

电感耦合氩等离子体原子发射光谱同时测定某些地质样品中的常量元素及微量元素

郭朴初 王克娟 郝绿江 蒋月瑾

(冶金部北京地质研究所)*

高频电感耦合氩等离子体原子发射光谱法是多元素同时测定的有效手段^[1-2,3,4]。我们通过实验并充分发挥了750原子光谱计所具有的功能,编辑了可同时测定硅酸盐岩石中22个元素的分析矩阵,其中常量元素有铁、铝、钙、镁、钾、钠、磷、锰、钛9个元素;微量元素有钡、铍、镉、铈、钴、铬、铜、锂、铊、铀、钒、钇、锌13个元素。同时,在此工作的基础上,根据不同地质样品中各元素组份不同的特性,改变硅酸盐分析矩阵中的某些参数,还可应用于石灰岩、白云岩、单体石英以及土壤、水系沉积物等化探样品的分析,结果是满意的。

实验部份

1. 仪器:750原子光谱计(750—Atom Comp—Mark II),由PDP8/E计算机操纵,以ASR-33或LA36电传打印机发送指令并作为终端显示,谱仪具有48个分析通道外加N+1通道,正交式气动可调雾化器(Cros flow-nebulizer),并附有PDP11/Vo3计算机作数据存储系统用。

2. 储备溶液及试剂:ICP分析实际上是化学光谱分析法,因此,在作任何实验之前,必须配制一套十分准确的储备溶液。硅酸盐岩石中的基体元素的含量较高,因此,主成份 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O 配制成5mg/ml的储备溶液, TiO_2 为3mg/ml; P_2O_5 , MnO 配制成1mg/ml的储备溶液。

微量元素除Sc配制成0.1mg/ml溶液之外,其余的均配制成1mg/ml的储备溶液。

用高纯金属或氧化物作为基准物质,钾、钠、锂、铯采用高纯的 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , $SrCO_3$ 为基准物质。除金属之外,其它基准物质在使用之前必须经过105~110℃烘干2小时,置干燥器中冷却后称量。基准物质均采用MOS试剂或优级纯的硝酸、盐酸和氢氟酸溶解,当溶液中含有盐酸和氢氟酸时,则加入10毫升硝酸(MOS)蒸发溶液,赶尽氟、氯离子,每一种溶液按称量的多少注入合适体积的容量瓶中,如酸量不足时,稀释前应适量增加一些硝酸(MOS),并用二次去离子水稀释至刻度,摇匀,最终制成2%硝酸介质的溶液,转入塑料瓶中保存。

基准物质及其称量、溶剂及配制的浓度列于表1。

3. 检测条件

入射功率***:1瓦

样品提升量:1.2毫升/分

冷却气流量:20升/分

反射功率:≤5瓦

观察高度:16毫米(对工作线圈上方)

载气流量:0.5升/分(压力18PSI)

等离子气流量:1.5升/分(点火时打开,点火后关闭)

* 现为中国有色金属总公司北京矿产地质研究所。

Table 1. Standard substances and their weights, solvents and concentrations

元素	基准物质	称量 (克)	溶 剂	配制 体积 (毫升)	浓度 (mg/ ml)	
Ba	BaO**	0.1116	稀HNO ₃	100	1.000	
Be	BeO	0.2775	HF + HNO ₃			
Cd	CaO	0.1142	稀HNO ₃			
Ce	CeO ₂	0.1228	HNO ₃ + H ₂ O ₂			
Co	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0.4937	H ₂ O			
Cr	Cr	0.1000	12N HCl			
Cu	CuO	0.1252	稀HNO ₃			
Li	Li ₂ CO ₃	0.5324				
Sc	Sc ₂ O ₃	0.01534				
Sr	SrCO ₃	0.1685	稀HNO ₃			0.1000
V	NH ₄ VO ₃	0.2296				
Y	Y ₂ O ₃	0.1270	稀HNO ₃			1.000
Zn	Zn	0.1000				
Al ₂ O ₃	Al	2.6461	(1:1)HCl 100ml加几 滴HNO ₃	1000	5.000	
CaO	CaCO ₃	8.9240	稀HNO ₃			
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	5.0000	(1:1)HCl 加几滴HNO ₃			
K ₂ O	K ₂ CO ₃	7.3360	稀HNO ₃			
MgO	MgO	5.0000				
Na ₂ O	Na ₂ CO ₃	8.5495				
P ₂ O ₅	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.1621	稀HNO ₃			1.000
MnO	Mn	0.07745				
TiO ₂	Ti	0.1798				HF + HNO ₃

** 也可以用BaCO₃

观察高度用10ppm镉溶液进行调节,大部分元素的观察高度可以落在16毫米附近,有个别元素离群这是必然的,因此,观察高度只能是最佳兼顾条件,离群元素在非最佳条件下进行标准化,倘若在测定时仍保持这一条件,而且对分析结果没有造成不良影响时,则该元素仍然可以一起加以测定,否则须将该元素从分析矩阵中删去。

可调气动雾化器,要求检测溶液不得有丝毫混浊和沾污,否则容易发生堵塞,但是,实验证明:只要保持溶液清晰,进样时的提升气压保持在18PSI,仍可连续进行大批分析,一般不会出现任何故障。同时,气动雾化器具有雾化效果好及检测灵敏度高的特点,因此,它仍具有较佳的实用价值。

在进行硅酸岩、石灰岩及白云岩分析时,则要开动光谱移位器扣除背景,作单体石英中痕量元素测定时,可以不用移位器。

对N+1通道,我们试用7800 Å波长测定铷,入射狭缝为20",出射狭缝为40",检测前需用含铷的溶液对光路系统进行全面校准,由于N+1通道无法扣除背景,因此,光路必须调到最佳状态。铷的测定目前仅限于石灰岩的分析,和其它某些碱金属一样,它的ICP检测灵敏度是不高的。

关于内标,在直流电弧分析中的应用已有漫长历史,在多元素同时测定的过程中,要选择1个或几个适宜的内标元素,并非一件容易的事。我们应用750光量计上预先设置的“LVT”(低压光电倍增管)作内标,取得较佳的效果,这一内标不仅稳定可靠、不受样品中任何共存组份的影响,而且尚可补偿由电流变动而引起的误差。由于没有采用元素作内标,因此,要求样品溶液的提升量在仪器标准化后的单位时间内保持恒定,这是应用LVT内标时唯一需要严格控制的一个检测条件。

4. 标准溶液及高低的设置:根据Mark-II软件的功能,在编辑任何一个分析矩阵之前,必须事先设置一个高标和一个低标,同时尚须配制5个标准系列(表2),供仪器标准化时使用。在分析石灰岩、白云岩及石英样品时,使用4个标准系列,元素的组合可根据样品的组份变化重新设置。

*** 射频发生器系Therm公司产品, HFP2000型, 频率27.12兆赫额定功率2.5瓦。

表2 配制标准系列

Table 2. The preparation of standard series

标准系列	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
常量组份	百分含量 (%)*				
Al ₂ O ₃	15.00	1.00	2.50	5.00	7.50
Fe ₂ O ₃	1.00	12.50	6.25	5.00	5.00
CaO	1.00	5.00	10.00	2.50	2.50
MgO	2.50	2.00	10.00	5.00	5.00
Na ₂ O	7.50	1.00	3.75	7.50	1.00
K ₂ O	1.00	7.50	3.75	7.50	1.00
P ₂ O ₅	0.05	—	—	0.50	—
MnO	0.032	0.323	0.065	0.645	—
TiO ₂	0.063	0.125	0.625	1.87	—
微量元素	(ppm)				
Ba	1020	30	40	10	5
Be	20	30	290	10	5
Cd	110	49	20	30	5
Ce	40	10	530	20	5
Co	10	40	520	20	5
Cr	30	520	10	40	5
Cu	10	40	1020	30	5
Li	1020	30	40	10	5
Sc	140	10	30	20	5
Sr	520	30	40	10	5
V	540	10	30	20	5
Y	40	10	280	20	5
Zn	10	40	1020	30	5

* 称样0.25克。体积25ml。

常量元素是模拟自然界中硅酸盐矿物中各元素的含量而设置的；但又不是十分机械的模拟，允许各组份的含量有高低的变化，以适应待测样品中可能出现的各种变动。微量元素除了要考虑上述因素之外，还要考虑较宽的（一般为1000倍）的测定动态范围。实验表明：大多数元素的工作曲线，其线性关系是良好的。我们取5个标准中最高值为该元素的高标，取最低值为低标，对微量元素一般取5或10ppm作低标。如果以空白溶液为低标，则某些微量元素的测定结果将偏高，所以没有机械地应用Jarrell-Ash公司在NOTE-BOOK中所叙述的方案。

模拟硅酸盐矿物中各组份的变化情况来制备标准溶液，同时，有意识地提高低标的浓度，对消除基体的影响，改善分析结果的准确度将是十分有效的。

由于Mark-II只要求输入一本高标和一个低标，这样，其余的三个标准溶液可作为未知样品来进行回收，以便检验现行的“分析矩阵”的可靠性和实用性，我们认为：这是在任何实际分析之前必须掌握的第一手资料。

5. 测定限与分析动态范围

由于Fassel等人改进了等离子体电路的设计，使发生器输出与等离子体回路之间得到了合理的匹配，使等离子体光源的检测极限得到很大的改善；但是，对于硅酸盐岩石等地质样品来说，由于大量基体组份的存在，一般方法的测定限还达不到理想的状态，常量组份Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、P₂O₅、MnO、TiO₂的分析范围为0.02—20%；微量元素的测定限和分析动态范围如下（表3）：

Table 3. The determination limits of trace elements and its range of analysis

元 素	测定限 (μg/ml)	分析动态范围 (μg/g)
Ba Ce Co Cr Cu	0.02	2—2000
Li Sr V Zn		
Be Cd Sc Y	0.006	0.6—600

白云岩，石灰岩及单体石英等其它地质物料中各元素的分析动态范围及测定限与表Ⅲ参数基本相同，但也有个别元素优于上述指标。

6. 分析线波长及消除某些谱线重叠的干扰

多通道直读光谱，其分析线波长是事先选定的（表4），但是，铅2833 Å；镍3002 Å系电弧线，将它们用于ICP分析时，铁谱线的干扰明显剧增，我们将铅的分析线改为

表4 分析线波长
Table 4. The wave length of analytical lines

元素	波长(nm)	元素	波长(nm)	元素	波长(nm)
Al	256.79 396.15	Cu	324.75	Pb	220.35 283.31
As	193.6	Fe	441.51	Sc	861.38
Ba	493.41	K	766.49	Sn	286.33
Be	234.86	La	379.48	Sr	421.55
Bi	306.7	Li	670.7	Ti	334.9
Ca	315.88	Mg	278.29	V	290.88
Cd	228.80(II)	Mn	259.37	W	202.99(II)
Ce	418.66	Na	588.99	Y	371.03
Co	353.55	Nb	309.41	Yb	289.13
Cr	425.43	P	214.91(II)	Zn	213.86

2203 Å时, 结果稍有改善, 但尚未彻底解决问题。

另外, 在分析石灰岩时由于钙含量的增高, 可能是钙复合光谱的影响使锶的测定结果有所偏高, 虽不是谱线重叠干扰, 仍须校正。铍(2348 Å)受铁谱线扩散背景的影响, 铁、钛对钴(3453 Å)亦有一定干扰。根据A. F. Ward意见^[7], 我们探测了有关的校正系数(表5)。根据Mark—II软件的功能, 只要将此系数编入第三工作单(worksheet, No. 3)中, 计算机即可对分析结果进行校正。从某种意义上说, 校正系数目前还是一项经验值。在多通道直读光谱分析中, 校正系数的求法, 其数学模型的探测还是一项复杂的课题。

表5 校正系数
Table 5. Correct Coefficient

被干扰元素	干扰元素	校正系数
铍(2348 Å)	铁	0.2100
锶(4215 Å)	钙	0.7975*
钴(3536 Å)	铁	0.2650
钴(3536 Å)	钛	2.850

* 钙含量低于10%时, 可不必校正。

7. 样品分解

为了适应ICP—AES的仪器分析, 既要使难溶样品全部分解, 又要避免盐类过多堵塞雾化器, 我们设计了一种聚四氟乙烯密封溶样的新容器。经多次实验, 效果很好, 而且操作稳妥可靠。采用水, 逆王水和氢氟酸作溶剂, 其效果比单纯的酸要好得多。

分析方法

称取0.125克样品于聚四氟乙烯容器中, 加入2毫升水、1毫升逆王水及1毫升氢氟酸, 摇匀, 拧紧, 置于120℃烘箱中保温120分钟, 取出冷却至室温, 拧开盖子, 准确加入4%硼酸12毫升, 将容器置于60℃烘箱内浸取2小时, 每隔半小时充分摇动一次, 然后, 注入50毫升容量瓶(或刻度比色管)中, 用二次去离子水稀释至刻度、摇匀, 用慢速滤纸滤出部分溶液, 进行检测。

2. 称取0.25克样品, 置于100毫升聚四氟乙烯烧杯中, 样品用水浸湿后加入逆王水10毫升, 盖上表面皿加热30分钟, 取下表面皿盖用水洗净, 加入氢氟酸5毫升继续加热并慢慢蒸发溶液至小体积, 加入硝酸2毫升, 氢氟酸5毫升, 高氯酸1毫升并加热至发烟, 用少量水吹洗杯壁、再加1毫升高氯酸继续加热至白烟赶尽, 加入1毫升硝酸微热浸取, 若有干涸物可加1—2滴盐酸助溶, 加入10毫升水, 加热至可溶性盐类完全溶解, 溶液注入25毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用慢速滤纸过滤出部分清液待测。

分析结果

应用ICP—AES作过大量分析, 在此仅列出几个标样的分析结果(表6)进行对照, 以便对分析结果的准确度及精密度进行评价。

常量元素的相对标准偏差(RSD)为0.65—3.75%; 痕量元素为1.3~13.4%。

结果与讨论

我们编集了不同的分析矩阵, 并用于硅

表 6 分析结果对照
Table 6. The comparison of analytical results

分析项目	样 品 编 号											
	GSD 1		GSD2*		GSD3 ⁺		GSD 4		MRG 1		G2	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Al ₂ O ₃	14.83	14.77	15.72	15.50	12.04	12.27	15.67	15.99	8.50	8.73	15.40	15.41
CaO	4.60	4.76	0.25	0.26	0.22	0.27	7.52	7.78	14.77	13.74	1.96	1.93
Fe ₂ O ₃	7.35	7.15	1.89	1.90	6.51	6.68	5.90	5.91	17.80	17.26	2.69	2.74
K ₂ O	2.77	2.69	5.19	5.16	2.46	2.51	2.23	2.29	0.18	0.19	4.46	4.44
MgO	4.14	4.65	0.21	0.25	0.70	0.55	1.04	1.16	13.49	13.95	0.75	0.83
MnO	0.12	0.12	0.03	0.03	0.05	0.058	0.11	0.11	0.17	0.17	0.03	0.031
Na ₂ O	3.50	3.55	3.04	3.04	0.32	0.27	0.30	0.30	0.71	0.69	4.06	4.07
P ₂ O ₅	0.34	0.38	0.05	0.07	0.14	0.19	0.11	0.13	0.06	0.15	0.13	0.13
TiO ₂	0.98	0.87	0.23	0.19	1.06	0.82	0.89	0.74	3.89	3.35	0.48	0.45
Ba	948	945	188	183	615	649	467	450	50.0	51.0	1900	1904
Be	3.0	3.8	17.0	13.2	1.5	1.8	2.4	1.6	0.67	8.5**	2.4	<0.6**
Cd	0.08	<0.9	0.06	<0.6	0.1	<0.9	0.2	<0.9	—	<0.9	0.04	<0.9
Ce	81.0	90.7	192	105	64.0	61.0	78.0	94.1	257	54.0	160	158
Co	20.4	29.9	2.6	—	11.7	13.1	18.0	23.9	86.0	97.0	5.0	8.9
Cr	194	175	12.0	13.4	87.0	91.6	81.0	95.9	450	274	8.0	10.8
Cu	21.8	19.2	4.9	4.3	177	178	37.0	36.8	135	113	10.0	8.3
Li	29.6	29.8	101	109	33.0	35.6	51.0	52.8	4.0	5.5	35.0	30.8
Sc	15.6	11.9	4.4	5.0	14.0	18.3	15.4	13.3	48.0	50.9	3.5	6.3
Sr	525	531	28.0	21.8	90.0	86.7	142	143	260	265	480	480
V	120	119	16.5	10.6	120	135	119	115	520	506	36	32.3
Y	22.7	31.1	67	31.3	22.2	12.8	26.4	24.7	16.0	20.0	11	9.5
Zn	79.0	113	44	49.1	52.0	56.2	101	122	190	197	84	92.4

I—推荐值, II—测定值。GSD—水系沉积物、G2—花岗岩(美) MRG1—辉长岩(加);

* 密封溶样分析结果。

** 未定值

酸盐岩石, 水系沉积物以及石灰岩, 白云岩等某些地质样品中常量元素和微量元素的测定, 分析了石英及土壤中的微量元素, 基本上满足了地质科研工作的不同要求, 取得预期效果。

由于石英中铁、铝含量甚微, 因而消除了铁、铝可能造成的不良影响, 使石英中微量元素测定可达到29个。如应用砷(1936 Å)测定砷、基本上不受铝的干扰; 应用锡(2863 Å)测定锡, 不受铁谱线的干扰。同时, 尚可顺利地测定铈(4186.6 Å)镧(3797.7 Å)钇(3710.3 Å)铈(2891.3 Å)这4个在地壳中含量较高的稀土元素。

由于碳酸盐矿物中钙、镁的含量很高, 因此在碳酸盐分析矩阵中CaO及MgO的分析动态范围应设置在0.6—60%。碳酸盐样品通常用盐酸—硝酸分解, 倘若样品中含有粉砂或某些硅酸盐矿物时, 是否增加氢氟酸分解样品, 则根据地质科研工作的实际情况来决定。

土壤中微量元素的测定, 样品可用含有二乙三胺五乙酸(DTPA)的冰醋酸溶液来提取^[6], 必要时尚可以加入适量的二胺基甲酰胺来改善提取效果。在仪器标准化时所用的标准溶液中、也要含有同量的介质。本法尚需解决的一个问题是硅的同时测

定。应用密封溶样时, 低于1%镁的测定结果有所欠佳。

致谢: 本文定稿时, 承钱振彭先生予以热情指导, 在此表示衷心感谢。

主要参考文献

- (1) J. N. Walsh, *Spectrochimica Acta*, 35, B(2), 107—111, (1980).
- (2) M. odegard, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 14, No. 1, 119—130, (1981).
- (3) K. A. Wolnik, *Anal. Chem.*, Vol. 53, No. 7, 1030—1035 (1981).
- (4) J. W. McLaren, et al., *Anal. Chem.*, Vol. 53, 1982—1806 (1981).
- (5) P. J. Lechler et al., *Jarrell-Ash Plasma newsletters*, Vol. 2, No. 1, 8—10 (1979).
- (6) J. B. Jones, *Jarrell-Ash Plasma Newsletter* Vol. 4, No. 1 4—8 (1981).
- (7) L. Marciell, et al., *Jarrell-Ash Plasma newsletter*, Vol. 1, No. 2, 12—13 (1978).

Simultaneous Determination of Major Minor and Trace Elements in Geological Materials by ICP-AES

Guo Pu-chu

A method is developed for simultaneous determination of nine major and minor elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti) and thirteen trace elements (Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Li, Sc, Sr, Y, V, Zn) in silicate rocks water sediments, dolomite, limestone and quartz by ICP-AES. The sample is decomposed by adding a mixture of HNO₃, HCl, water and hydrofluoric acid in a new type sealed Teflon bomb. The spectroscopic data were measured by direct reading spectrometer. The RSD of major elements obtained were 0.75—3.6% and of minor and trace elements obtained were 1—15.3%.