 2000, 19(3): 19-22.
- [8] 谭雪英. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定碳酸盐中 19 个元素[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 275-279.
- [9] 陈新坤. 电感耦合等离子体原子发射光谱法原理和应用 [M]. 天津: 南开大学出版社, 1987: 19.
- [10] 田晓娅, 陈超子. ICP-AES 法多元素同时测定土壤、岩石和水系沉积物中基体元素干扰和校正方法的研究[J]. 光谱实验室, 1995, 12(3): 21-27.