

ICP光谱法测定硅酸盐岩石中27个元素

——介绍硫载体缓冲剂

辽宁省地质矿产局实验研究中心 蒋文艳

本文采用硫载体缓冲剂,使ICP粉末射流进样方法^[1]得到提高。一次取样、单取摄谱测定元素增加到钡、铍、硼、铅、钛、锰、钒、铬、铈、镧、钆、银、铈、钇、钐、钴、铈、镍、铈、铈、镱、锡、钽、钽、铈、钽等27个元素。

测定灵敏度普遍提高2—20倍。27个元素中,有14个元素的检出限在1ppm以下,1—2ppm之间有7个。

精密度与原方法相比,14个元素中有9个明显提高,5个基本相同。从参加统计的52个数据中,相对标准偏差(RSD)在10%以内的有48个。

一、分析条件:

1. 标准的配制:将光谱纯的待测元素的氧化物与基物混合,按1, 2, 5的系列配制一套标准。其最高与最低含量级列于表1。基物组成比例为 $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$:

标准系列

表 1

系 列	元素 含量 (ppm)	Ba, Sr, Ti, Mn	Y, La, Zr, Nb, B, Cr, V Ni, Pb, Tl, W, Ta, Th, Ce	Yb, Sc, Be, Co, Sn, Mo, Ga, In	Ag
最 高		10000	1000	100	10
最 低		10	1	0.1	0.01

$\text{MgO}:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3=65:5:15:2:2:4:4$ 。

2. 仪器装置及工作条件:

装置示意图见图1。

GP₆—DL₂等离子发生器:灯丝电压9V。阳极电压8KV。阳极电流0.7—0.8A。栅极电流60mA。载样气0.4升/分。冷却气15升/分。辅助气0.7升/分。

31WI摄谱仪:光栅刻线1200条/毫米。中心波长3000Å,单透镜照明,1:1成像。狭缝宽12微米。观察高度2—7毫米。

3. 分析手续:称取20毫克经机械水磨20分钟,烘干后的样品,加入60毫克缓冲剂,磨匀、分取30毫克、110℃烘40分钟,按工作条件曝光约30秒。标准不需预先研磨、

其他条件同样品处理。天津I型感光板,暗室处理同说明书。 $\Delta P-\log C$ 绘制工作曲线。

二、实验

1. 载体缓冲剂的选择:本文对几种载体进行试验,结果沉淀硫磺的效果最好,除铬、镍、银的谱线强度差异不大外,其余13个元素都有不同程度的提高。因此选用沉淀硫磺作载体,为调整标准与分析样品之间成份的差别,加入10%的基物,使硫:基:碳=1:1:8。这种缓冲剂对全部被测元素的灵敏度都有明显的提高。见表2。

2. 内标元素的选择:为满足多元素的同时测定的需要,选用Bi、Eu、Pd、Hf分

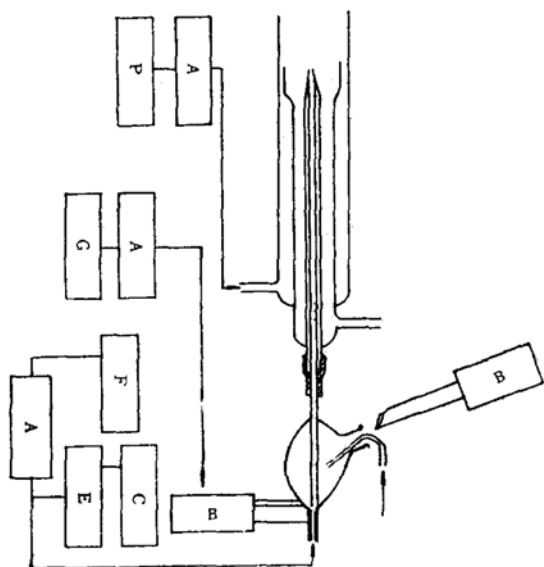


图 1

A: 流量计; P: 冷却气; G: 辅助气; F: 载样气;
C: 清洗气; E: 电磁气; B: 振源。

别作内标。从四个内标元素的黑度曲线看, 内标铍的曲线比较稳定, 波动比较少, 从铍到钡到钆, 随着挥发率的减少, 曲线波动不断增大。在选择分析元素时, 首先要注意挥发率、尽量选用挥发率相似的元素作内标, 激发的差异不是主要的问题, 当挥发率很接近时, 电位之间的差别大一点也影响不大。至于中等挥发元素, 既有原子线又有离子线, 采用原子—离子线也能获得满意的结果。这可能与 ICP光源本身比较稳定有关。

3. 最佳分析区间的选择: 采用加限制光栏的途径来观察样品在等离子炬焰中的激发情况。从18个元素在离子炬的不同部位获得的谱线强度与背景之间的变化情况说明了粉末样品不仅在通道内通过并完成高温的物理化学反应, 也在通道外的炬焰中进行, 狭

硫载体缓冲剂与无硫缓冲剂谱线强度检出限的比较

表 2

元 素	强 度		$\frac{I}{I_0}$	检 出 限 (PPm)		$\frac{B}{A}$
	硫载体缓冲剂 (I)	无硫缓冲剂 (I_0)		硫载体缓冲剂 (A)	无硫缓冲剂 (B)	
Ba	72.44	38.02	1.90	2.0	48	24
Be	37.15	14.12	2.63	0.1	0.7	7.0
B.	66.07	21.38	3.09	1.0	9.0	9.0
Zr	25.70	10.96	2.34	1.3	2.3	1.8
Pb	36.31	19.50	1.86	1.0	5.5	5.5
Ti	40.74	15.14	2.69	4.0	74.0	19.0
Mn	42.66	13.18	3.24			
Cr	38.02	19.50	1.95	1.0	5.0	5.0
V	91.20	31.62	2.88	0.4	2.3	8.0
Nb	54.95	25.12	2.19	1.0	4.4	4.4
Mo	31.62	14.45	2.19			
Sn	16.60	8.51	1.95			
La	26.92	10.47	2.57	1.3	6.0	4.6
Ag	17.38	9.12	1.90			
Y	58.88	17.78	3.31	0.3	0.9	3.0
Co	23.99	8.91	2.69	0.25	0.9	3.6
Sr	204.2	50.11	4.08	3.2	10.0	3.0
Ni	74.13	29.51	2.51			

长的通道不是最佳分析区间, 只有在离炬管上方比较近的一个偏宽的部位才是最佳分析区间。

4. 记忆效应: 用7号, 4号, 1号标

准与二氧化硅间隔摄谱, 计算结果, 7号标准含量低没有表现记忆效应。4号与1号标准对易, 中挥发元素在0.1%以下, 难挥发元素在0.1—0.3%之间。若上下两样品的含

量不超过1000倍,都能满足分析要求。

5. 基体效应: ICP粉末法也具有基体效应比较小的特点,加入30% Al_2O_3 , 20% CaO , Fe_2O_3 , 15% MgO , 10% K_2O , Na_2O 时,基体效应不明显,除镁大于15%,使钛,铅的结果稍偏高外,钙含量高至20%时,铍的结果也有稍低的现象。

三、结果与讨论:

1. 结果: 27个元素的分析线对,检出限和测定范围列于表3。为检验方法的准确度对8个部级标样做了18个元素的对照测定,部分结果列于表4。

2. 讨论:

(1) 关于硫载体缓冲剂: 硫载体缓冲剂提高元素灵敏度的效应,可由以下几方面进行讨论: 因为硫是氧族元素,具有同金属相结合的能力,熔点 120°C 、沸点 446.6°C 。当粉末样品进入等离子炬焰的瞬间、单体硫立即气化,扩散,并在高温下与样品中各种成份起化学反应形成硫化物,硫化物比氧化物及游离金属的挥发率要大得多,单位时间内被测元素进入离子炬中的原子浓度大大增加,导致谱线强度增加。

硫原子的电子亲和力大,等离子焰本身

分析线对测定范围、检出限

表 3

元 素	分 析 线 (Å)	内 标 线 (Å)	检 出 限 (ppm)	测 定 范 围 (ppm)
Ba	2335 II	Eu 2952 II	2.0	3—500
Be	2348 II	"	0.1	0.8—100
B	2496 I	Bi 2993 I	1.0	3.5—1000
Ta	2685 II	Hf 2820 II	36.5	75—10000
Tl	2767 I	Bi 2993 I	1.0	2.3—500
Pb	2833 I	"	1.0	2.5—5.00
Sn	2839 I	"	1.4	5.0—500
Ti	2842 II	Hf 2820 II	4.0	25—10000
Th	2870 II	"	11.0	26—1000
Mn	2933 II	Eu 2952 II	2.0	3—5000
	3044 I	Pa 3516 I	20.0	34—10000
Ga	2943 I	Bi 2993 I	0.4	0.8—100
W	2947 I	"	5.0	8.0—3000
Cr	3014 I	Pd 3516 I	1.0	3.2—1000
In	3039 I	Bi 2993 I	0.5	1.5—100
V	3118 II	Eu 2952 II	0.4	0.7—500
Nb	3163 II	Hf 3176 II	1.0	3.6—1000
Mo	3170 I	Bi 2993 I	1.2	2.6—500
Ce	3201 II	Hf 3176 II	21.0	44—3000
La	3245 II	Eu 3396 II	1.3	3.7—1000
Zr	3274 II	Hf 3176 II	1.3	2.7—500
	2722 II	Hf 2862 II	7.2	17.5—1000
Ag	3280 I	Bi 2993 I	0.05	0.1—10
Yb	3289 II	Eu 3396 II	0.05	0.09—20
Y	3327 II	"	0.3	1.1—500
Sc	3353 II	"	0.1	0.32—20
Co	3453 I	Pd 3516 I	0.25	0.5—100
Sr	3464 II	Eu 3396	3.2	8.4—2000
Ni	3515 I	Pd 3516	1.7	2.7—200

分析结果对照

表4

元素	GSD—1			GSD—2			GSD—3			GSD—4		
	参考值 (ppm)	ICP 值 (ppm)	RE (%)	参考值 (ppm)	ICP 值 (ppm)	RE (%)	参考值 (ppm)	ICP 值 (ppm)	RE (%)	参考值 (ppm)	ICP 值 (ppm)	RE (%)
Ba	950	904	-4.8	188	175	-6.9	615	572	-7.0	467	440	-5.8
Be	3.0	3.0	0.0	17.0	19.5	14.7	1.5	1.6	6.7	2.4	2.3	-4.2
B	4.4	4.5	2.3	11.6	9.2	-20.7	30.8	29.3	-4.9	49.9	52.5	5.2
Zr	308	304	-1.3	403	401	-0.5	220	221	0.4	188	183	-2.6
Pb	24.5	27.0	10.2	31.7	37.0	21.1	40.2	41.1	2.2	30.4	30.5	0.3
Ti	5870	5760	-18.7	1380	1370	-0.7	6360	6060	-4.7	5340	5300	-0.7
Mn	920	910	-1.1	240	250	4.2	400	371	-7.2	825	845	2.4
Cr	194	188	-3.1	12.2	12.5	2.4	87.1	80.0	-8.2	80.9	76.5	-6.0
V	120	120	0.0	16.5	16.5	0.0	120	120	0.0	119	118	-0.8
Nb	35.2	36.0	2.3	95.1	90.0	-5.4	16.2	16.8	3.7	18.2	19.8	8.8
La	40.7	45.3	11.3	90.7	89.0	-0.3	39.1	42.9	9.7	39.7	45.0	13.4
Y	22.7	21.0	-7.5	67.0	67.7	1.0	22.2	22.0	-0.9	26.4	24.0	-9.1
Co	20.4	20.2	-2.0	2.6	2.5	-3.8	11.7	10.0	-14.5	18.0	16.0	-11.1
Sr	525	528	0.6	27.6	23.5	-14.8	90.4	95.0	5.1	142	135	-4.9
Ni	75.8	74.0	-2.4	5.5	5.2	-5.4	25.7	24.7	-3.9	39.9	37.1	-7.0
Yb	2.4	2.6	8.3	11.0	11.0	0.0	2.6	2.8	7.7	2.9	2.6	-10.3
Sc	15.6	13.5	-13.5	4.4	5.4	22.7	14.0	15.2	8.6	15.4	14.3	-7.1
Ag							0.59	0.56	-5.1	0.36	0.46	27.8

又充满了带正负电荷的粒子,从而气态原子因扩散而损失的量相应减少,而气态原子停留的时间却相应增长。既增加了受激原子的浓度,也使原子与离子激发的机率增加,从而增加谱线的强度。

硫载体缓冲剂中,以碳粉与硫磺为主体,碳与硫原子一次电离的电位各为11.26 eV,和10.36 eV,与炬管中大量存在的亚稳态氩原子的激发能11.55 eV和11.71 eV相符合,因此离子线的强度明显增加。

(2) 关于元素在炬焰中的激发位置问题:从实验数据可以看出,粉末样品通过离子炬的时候,其高温下的物理和化学反应不仅在通道内进行,也在通道外的炬焰中进行,无论是难挥发元素还是易挥发元素,其最佳激发区都集中在一个偏宽的区间内,其大小可以从管口上方2—8毫米的高度,宽度是2—16毫米的范围之间。这个现象,可用炬焰的温度分布情况来解释,因为个这部

位,正是环状高温区。粉末样品虽经水磨研细,但其粒径远比气溶胶微粒的直径大得多,激发过程中需要更高的能量。另一方面,粉末样品在炬焰中停留的时间很短,也需要更高的温度才有利于激发,环形区具备能量大,温度高的条件,所以所有的元素都集中在这里激发,虽然环形区明亮的光照及大量粉末样品燃烧背景的背景强度增大一些,但其线背比却没有降低。

以上情况表明,ICP—AES粉末法不适宜用端视的形式来提高元素的灵敏度,但可以选用一定形状的限制光栏来选择最佳分析区间,达到提高灵敏度的目的。

参考文献

- [1] 陈学智、蒋文艳等:《岩矿测试》,第1卷第3期,67—70(1982)。
- [2] 扬铁钢:《分析化学》,第10卷,第7期,420—423(1982)。
- [3] ГРОВ Н. Я., УСТИМОВ А.

М., ЮДЕБЕИЗ И. Т., Ж. А. X. 678 (1973).

[5] Holdt G., Appl Spectro, 16 (3) 96-100,

[4] ЛАНТЕБЕВА Е. Ю., РУСАНОВ А. К.

1962.

ГОСТЕВА В. А., Ж. А. X, 28, 577 (1973).

Determination of 27 Elements in Silicates by ICP Spectrometry— Introduction of Sulphur Carrier-buffer

Jiang Wenyan

A sensitive analysis for determination of 27 elements by ICP-AES powder method is studied. Sulphur is used as carrier in the buffer. The sensitivity of this method is generally increased in 2-20 fold. The detection limits and the range of determination for 27 elements are reported.