

# ICP固体粉末法光谱定量测定岩石 中微量锆、铌、钇、铟等十五项元素

陈学智 蒋文艳 檀向斌 张立行

辽宁省地质局中心实验室

本文在<sup>(1,2)</sup>基础上介绍一种固体粉末进样装置及测定方法,其特点是:设计了射流管进样器,利用射流的卷吸扩展作用使粉末样品经气动雾化而被卷吸直接引入等离子炬,通过将样品粒度加细的途径解决了粉末粒子在炬中充分蒸发的问题,提高了难蒸发元素的准确度。

分析时,样品与缓冲剂按比例混匀,取混合样一次摄谱(所需纯样品量为3.33毫克),可同时测定锆、铌、铟、钇、钽、铍、铬、镍、钒、硼、钴、钛、铜、铅、铍十五项元素,检出限除钽、铍、钛、硼略高,其它元素均为ppm级。

## 实验部分

### 一、仪器装置及准备工作

1. 仪器装置 全套装置包括射流管离子灯,振荡送样系统,气流系统(包括载样、辅助、清洗等气路),等离子发生器及光谱仪。示意图见图1。

射流管离子灯是本装置的核心部件,由射流管进样器5与等离子灯3用软胶管紧密连接组成。工作时,载样气由射流管下部毛细管进入,当从毛细管喷出时形成射流。射流对周围气体产生卷吸作用,同时,带入粉末试样,一起进入中心管内继续前进并随着射流的扩展不断地与粉末试样掺混,形成均匀雾化而喷入炬焰的中心通道。这种高速射流的送样方式能提高元素的检出能力。

射流管的优劣是进样好坏的关键,并直接影响到检测能力,良好的射流管要求各构成管同心度好,毛细管和中心管的内径合适,制成后要进行粉末射流检查。

振荡送样装置由V型槽及振源组成,见图1。  
6.

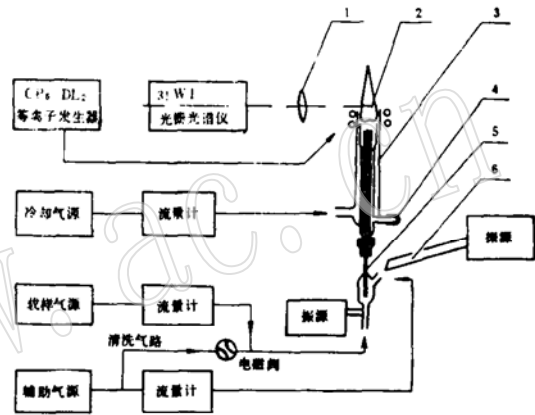
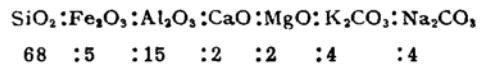


图1 全套装置示意图

1—透镜; 2—等离子炬; 3—等离子炬; 4—封堵胶皮头; 5—射流管进样器; 6—V型振荡送样槽

### 2. 基物和缓冲剂的配制

标准配制:用纯净天然石英砂,粉碎至200目,经高纯盐酸、硝酸处理,除去微量杂质烘干,检查待用。配制比例如下:



将基物混合后于900℃高温灼烧2小时,在瓷钵中粉碎至200目,称取光谱纯ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BeO、BaSO<sub>4</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、PbO配制成一套标准系列,其最低含量级为:

元素	Co, Cu, Be	Nb, Y, La, V, Cr, B, Mn, Pb, Ni	Ba, Sr, Ti
含量(ppm)	0.1	1	10

### 缓冲剂配制比例

石墨粉100:人工基物10:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1:

GeO<sub>2</sub> 0.01:HfO<sub>2</sub> 0.02

石墨粉为 200 目, 预先用超纯盐酸、硝酸处理除去杂质。

## 二、工作条件及测定方法

1. ICP 发生器 灯丝电压 9V, 阳极电压 8KV, 阳极电流 0.75A, 栅极电流 80mA。

2. 射流管离子灯 载样气 0.4 升/分, 冷却气 15 升/分, 辅助气 0.7 升/分。

3. 振荡送样装置 V 型样槽长度 90mm, 样槽倾角  $\theta \approx 7^\circ$ 。振荡电压 90V/220V 可调, 要求稳定。

4. 光谱仪条件参数 31WI 型一米光栅, 光栅刻线 1200 条/mm, 中心波长 2700 Å, 单透镜照明  $f = 150$  毫米, 光阑孔径 40×28 毫米, 1:1 成像, 狭缝宽 10 微米。

5. 观测高度 等离子灯管口上部 2—7 毫米处。

6. 样品处理 称取待测样品 40 毫克 (此样品已用带玛瑙研钵的三头磨样机加水磨细至 90% 以上样品粒度小于 14 微米。缓冲剂 200 毫克, 在玛瑙钵中混匀作为混合样, 从中分取三份, 每份 20 毫克, 放在 105℃ 烘箱中烘 1 小时, 全样量曝光, 每份约 25 秒钟。标准样品的处理过程除不预先研磨外同样品处理。

7. 分析线对及测定范围见表 1。

8. 感光板及暗室处理 天津 I 型紫外板, 按天津板配方, 20℃ 显影 3 分钟, 定影至透明。

9. 蔡司 II 型测微光度计, P 标尺测定,  $\Delta P - \lg C$  绘出工作曲线。

## 实验结果与讨论

### 一、样品粒度影响试验

实验证明随着粒度减小, ICP 测定值逐渐接近对照值。当粒度细到一定程度 (实测表明 <14 微米占 90% 以上) 测定值趋于稳定。

样品粒度的大小将直接影响到样品的蒸发、激发, 从而影响到谱线强度和分析结果。影响蒸发行为除粒度外, 还有其它因素, 这些因素在样品通过等离子炬的瞬间起作用并且相互影响, 从而使问题更为复杂。以下略谈粒子半径与蒸发率及原子浓度间的关系。

我们知道蒸发速度与表面积成正例, 即随着粒子半径减小, 总表面积增大, 蒸发速度越快, 而原子浓度又取决于粒子的蒸发率。所以粒子半径是影响蒸发率、并影响到原子浓度的主要因素。也就是说, 正是由于样品粒子半径比标准的粒子半径大, 虽然两者含量相等, 取量一致, 但蒸发率不同, 导致样品所对应的炬中原子浓度低于标准, 其结果必然系统偏低。

实践证明, 当样品粒度 90% 以上小于 14 微米时, 即达到难蒸发元素充分蒸发的边界条件以下时, 系统误差便消除了。

粒度对不同矿石及矿物, 以及各元素的影响程度也是不同的, 具有各自的边界条件, 但以锆为最典型, 当锆的结果得到好转时, 其它元素也得到好转。除粒度外, 影响蒸发和激发的因素还有元素赋存形态及基体影响等, 它们随着粒度加细也随之减小或消除了。

样品磨细的方法采用带玛瑙研钵的三头磨样机, 0.5 克样品加水机磨 20 分钟 (90% 样品的粒度小于 14 微米), 转入坩埚烘干, 搅匀, 备用。

### 二、元素在等离子炬中的谱线强度分布

图 2 中表明各元素在离管口 2 毫米处的谱线强度值最大, 随高度增加而降低, 大多在 4—8 毫米的观测区间内, 有利于选择合适的观测高度进行多元素同时测定。

ICP 粉末法与 ICP 溶液法元素分布对照见图 3。 (其中 ICP 溶液法元素分布见文献<sup>[3]</sup>)

表 1

分析线及内标线波表 (Å)	本法检出限 (ppm)	测定范围 (ppm)
Ba 2335.3 Ge 2709.6	35	88—10000
Sr 3464.5 Hf 3176.9	6.0	15—2000
Zr 2722.6 Hf 2861.7		20—1000
Zr 3273.2 Hf 3176.9	<1	3—200
La 3245.1 "	4	8—500
Nb 3163.4 "	3	6—500
Y 3327.9 "	0.5	1—100
Be 2348.6 背景	0.45	0.9—100
Ti 2841.9 Ge 2709.6	52	90—5000
B 2496.8 "	7	10—1000
V 3118.4 "	2	3—500
Co 3453.5 Bi 2933.3	0.6	1.2—100
Ni 3050.8 "		20—500
Ni 3414.8 "	0.5	3—200
Cr 3014.9 "	3.5	6—1000
Pb 2833.1 Ge 2709.6	4.2	7.0—1000
Cu 3274.0 "	1.4	2.4—100

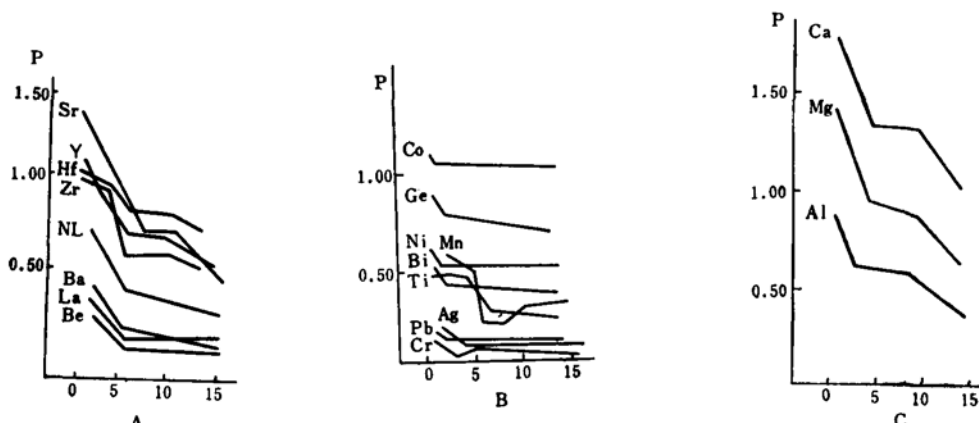


图 2 元素在等离子中的谱线强度分布  
(载样气流量0.4升/分, 辅助气流量0.7升/分)

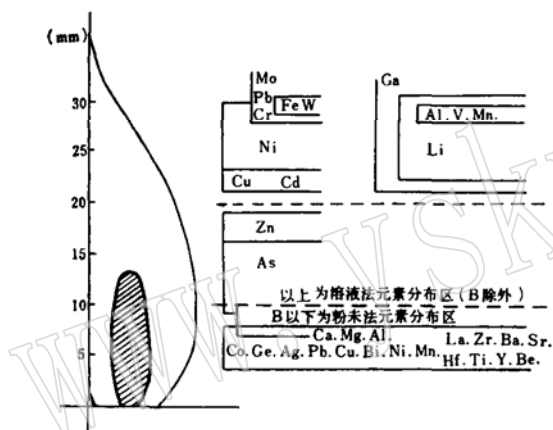


图 3 ICP 粉末法与 ICP 溶液法元素分布对照图

### 三、载样气及辅助气流量的选择

除观测高度外, 载气流量也是一个重要因素, 它决定粒子在炬中的停留时间及炬焰的稳定度。根据实验载气流量以0.3—0.5升/分为好, 确定为0.4升/分。粉末样品粒子在等离子炬中相应的停留时间可由公式计算为0.02秒。而ICP溶液法为0.002秒。

由于采用小的载气流量, 使粉末样品在等离子炬中停留时间大大增长, 有利于难蒸发元素的激发。

此外, 利用射流原理设计的射流管进样器, 随着吸入样品会伴随空气进入等离子炬, 导致炬焰发声或熄灭, 因此引入辅助氩气, 以补偿主射流所卷吸的气体。辅助气流量为0.7升/分。

### 四、送样条件试验

1. 送样稳定性 粉末样品要保证连续均匀的引入是很困难的, 我们采用振荡送样槽可基本达到要求。将粉末样品放置在V型槽内, 槽倾角4—8度为好。

通过50个样品的送样实验, 20毫克粉末样品送样时间平均27秒, 标准偏差为1.97, 相对偏差7.3%。

2. 缓冲剂 粉末样品进入离子炬, 其反应机理远较溶液法复杂, 要用缓冲剂调节, 并引入内标进行定量分析。关于缓冲剂的选择, ICP粉末法和孔穴法既有共同点又有不同点, 在ICP粉末法中主要有稀释, 疏松, 携带样品的作用, 从以下三方面考虑: (1)该物质是高熔点的, 不影响等离子炬能量降低; (2)无潮解性, 粘滞性小; (3)能起到分析样品与人工标准样组份之间的调剂作用, 经实验选用石墨粉与基物10:1并加入内标组成缓冲剂。

3. 进样量 缓冲剂与分析样品按5种不同的比例组成混合样, 并用不同的取样量进行试验, 见图4。从图中看出, 当样品与缓冲剂的比例为1:5, 混合样取量20毫克时为最佳条件, 大部分元素的黑度值都比较大。

### 五、玷污效应

样品粘附通道后, 应采取以下措施: (1)射流管底部以气流强喷清洗; (2)摄谱前混合样置105℃烘1小时; (3)射流管始终处于微振状态; (4)以空白样(石墨粉, 基物=10:1)清洗, 经清洗后, 查明钨、硼、钛、钴、镍、铬、锰、铅等元素无玷污。钨、铋、钇玷污率在0.5%以下, 仅铜玷污率为0.56%。

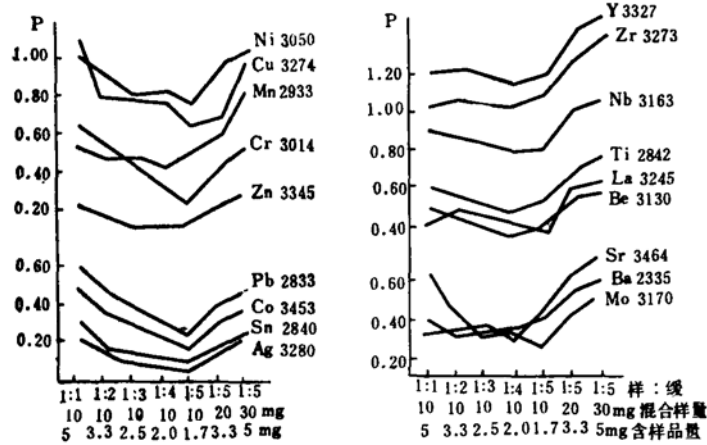


图 4 缓冲剂与分析样品比例及取样量试验

### 六、基体效应

据报导, ICP 溶液法基体效应较小, ICP 粉末进样法基体效应问题未见报导。我们通过两个样品, 其一系配制的人工标准, 另一个系天然样品,

### 七、方法的精密度

方法的精密度由单个样品多次测定及多个样品的双份测定求得, 以变动系数 C. V. 表示列于表 3。

表 3

元素	Ba	Sr	Zr	Ti	La	Nb	Y	Be	B	V	Co	Cr	Ni	Cu	Pb
单样多次测定 C. V. (%)	12.6	13.5	11.3	11.8	12.1	5.9	11.7	9.1	19.1	8.9	8.3	10.5	18.7	11	14.5
多个样双份测定 C. V. (%)	13.3	8.5	7	7.5	6.8	7.4	7.5	8.7	10	7.4	10	4.9	10.7	9.7	7.2

为了检验方法的准确度, 做了回收试验, 并与其它方法对照, 获得满意结果。

### 参 考 文 献

[1] Saltin, F. D. Horlick, G. (1979), Anal. Chem. Vol. 51, No:13, 2284.

[2] Greenfield S. Mcgechin H. Mcd. and Smith P. B. (1976) Talanta Vol. 23, No:1, 9.

[3] 地质科技资料选编(四十) (1978), 3 44, 55

[4] Laron, G. F., Fassel, V. A., Scott R. H. and Kinseley R. N. (1975) Anal. Chem. Vol. 47, No:2 239-242.

## Use of Solid Powder Sample in ICP-AES Determination of 15 trace Element in Rocks

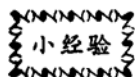
Chen xuezhi  
Tan xiangbing

Jiang wenyan  
Zhang lixing

### Abstract

The characteristic of this method is that the powder sample which has been brought about into a linear spread by an oscillating device is injected into the plasma from a glass tube-jet. The powder sample used must be initially ground to less than  $14\mu$  and fully photographed by

exposing for 25 seconds. It is able to eliminate the substrate interference and pollution by mixing the powder sample with a certain amount internal standards and buffer. The powder sample used for each photograph is only 3.3 mg. The method has been employed in the simultaneous determination of Zr, Ba, Sr, La, Y, Nb, Be, Ti, V, Co, Cr, Ni, Cu, Pb and B. The detection limit and the determination accuracy of each element can all satisfy the needs of the determination of trace elements.



小经验

## 偶氮氯膦mN光度法测定矿石中铈组稀土元素

新试剂偶氮氯膦mN(理化检验16,1980)是在磷酸-草酸-焦磷酸钠体系中,可在铈组稀土存在下,测定铈组稀土。由于这一特点也改善了地质样品中测定铈组稀土元素的条件。为了适应地质样品中的复杂情况,我们做了30个干扰离子的试验,在下列微克数以内者如钾(I)2500、铍(I)2500、镉(II)500、锰(II)500、镁(II)500、钼(IV)500、铋(II)500、铅(II)500、镍(II)200、钨(VI)150、钡(II)100、锶(II)300、钙(II)35、铜(II)100、钒(V)100、锌(II)100、钛(III)150、铝(III)70、铁(III)2000、铬(VI)10、钨(III)10、铈(IV)20、铈(VI)20等均不干扰测定;对硫酸根、硝酸根、氟根、氯根、高氯酸根、磷酸根等阴离子的允许量很大(大于20毫克)。含钍很低的样品可直接测定,钍(IV)大于0.5微克或其它复杂矿样需经PMBP-醋酸丁酯萃取分离后测定。

### 主要试剂

偶氮氯膦mN(上海师大合成)0.05%

混合铈组稀土氧化物标准溶液 铈:镧:铈:钕为50:30:10:10配制,每毫升含10微克。

醋酸-醋酸钠缓冲液 pH4 取53克醋酸钠,加冰醋酸120毫升,用水稀至1升。

PMBP-醋酸丁酯 取2.8克PMBP溶于1升醋酸丁酯中。

### 操作手续

称取0.1—0.5克试样置于盛有2克氢氧化钠的高铝坩埚中,加3—4克过氧化钠,在电炉上烘去水份后,熔融至透明或在700℃高温炉中熔融5—10分钟。取出冷却,放入盛有10毫升1:1三乙醇胺、1毫升5%EDTA的250毫升烧杯中,含钍高的矿样增加1:1过氧化氢1毫升。以沸水浸取,洗净坩埚,用水稀至100毫升,搅拌后静止片刻,如沉

淀太少需加5—10毫克镁为载体,并加少许纸浆,以中速滤纸过滤,用2%氢氧化钠洗涤5—7次。用含有数滴过氧化氢的1:1热盐酸溶解沉淀于原烧杯中,用沸水洗滤纸,加热浓缩至约5毫升,移入25毫升容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。

### 1. 直接比色法

吸取试液2—5毫升于25毫升容量瓶中,加1:1磷酸2毫升,10%草酸5毫升,5%焦磷酸钠5毫升,0.05%偶氮氯膦mN2.5毫升,用水稀至刻度,摇匀。以试剂空白为参比,在72型分光光度计上670毫微米处,2厘米比色杯,测其吸光度。

### 工作曲线的绘制

吸取混合铈组标准溶液0、2、5、10、15微克分别放入25毫升容量瓶中,加1:1磷酸2毫升,10%草酸5毫升……同上述测其吸光度。

### 2. PMBP-醋酸丁酯萃取法

吸取试液2—10毫升放入盛有20%磷基水杨酸2毫升的60毫升分液漏斗中,加水至体积10毫升。加少许固体抗坏血酸,加2滴溴甲酚绿指示剂,用1:1氨水和1:9盐酸调至黄绿色(pH4)。加入5毫升pH4醋酸-醋酸钠缓冲液,用水调至20毫升,加20毫升0.01M PMBP-醋酸丁酯,萃取一分钟,分层后弃去水相。再加3毫升pH4缓冲液,萃取数秒钟,分层后弃去水相。用水洗分液漏斗周围一次,弃去水相。加20毫升5%甲酸,萃取一分钟,分层后水相放入50毫升容量瓶中。加10%草酸10毫升,5%焦磷酸钠10毫升,0.05%偶氮氯膦mN5毫升,用水稀至刻度,摇匀。以试剂空白为参比,在72型分光光度计上670毫微米处,2厘米比色杯测其吸光度。

### 工作曲线绘制

吸取混合铈组标准溶液0、5、10、20微克放

入盛有20%磺基水杨酸 2 毫升的 60 毫升分液漏斗中,加水至10毫升,少许固体抗坏血酸……同上述方法测其消光度。

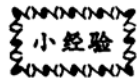
冶金部稀土标样结果对照

标样编号	原结果 %		本法萃取分离	
	钇组稀土氧化物	铈组稀土氧化物	铈组稀土氧化物%	
72-RE-01	0.032	0.137	0.140	0.140
72-RE-02	0.065	0.040	0.038	0.042

矿石分析结果对照

矿样编号	La→Gd 氧化物 X光法 %	La→Nd 氧化物 光谱 %	本法直接 测定铈组氧 化物 %	本法PMBP 萃取铈组氧 化物 %
7307	1.34	—	1.41	1.40
08	3.24	—	3.23	3.26
铝土2	—	0.15	0.14	—
5	—	0.072	0.071	—
12	—	0.04	0.034	—

冶金部桂林地质研究所 胡有云



## 直接阴离子交换快速分离矿石中钇组、铈组稀土及钍

采用阴离子(国产717型)交换树脂在甲醇-硝酸存在下进行铈组、钇组稀土元素的分离,其效果远较经典法优越。为了能更快地达到分离目的,我们对洗脱液的组成比例等离子交换分离条件进行了改进试验。结果表明,以70%甲醇-30%3.4M硝酸为交换介质和洗脱液,100毫升便可将1毫克以下的钇组稀土或钍定量洗脱而与铈组稀土(镧、铈、镨、铈)分离。稀土与钍的分离,我们的试验表明,用55%丙酮-45%1.5M硝酸仅100毫升,可高达35毫克铈组稀土定量洗脱与钍分离。留在柱上的钍可用0.2M硝酸100毫升全部洗脱。然后分别采用加入掩蔽剂,直接光度法测定各组分。

### 试剂

甲种混合液(熔块提取液)

(A) 0.02M EDTA, 0.74克 EDTA 二钠盐溶于100毫升水中。

(B) 6% EGTA, 于6克 EGTA 中加入100毫升水,加固体氢氧化钠至全溶。

(C) 乙二胺1:2

(D) 1.6% 水杨酸 于1.6克水杨酸中加入100毫升水,加入固体氢氧化钠至全溶。

(E) 三乙醇胺1:1

将上述五种溶液按 A:B:C:D:E = 5:5:5:5:15 混合,即为甲种混合液。临用时混合(每个样品加35毫升)。

乙种混合液(混合掩蔽剂)

(A) 抗坏血酸 1% 临用时配制

(B) 磺基水杨酸 10%

(C) 0.05MEDTA 二乙酯-0.1M 醋酸锌,将每100毫升含4.66克EDTA二乙酯(0.1M)的水溶液(热

水溶解)与每100毫升含4.392克  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  (0.2M)的水溶液等体积混合。

(D) 磷酸氢二钠 2%水溶液

将上述四种溶液按A:B:C:D = 1:1:1:1 混合即为乙种混合液。临用时混合(每个样品加4毫升), pH2.3—2.5 一氯醋酸缓冲液,称一氯醋酸50克溶于1000毫升水中,加入无水醋酸钠14克,使pH为2.3—2.5(用精密pH试纸检查,用醋酸钠或醋酸调节)。

### 分析手续

称取矿样0.1—0.5克于高铝坩埚中,加入过氧化钠3—4克混匀,上盖一薄层过氧化钠,于650℃熔融5—10分钟,稍冷,移入盛有80毫升水及35毫升甲种混合液的烧杯中,洗出坩埚。(如沉淀极少时,可加入2%氯化镁数滴)。冷后过滤,用1%氢氧化钠溶液洗涤3—5次,并把沉淀移入滤纸上,用热的3.4M硝酸8毫升,分8次将滤纸上的沉淀溶入原烧杯中。交换前准确加入甲醇20毫升混匀,通过漏斗滤入已用洗脱液平衡好的717阴离子交换柱中(1.5×12厘米<sup>2</sup>100—120目)每次以1毫升70%甲醇-30%3.4M硝酸洗涤共5次,以0.2—0.3毫升/分流速通过交换柱,继以此洗脱液洗脱钇组稀土,流出液以100毫升容量瓶中承接至刻度。然后换用55%丙酮-45%1.5M硝酸100毫升洗出铈组稀土,流出液用100毫升容量瓶承接至刻度(如不需分离钍时,可用0.2M硝酸100毫升洗脱铈组稀土,此时钍同时被洗脱)。然后选用有关方法分别测定其含量。

广东地质局实验室 陈达仁 苏顺爱