

利用 ICP-AES 快速检测碳酸盐金属元素的方法研究

宋晓红¹⁾, 刘建华^{2)*}, 乜 贞²⁾, 冯 旭¹⁾, 杨桂香¹⁾

1) 岛津企业管理(中国)有限公司 北京分析中心, 北京 100020;

2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037

摘 要: 本实验采用湿法消解碳酸盐岩矿石样品, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES), 采用内标法和基体匹配法相结合测定了碳酸盐岩标准物质(GBW10035a)中高达 54%的氧化钙主量元素含量及其它常量微量元素的含量; 对实际样品中微量元素进行样品加标回收率实验, 对主量和常量元素采用稀释法验证。实验结果表明, 样品加标回收率在 94%~108%之间, 稀释比率在 99.4%~100.2%, 标准物质测定值与标准值吻合, 6 次平行样测定的稳定性 < 4%; 该方法一次溶样, 径向测定主量和常量元素, 轴向测定微量元素含量, 操作简单, 快速, 该方法适用于盐湖碳酸盐样品, 以及其他含有碳酸盐的各类样品的分析测试。

关键词: 地矿; 碳酸盐岩; 氧化钙; 常量微量元素; ICP

中图分类号: O654.2; P578.6; O614 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2016.06.11

Quick Determination of CaO and Other Major and Minor Elements in Limestone by ICP-AES

SONG Xiao-hong¹⁾, LIU Jian-hua^{2)*}, NIE Zhen²⁾, FENG Xu¹⁾, YANG Gui-xiang¹⁾

1) Shimadzu (China) Co., Ltd., Beijing Analytical Application Center, Beijing 100020;

2) MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037

Abstract: In this paper, CaO up to 54% and other major and minor elements in limestone (GBW03105a) certified reference material using wet digestion were determined with the method of combining internal standard and matrix matching by ICP-AES. Sample recoveries and dilution rates were respectively processed to test minor elements and high content elements. The results were satisfactory with recoveries of 94%~108%, dilution rates of 99.4%~100.2% and stability low 4% ($n=6$). Experiment data were in very good agreement with certified values. This method was adopted to the analysis of limestone sample in geological survey with the advantages of simple operation, high accuracy, precision and repeatability.

Key words: geological mine; limestone; CaO; major and minor elements; ICP

区域地球化学调查属于国家公益性、基础性地质普查工作, 主要采集水系沉积物、土壤和岩石样品。调查样品分析内容广泛, 覆盖元素多, 要求检测的周期较短, 且样品中各元素含量变化大。作为实验工作者, 在选择分析技术和方法时除了必须满足分析质量要求外, 还尽可能简便、快速和低成本分析。碳酸盐岩样品是地质调查工作中经常采集的

岩石样品, 碳酸盐岩中含有高达 54%的氧化钙的含量, 其测定主要是利用人工劳动强度较大的酸溶 EDTA 滴定法(李霞, 2014; 张晓敏, 2015), 以及需要将样品磨碎至 300 目的 X-荧光为主的仪器法(刘江斌等, 2008; 胡晓燕, 2009; 袁秀茹等, 2009; 张建波等, 2009)。碳酸盐的前处理方法主要包括湿法消解、微波消解、碱熔法等(蔡宏伟等, 2009)。微波消解快

本文由国家自然科学基金面上项目(编号: 41473061)和中国地质调查局地质调查项目(编号: 121201103000150011)联合资助。

收稿日期: 2016-03-30; 改回日期: 2016-05-17。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 宋晓红, 女, 1978 年生。硕士。从事地矿行业原子光谱方法开发。通讯地址: 100020, 北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 6 层。E-mail: fxsxh@shimadzu.com.cn。

*通讯作者: 刘建华, 女, 1963 年生。工程师。主要从事盐湖化学分析及方法研究。E-mail: 1844041600@qq.com。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Instrument Conditions

观测 方向	雾化器 类型	矩管 类型	雾化室	辅助气流速 /(L/min)	等离子气流速 /(L/min)	载气流速 /(L/min)	高频频率 /MHz	高频输出功率 /kW
轴向/径向	同心	高盐	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

表 2 各元素标准溶液浓度
Table 2 The concentrations of standard solutions

分析元素	标准曲线溶液浓度/(mg/L)					
	Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn	0	0.1	1.0	10	-	-
Al, Fe, Mg, Mn	0	-	1.0	10	100	-
K, Na	0	-	1.0	10	-	100

速,但不适用于较大的称样量及批量分析,称样量少,会影响样品的平行性。本文参考相关标准(中华人民共和国国家发展和改革委员会,2007)和文献(杜米芳,2008;陈和平等,2009;赵庆令,2009;王琿等,2010;郝媛媛,2013;卢兵等,2014;谢华林,2015),采用湿法消解碳酸盐岩矿石样品,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),采用内标法和基体匹配法相结合测定了碳酸盐岩标准物质中高达54%的氧化钙主量元素含量及其它常量微量元素的含量。该方法中将样品磨碎至70目,以减少样品粉碎难度,降低人工成本,并通过增大称样量的方法来抵消研磨粒度较大而导致样品均匀性差的问题。该方法操作简单,省时,省力,适合大批量地质调查样品的快速分析。

1 实验部分

1.1 仪器

实验仪器采用 ICPE-9000 全谱发射光谱仪(岛津企业管理(中国)有限公司)。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用

HCl 试剂优级纯试剂,实验用水为去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 1 g 样品于 100 mL 烧杯中,缓慢加入 10 mL HCl(1:1),加热微沸 1 min,加入 1 mL HF,1 mL 高氯酸,微沸至近干,待冷却后利用 5%的盐酸溶解白色残渣,转移至 100 mL 容量瓶中,用 5%的盐酸定容至刻度,待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

采用市购国家多元素混合标准样品 GSB 04-1767-2004 100 mg/L,使用 5%盐酸配制表 2 混合标准溶液。

采用市购 10 g/L 单元素硝酸钙国家标准溶液,使用 5%盐酸和 NaCl(99.99%)配制 Ca 浓度为 0 mg/L,1 000 mg/L,3 000 mg/L,4 000 mg/L 的标准溶液,并采用径向观测模式,Be 为内标元素,低灵敏线 220.861 nm 进行定量分析。

2.2 分析条件

根据样品含量以及基体干扰选择观测模式和

表 3 分析条件
Table 3 Analytical conditions

分析元素	分析波长/nm	内标波长/nm	检出限/(μg/L)	分析元素	分析波长/nm	内标波长/nm	检出限/(μg/L)
Al*	308.215	Rh 343.489	9.3	Li	670.784	-	0.1
As	193.759	Ge 209.426	23.0	Mn*	260.569	Rh 249.077	0.4
B	208.959	Ge 209.426	5.8	Na*	589.592	-	78.0
Ba*	455.403	Rh 249.077	1.8	Ni	231.604	Rh 233.477	1.8
Bi	223.061	Rh 250.429	55.0	Pb	220.353	Rh 233.477	5.3
Cd	214.438	Rh 233.477	1.5	Sb	206.833	Ge 209.426	22.0
Co	228.616	Rh 233.477	1.6	Sn	189.989	Rh 249.077	4.2
Cr	267.716	Rh 343.489	0.4	Sr	421.552	Rh 249.077	1.4
Cu	324.754	Rh 343.489	2.2	Ti	337.280	Rh 339.682	1.3
Ga	417.206	Rh 233.477	9.8	V	311.071	Rh 343.489	1.5
K	766.490	-	6.3	Zn	213.856	Rh 249.077	0.4

注: *为径向。

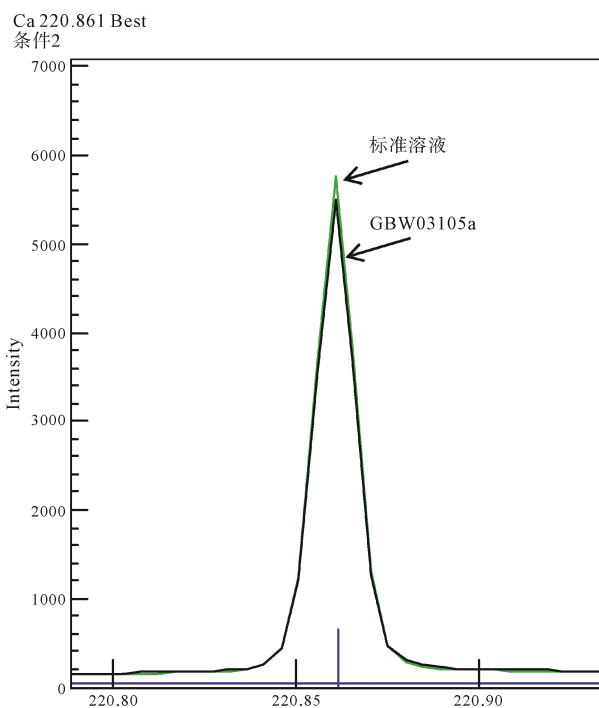


图 1 Ca 的谱峰轮廓图
Fig. 1 The spectral profile of Ca

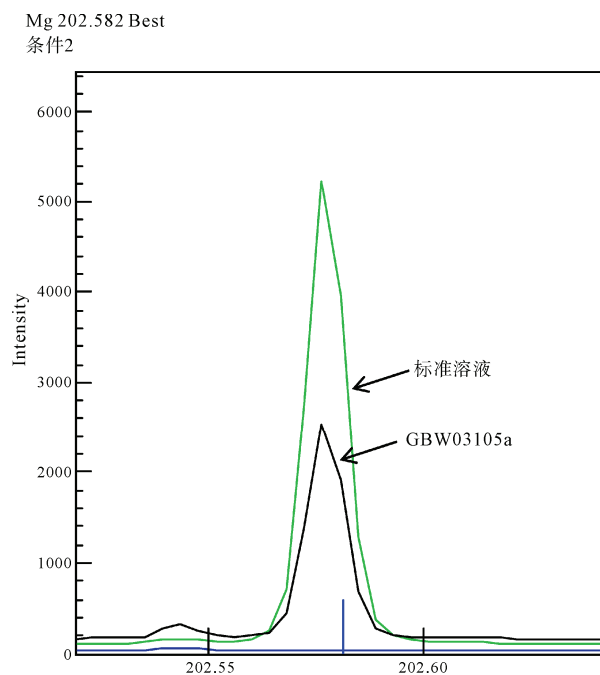


图 3 Mg 的谱峰轮廓图
Fig. 3 The spectral profile of Mg

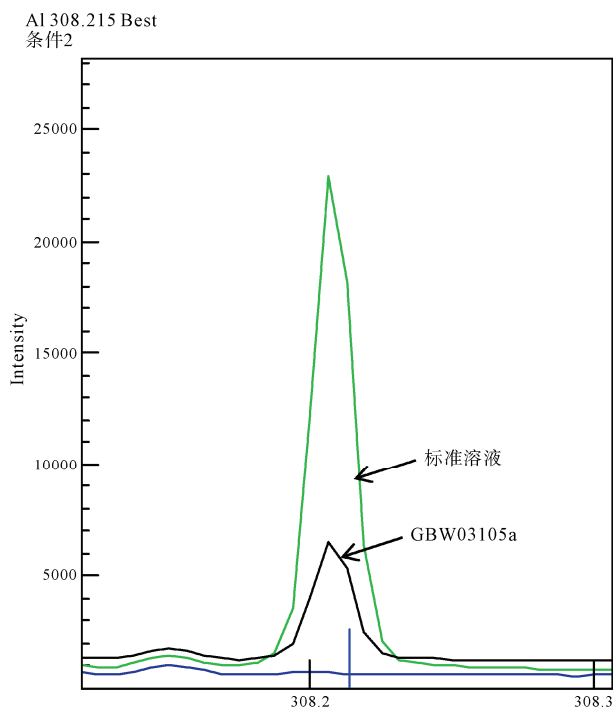


图 2 Al 的谱峰轮廓图
Fig. 2 The spectral profile of Al

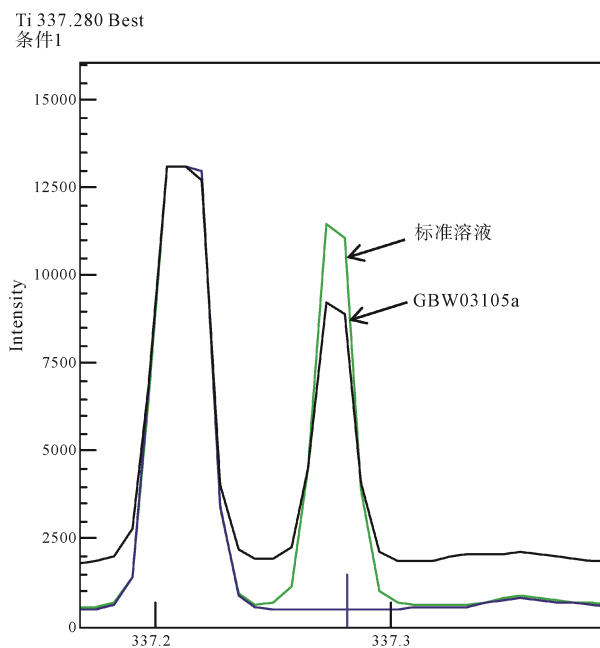


图 4 Ti 的谱峰轮廓图
Fig. 4 The spectral profile of Ti

最佳波长, 并对空白样品进行 10 次测定, 求出该波长的检出限, 见表 3。

2.3 部分元素谱峰轮廓图

在 ICP-AES 分析测试中, ICP 光源的温度可达 10 000 K, 在如此高的温度下, 绝大部分元素都被激发发光, 形成大量的发射谱线, 大量的谱线可能会存在谱线重叠(称为光谱干扰)。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时, ICPESolution 软件具有“最

表 4 碳酸盐岩标准物质分析结果/%
Table 4 Results of GBW03105a/%

元素	GBW03105a		
	标准值	测定值	RSD/%
Al ₂ O ₃	0.24±0.02	0.240 0	0.86
Fe ₂ O ₃	0.11±0.02	0.100 0	0.09
TiO ₂	0.010±0.002	0.009 0	0.64
CaO	54.03±0.09	54.040 0	0.16
K ₂ O	0.084±0.003	0.085 0	1.06
MgO	0.81±0.06	0.840 0	1.06
Na ₂ O	0.017±0.007	0.018 0	0.93
MnO	0.006 7±0.001 3	0.006 4	0.61

表 5 主常量元素稀释实验结果
Table 5 Results of dilution test

元素名称	Ca	Mg
样品测定值/(mg/L): A	3 871.0	50.10
10%样品测定值/(mg/L): B	387.7	4.98
稀释试验系数/%	100.2	99.40

佳波长优化”功能,可根据元素各波长信背比以及相互干扰等情况,自动给出最佳波长。如图 1, 2, 3, 4 所示。

2.4 灰岩矿石样品分析结果

使用 ICP-AES 法直接测量灰岩矿石标准品 GBW03105a 中的主量和常微量元素的含量,测定结果见表 4。

2.5 样品加标回收率及稀释法验证试验

根据 EPA(美国环境保护署)方法中对高含量元素干扰情况的判别方法,把样品稀释 10 倍,再进行测定,并与原样品测定结果进行比较,根据稀释试验系数,验证样品基体对主量和常量元素的干扰影响。

稀释试验系数=100%×A/(C×B)

A 为原样品测定结果; B 为样品稀释后测定结果; C 为稀释因子。

表 5 为实际样品高含量元素的测定结果及 10 倍稀释实验结果。

表 6 为实际样品微量元素加标回收率实验结果,以验证样品基体对微量元素的干扰情况。

2.6 精密度实验

分别称取 6 份平行样品,按照样品前处理方法进行处理,样品中某些元素含量较低或者未检出,则向 6 份样品中加入 1 mg/L 的标准物质,每个样品

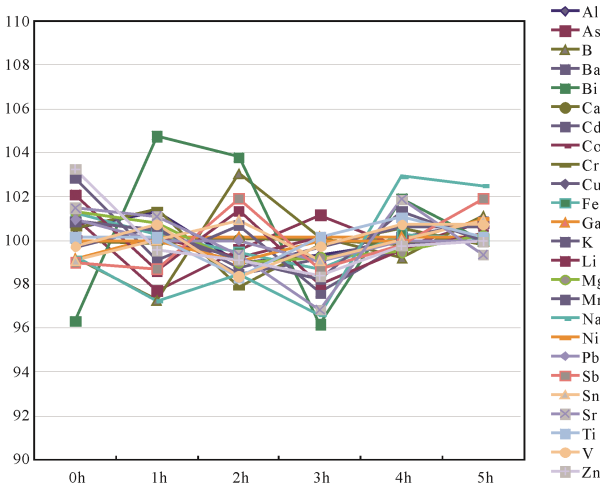


图 5 5 小时内长期稳定性实验
Fig. 5 Long term stabilities test in 5 hours

重复测定 3 次,求出 6 份样品中各元素分析结果的相对标准偏差,如表 7 所示,各元素 6 份平行样品测定的相对标准偏差 RSD 在 0.38%~3.17%之间。

2.7 长期稳定性实验

按照样品前处理方法处理一份样品,并向其中加入 1 mg/L 的标准物质,按照选择的最优波长,将该样品连续测定 5 个小时,求出该时间段内每个元素的测定值的相对标准偏差 RSD 值,以验证该方法的长期稳定性,每个元素测定结果在 96%~105%之间,如图 5 所示。

3 结论

本实验采用湿法消解碳酸盐岩矿石样品,利用 ICP-AES,采用内标法和基体匹配法相结合测定了碳酸盐岩标准物质中高氧化钙主量元素含量及其它

表 6 样品加标回收率
Table 6 Sample recoveries

元素名称	Al	As	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	K
样品测定值/(mg/L)	27.5	-	0.22	2.36	-	0.002	0.001	0.028	0.042	-	8.42
添加值/(mg/L)	10.0	0.100	1.00	1.00	1.000	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	1.00
添加后测定值/(mg/L)	37.0	0.094	1.30	3.39	0.997	0.103	0.104	0.130	0.148	0.103	9.43
加标回收率/%	95.0	94.000	108.00	103.00	99.700	101.000	103.000	102.000	106.000	103.000	101.00
元素名称	Li	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
样品测定值/(mg/L)	0.145	1.090	2.10	0.013	0.033	-	-	2.60	0.142	0.039	0.058
添加值/(mg/L)	1.000	1.000	1.00	0.100	0.100	1.00	0.100	1.00	0.100	0.100	0.100
添加后测定值/(mg/L)	1.100	2.150	3.15	0.114	0.134	1.08	0.103	3.68	0.246	0.142	0.165
加标回收率/%	95.500	106.000	105.00	101.000	101.000	108.00	103.000	108.00	104.000	103.000	107.000

表 7 精密度实验(n=6)
Table 7 Precision test(n=6)

元素名称	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	
相对标准偏差 RSD/%	0.94	1.93	2.29	0.92	3.17	0.38	0.78	1.47	0.79	0.95	0.92	1.13	
元素名称	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
相对标准偏差 RSD/%	0.57	0.90	0.92	1.09	2.44	0.81	0.80	1.93	1.16	1.21	0.95	1.12	0.91

常微量元素的含量。该方法一次溶样, 无需稀释, 能同时测定主量和微量元素的含量, 减少了样品前处理和分析测定的工作量。该方法精密度高, 适用于大批量地质调查灰岩样品的快速准确定量分析。

Acknowledgements:

This study was supported by the General Program of National Natural Science Foundation of China (No. 41473061), and China Geological Survey (No. 121201103000150011).

参考文献:

- 蔡宏伟, 武杨, 蔡微, 王志花. 2009. 微波碱消解光度法测定石灰石中二氧化硅含量[J]. 武汉理工大学学报, 31(17): 85-88.
- 陈和平, 沙艳梅, 赵学沛. 2009. 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[J]. 岩矿测试, 28(4): 367-369.
- 杜米芳. 2008. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石灰石中铁铝钙镁钾钠钛[J]. 冶金分析, 28(9): 30-33.
- 郝媛媛. 2013. ICP-AES 同时测定碳酸钙中铁、锰、铅、镉、铬等 10 种金属元素[J]. 化学分析计量, 22(1): 34-36.
- 胡晓燕. 2009. X-射线荧光光谱法测定碳酸盐岩样品中的主量元素[J]. 矿物学报, (S1): 597-598.
- 李霞. 2014. EDTA 络合滴定石灰石中钙镁含量的实验分析[J]. 盐业与化工, 13(10): 10-11.
- 刘江斌, 曹成东, 赵峰, 陈月源, 谈建安, 党亮, 余宇. 2008. X 射线荧光光谱法同时测定石灰石中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 27(2): 149-150.
- 卢兵, 杜少文. 2014. AAS、ICP-AES、ICP-MS 及 XRF 测定地质样品中铜铅锌锰的对比研究[J]. 冶金测试, 35(9): 78-81.
- 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 2007. JC/T1021.3-2007. 非金属矿和岩石化学分析方法第三部分 碳酸盐岩石、矿物化学分析方法[S]. 北京: 中国建材工业出版社.
- 王琿, 宋蕾, 杨锐明, 姚强, 陈昌和. 2010. 微波消解-ICP-OES 测定石灰石样品中的多种元素[J]. 光谱实验室, 27(5): 1925-1926.
- 谢华林. 2005. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石灰石中多种元素[J]. 冶金分析, 25(6): 67-69.
- 袁秀茹, 余宇, 赵峰, 刘江斌, 陈月源. 2009. X 射线荧光光谱法同时测定白云岩中氧化钙和氧化镁等主次量组分[J]. 岩矿测试, 28(04): 376-378.
- 张建波, 林力, 刘在美. 2009. X 射线荧光光谱法同时测定钛精矿中主次量元素组分[J]. 岩矿测试, 28(2): 188-190.
- 张晓敏. 2015. EDTA 滴定法测定石灰石氧化钙含量不确定度的评定[J]. 山西化工, (3): 34-37.

- 赵庆令. 2009. ICP-AES 法测定石灰石、白云石中的 Al_2O_3 , CaO , TFe_2O_3 , MgO , MnO , SiO_2 , TiO_2 [J]. 分析测试技术与仪器, 15(03): 179-181.

References:

- CAI Hong-Wei, WU Yang, CAI Jing, WANG Zhi-Hua. 2009. Determination of SiO_2 in limestone by spectrophotometry with micro wave alkaline digestion[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 31(17): 85-88(in Chinese with English abstract).
- CHEN He-ping, SHA Yan-mei, ZHAO Xue-pei. 2009. Simultaneous determination of major and minor elements in carbonates by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with multi-direction viewing mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 28(4): 367-369(in Chinese with English abstract).
- DU Mi-fang. 2008. Determination of multi-element in limestone by ICP-AES with microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 28(9): 30-33(in Chinese with English abstract).
- HE Yuan-yuan. 2013. Simultaneous determination of iron, manganese, lead, cadmium, chromium etc 10 kinds of metal elements in calcium carbonate by ICP-AES[J]. Chemical Analysis and Meterage, 22(1): 34-36(in Chinese with English abstract).
- HU Xiao-yan. 2009. The determination of major element in limestone by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Acta Mineralogica Sinica, (S1): 597-598(in Chinese with English abstract).
- LI Xia. 2014. Experimental analysis of calcium and magnesium content in limestone by EDTA compleximetry[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 13(10): 10-11(in Chinese with English abstract).
- LIU Jiang-bin, CAO Cheng-dong, ZHAO Feng, CHEN Yue-Yuan, TAN Jian-An, DANG Liang, YU Yu. 2008. Simultaneous determination of major, minor and trace components in limestone samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 27(2): 149-150(in Chinese with English abstract).
- LU Bin, DU Shao-wen. 2014. Contrast research on determination of Cu, Pb, Zn, Mn by AAS, ICP-AES, ICP-MS and XRF in geological samples[J]. Journal of Instrumental Analysis, 35(9): 78-81(in Chinese with English abstract).
- People's Republic of China State Development and Reform Commission. 2007. JC/T1021.3-2007. Methods for chemical analysis of nonmetal mineral and rock Part 3:Methods for

- chemical analysis of carbonate rock, mineral[S]. Beijing: China Building Industry Press(in Chinese).
- WANG Hui, SONG Qiang, YANG Rui-ming, YAO Qiang, CHEN Chang-he. 2010. Determination of multi-element in limestone by ICP-OES with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 27(5): 1925-1926(in Chinese with English abstract).
- XIE Hua-lin. 2005. Simultaneous determination of all components in limestone using in ductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 25(6): 67-69(in Chinese with English abstract).
- YUAN Xiu-ru, YU Yu, ZHAO Feng, LIU Jiang-bin, CHEN Yue-yuan. 2009. Simultaneous determination of major and minor components in dolomite by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 28(04): 376-378(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Jian-bo, LIN Li, LIU Zai-mei. 2009. Determination of major and minor components in titanium concentrates by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 28(2): 188-190(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Xiao-min. 2015. The uncertainty evaluation of calcium oxide content in limestone by EDTA titration[J]. Shanxi Chemical Industry, (3): 34-37(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Qing-ling. 2009. Determination of Al_2O_3 , CaO , TFe_2O_3 , MgO , MnO , SiO_2 , TiO_2 in limestone and dolomite by ICP-AES[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 15(03): 179-181(in Chinese with English abstract).



中国地质科学院举办建院 60 周年系列学术报告会(续)

Chinese Academy of Geological Sciences Holds Its 60th Anniversary Lecture Series (Sequel)

2016 年是中国地质科学院建院 60 周年,“庆祝中国地质科学院建院 60 周年系列学术报告”是纪念活动的一项内容,旨在传播科学精神和地学知识的同时宣传推荐中国地质科学院优秀成果和人才。

2016 年 8 月 4 日和 2016 年 10 月 21 日分别举行了第五、第六场学术报告会。

第五场学术报告会:华盛顿卡内基研究院地磁研究所高级研究员王建华,作了题为“离子探针在地球化学和宇宙化学研究中应用”的精彩报告。王建华 1995 年在美国芝加哥大学获得宇宙化学博士学位,1995—1996 在美国加州大学洛杉矶分校做博士后研究,1996 年至今在华盛顿卡内基研究院地磁研究所任离子探针专家、高级研究员和离子探针实验室主管。

第六场学术报告会:中国地质科学院地质力学研究所吕古贤研究员,作了题为“胶东金矿矿田地质研究与深部外围找矿”的精彩报告。吕古贤是我国著名矿田地质学家,其成果获得国家科技进步奖二等奖 2 项,省部级科技进步一等奖 3 项和二等奖 4 项,黄金科学技术奖 6 项。

本刊编辑部 采编