

ICP发射光谱法测定硅酸盐岩石中主要元素

安徽省地质矿产局 梁 造

本文叙述了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定硅酸盐岩石中的主要元素的分析方法及结果。我国 ICP-AES对痕量分析工作已广泛开展,但在硅酸盐主要元素分析方面如何发挥仪器潜力的报导并不多。本文的目的是提供一个同时测定硅酸盐岩石及类似样品的十种主要元素的方法及结果 方法的精密度和准确度均能满足地球化学工作的要求。

实验部分

光谱仪及工作条件

实验仪器及操作条件 表 1

光谱仪:	ARL ICP-34000 1米真空光谱仪, 36通道 光谱范围: 175—820nm, 光栅刻线1080/ 毫米, 第一级光谱倒数线色散为0.926nm/ mm
射频发生器:	空气冷却连续额定功率2.5kw, 晶体控制 工作频率27.12MHz, 入射功率1250瓦, 反 射功率<3瓦
感应线圈:	2圈, 外径4.7mm 铜管绕成, 圈直径28.7 mm水冷却。
等离子炬:	Fasscl 型三同心管, 外径18mm。
雾化器:	气动式玻璃同轴雾化器Meinhard TR-30- 3A, 采用水饱和和氧作载气并由计算机控 制在每个样品喷雾后注入0.5ml 去离子水 洗净端部。
雾化室:	Scott 型同轴双通道。
气流: (Ar)	冷却气(等离子气)12升/分 辅助气 0 载气(气溶胶气)0.5升/分
观测高度:	负载线圈之上14毫米
溶液提升率:	0.7毫升/分
积分时间:	预洗净时间20秒, 信号积分时间5秒, 积 分次数3次取平均值。

本试验采用美国应用研究实验室公司 ARL-34000型ICP真空光谱仪, 具有36个通道, 数据处理及仪器控制是由专用的 PDP 11/04 计算机来完成的, 有关仪器条件工作参量列于表 1 中。

试样溶液制备:

为了制备稳定的适用于ICP分析的硅酸盐溶液采用 HF/HClO₄ 分解法及融熔法均可, 但用 HF/HClO₄ 分解法的缺点在于硅以四氟化硅形式挥发而不能测定, 并且某些矿物为锆石、铬铁矿等分解是不完全的。偏硼酸锂熔法自 Suhr 等人^[5]提出以来已广泛应用, 其优点是它不影响主要元素的测定而且分解矿样能力强, 所有造岩矿物及大多数次要矿物均能分解完全, 可使用较小的溶剂—矿样比例 (3:1), 这对于 ICP-AES 也是很适宜的, 为保证有效地分解次要矿物, 本文采用偏硼酸锂融熔法。方法是简单快速的, 只要遵守如下所述的步骤, 所制备的溶液可在几个月内保持稳定。

分析步骤:

准确称取 0.1000 克粉末试样(200目)放入瓷坩埚中与 0.300 克偏硼酸锂充分拌匀, 混合物用一小勺转入预先已灼烧过的石墨坩埚中, 在马弗炉中于 1000℃ 熔融 20 分钟后取出, 将赤热的熔珠倒入一个盛有 50 毫升 0.4 N HNO₃ 溶液的烧杯中, 炸裂的熔珠利用磁搅拌器搅拌溶解 30 分钟(不加热), 溶液转入 100 毫升容量瓶中去离子水稀释至刻度, 用致密滤纸滤入塑料瓶中, 备用。

工作曲线校正及溶液分析

分析曲线校正是由测量两个标准(参比)溶液的净相对强度来完成的。每个元素的低

浓度点是试剂空白参比溶液，高浓度点是用一个天然的地球化学参考样制备的，其可靠浓度值是经过反复校正的。参比溶液含有与样品溶液相同的偏硼酸锂及硝酸，分析曲线由已知浓度值对强度值作图贮存在计算机系统中。样品溶液分析由计算机引导按固有程序进行，并定期插入参比溶液以检查仪器运行的状况，结果通过打字机给出浓度值。如有必要可以作仪器漂移校正。

干扰及校正

ICP-AES系统的基体效应是不显著的，采用如上所述的试样溶液制备法，分析溶液的溶解物被限定在4000微克/毫升。即使试样中有20%的组分在熔融过程中挥发，总的溶解物只降低到3800微克/毫升，也即保持在一个如Church^[1]所建议的很小的范围内变化。再者，熔剂本身提供了一个组成相当接近的溶液基体和等离子体条件，所以基体效应是不太明显的。唯一要考虑的是光谱干扰（包括谱线重叠干扰及强线造成的散射光），由于地质样品的组成复杂多变，没有准确的光谱背景校正将会导致分析误差。ICP-AES系统中光谱干扰及其校正方法已有人研究过^[1, 2, 4]。对于本研究所采用的分析谱线（见表2），只是磷有显著的干扰，其校正系数已研究确定如下：

干扰元素	磷的分析线 (nm)	干扰校正系数		
		B (0)	B (1)	B (2)
Al	P 178.29	0	0.3429 E-3	-0.9484 E-8
Mn	P 178.29	0	0.4773 E-2	-0.3204 E-6

在固有的计算机程序存入这些校正系数，采用“在峰”背景干扰校正法，当试样溶液喷雾后，由计算机自动完成背景校正并打印出校正后的分析结果。

结果及讨论

检测限 本法所用的分析线及检测限列

分析谱线及检测限 表 2

元 素	谱线波长 (nm)	光谱级	检测限 (μg/g)
Si	288.16	2	50
Fe	259.94	2	50
Al	308.22	2	50
Ca	317.93	2	50
Mg	279.08	2	100
Na	588.99	1	50
K	766.49	1	100
Mn	257.61	2	20
Ti	337.28	2	50
P	178.29	3	50

于表 2 中。

精密度 为了检验本方法的精密度，进行了几种不同的统计估量，首先在为时二天的分析过程中，每间隔一段时间，把一个参比溶液当作试样溶液喷雾分析15次，统计其精密度，以相对标准偏差(RSD)表示如下：

元 素	Si	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K	Mn	Ti	P
RSD (%)	1.5	1.5	1.8	2.6	1.3	2.2	4.1	3.0	2.1	3.1

其次，根据4—5个样品的重复（双份）分析结果，统计了其平均相对标准偏差，结果如下：

元 素	Si	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K	Mn	Ti	P
RSD (%)	0.72	0.95	1.3	4.0	2.6	0.86	2.3	3.4	6.2	5.0

最后，由两个地球化学参考样品分别15次重复熔样制备溶液进行分析，统计了其精密度，结果如下：

元 素	Si	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K	Mn	Ti	P
RSD (%)	1.0	1.2	1.0	2.4	1.7	1.8	1.6	1.7	1.6	1.8

这些结果表明，本方法的测定精密度是完全能满足地球化学样品及硅酸盐岩石等主要元素分析要求的。

表 3 分析结果及对照 (均以百分数表示)

样品来源	样品名称	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		MgO		Na ₂ O		K ₂ O		TiO ₂		MnO		I ₂ O ₃	
		A(%)	B(%)	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
美国地质所	G-2	70.31	69.22	15.64	15.40	2.80	2.69	2.00	1.96	0.78	0.75	4.31	4.06	4.71	4.46	0.48	0.48	0.019	0.03	0.13	0.13
	GSP-1	67.31	67.32	15.09	15.23	4.45	4.30	2.07	2.03	1.01	0.97	2.88	2.81	5.63	5.51	0.67	0.66	0.026	0.04	0.27	0.28
	AGV-1	59.59	59.61	17.17	17.19	7.12	6.78	5.11	4.94	1.94	1.52	4.39	4.32	3.01	2.92	1.08	1.06	0.087	0.10	0.48	0.51
	W-1	50.89	52.72	14.94	15.02	11.11	11.11	11.00	10.98	6.62	6.63	2.29	2.15	0.71	0.64	1.08	1.06	0.15	0.17	0.12	0.14
CCRMP(1)	SY-2	59.74	60.10	12.17	12.12	6.44	6.28	8.18	7.98	2.74	2.70	4.50	4.34	4.67	4.48	0.11	0.14	0.32	0.32	0.41	0.43
	SY-3	58.91	59.68	11.62	11.80	6.69	6.42	8.84	8.26	2.79	2.67	4.23	4.15	4.30	4.20	0.12	0.15	0.33	0.32	0.56	0.54
IGI(2)	ST1A	48.90	49.12	14.11	14.23	15.49	15.32	10.55	10.24	5.89	5.74	2.63	2.49	0.70	0.69	1.88	1.82	0.22	0.21	0.21	0.21
	SGD1A	46.03	46.39	14.75	14.88	11.75	11.48	11.14	10.97	7.08	7.09	2.93	2.82	3.06	2.96	1.70	1.71	0.17	0.17	1.08	1.01
	SG1A	74.48	73.36	14.00	13.84	2.25	2.25	0.13	0.14	0.041	0.05	5.97	5.46	4.38	4.14	0.01	0.07	0.20	0.19	0.022	0.01
南非国家冶金研究院	NIM-L	52.36	52.40	13.83	13.64	10.37	9.96	3.29	3.22	0.28	0.21	9.10	8.37	5.72	5.51	0.47	0.48	0.76	0.77	0.053	0.06
	NIM-N	52.88	52.64	16.74	16.50	9.22	8.91	11.93	11.50	7.73	7.50	2.59	2.46	0.27	0.25	0.15	0.20	0.17	0.18	0.021	0.03
	NIM-G	76.13	75.70	12.34	12.08	2.02	2.02	0.77	0.78	0.071	0.06	3.52	3.36	5.25	4.99	0.058	0.09	<0.01	0.03	0.010	0.01
	NIM-P	50.01	51.10	4.06	4.18	12.38	12.76	2.64	2.66	26.01	25.22	0.36	0.37	0.084	0.09	0.15	0.20	0.21	0.22	<D.L	0.02
	NIM-S	64.00	63.63	17.53	17.34	1.46	1.40	0.69	0.68	0.48	0.46	0.43	0.43	15.80	15.35	0.017	0.04	0.010	0.01	0.11	0.12
法国国家技术协会	DR-N	53.73	52.88	17.59	17.56	10.01	9.69	7.32	7.09	4.44	4.47	3.10	3.00	1.88	1.73	1.12	1.10	0.21	0.21	0.23	0.25
	FK-N	65.47	65.11	18.98	18.64	0.069	0.09	0.083	0.11	0.021	0.01	2.63	2.58	13.27	12.83	0.020	0.02	<D.L	0.005	0.013	0.02
	GS-N	64.70	65.98	14.51	14.71	3.70	3.76	2.55	2.51	2.27	2.31	3.87	3.78	4.69	4.69	0.67	0.68	0.040	0.06	0.28	0.28
法国岩石与地球化学研究中心	MICA-Fe	34.25	34.55	19.31	19.58	26.23	25.76	0.39	0.43	4.87	4.57	0.26	0.30	9.03	8.79	2.60	2.51	0.35	0.35	0.41	0.45
	MICA-Mg	37.95	38.42	15.21	15.25	9.57	9.49	0.01	0.08	21.02	20.46	0.20	0.12	10.34	10.03	1.70	1.64	0.25	0.26	0.011	0.01
	GH	73.80	75.85	12.51	12.51	1.29	1.35	0.67	0.69	0.045	0.03	3.96	3.85	4.81	4.76	0.028	0.08	0.032	0.05	0.0073	0.01
	BR	38.46	38.39	10.20	10.25	13.24	12.90	14.21	13.87	13.91	13.35	3.24	3.07	1.46	1.41	2.79	2.61	0.19	0.20	1.06	1.05
	GA	69.75	69.96	15.07	14.51	2.76	2.77	2.50	2.45	0.91	0.95	3.72	3.55	4.24	4.03	0.33	0.38	0.058	0.09	0.11	0.12
b值(3)		1.0057	1.0148	1.0206	1.0393	1.0272	1.0340	1.0374	1.0102	0.9947	0.9781										

注 (1) CCRMP—加拿大保证物质计划 (通过加拿大矿物能源技术中心得到)。

(2) IGI—苏联依尔库茨克地球化学研究所

(3) A—本法测定结果, 均为单独一次测定的数据, B—为文献(5)提供的可用值或非可用值数据

(4) b值为根据文献(22)对AB两组数据加权回归求得的斜率, 理想值为1.0000

准确度 本方法对各元素的准确度是由几个国家的地球化学参考样(22个)分析结果检验的,本法分析结果与可用值⁽³⁾的对比列于表3。表中的本法测定值是一次例行的单独测定的结果,与可用值相比是吻合的。相对偏差在0.2%至2%之间波动,平均1%左右。

本工作是在英国伦敦帝国理工学院地质系应用地球化学研究组的实验室完成的,特向Dr.M.Thompson,M.Ramsay等英国朋友致谢。

参 考 文 献

- [1] Church S. E. Geostandards Newsletter, 5(2), 133, 1981.
- [2] Thompson M. and Walsh J. N. : A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Blackie & Son Ltd, Glasgow and London, 1983.
- [3] Abbey S. : Geological Survey of Canada Paper 80-14, 30pp, 1980.
- [4] Boumans, P. J. W. M., Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Pergamon, Oxford, 1980.
- [5] Suhr N. H. et al., : Anal. Chem., 38, 730, 1966.

Simultaneous Determination of The Major Elements in Silicate Rocks and Related Materials Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Liang Zao

A method of simultaneous determination of the major elements in silicate rocks and related materials using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was presented. Lithium metaborate fusion technique has been used for preparing the sample solutions. Data on detection limits, calibration method, possible spectral interferences and correction, precision and accuracy of determinations were presented.

The analytical results of more than 20 geochemical reference samples widely differing composition have been presented and no significant matrix effects were observed.