

文章编号: 0254-5357(2007)03-0230-03

电感耦合等离子体原子发射光谱法 同时测定沉积岩中 15 个元素

龚迎莉, 汪双清, 沈斌

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定沉积岩样品中 K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn、Ni、V、Ga、Cu、Zn、Sr、Ba、Cr 和 B 等 15 个元素。在应用混合酸处理样品的过程中, 加入适量的甘露醇能够抑制硼的挥发。在优化选定的仪器条件中, 15 个元素的检出限为 0.0010 ~ 0.032 mg/L。对岩石国家一级标准物质 GBW 07105 ~ GBW 07108 进行检测, 各元素的测定值与标准值吻合。方法的回收率为 93.3% ~ 106.0%, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)均小于 5.2%。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 甘露醇; 多元素同时测定; 沉积岩

中图分类号: O657.31; P588.2

文献标识码: A

Simultaneous Determination of 15 Elements in Sedimentary Rock Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

GONG Ying-li, WANG Shuang-qing, SHEN Bin

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for the determination of 15 elements including K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Ni, V, Ga, Cu, Zn, Sr, Ba, Cr and B in sedimentary rock samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry was developed. The sample was dissolved in mixed acids and an appropriate amount of mannitol was added to prevent boron from volatilization. Analytical spectrum lines were carefully selected and the instrumental operating conditions were optimized. The detection limits of the method for 15 elements were 0.0010 ~ 0.032 mg/L. The method has been applied to the determination of these elements in National Standard Reference Materials including GBW 07105 ~ GBW 07108. The results obtained were in agreement with the certified values with recovery of 93.3% ~ 106.0% and precision of less than 5.2% RSD ($n=10$).

Key words: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES); mannitol; simultaneous determination of multi-elements; sedimentary rock

在油气勘探领域, 岩石样品中除构成有机质的 C、H、O、N、S 等元素以外, 还含有一些常量元素和微量元素。利用生物标志化合物在沉积岩中的分布和变化, 结合元素的分布和变化, 可以有效地判定沉积环境、划分地层、研究生油条件等^[1]。对于缺少古生物化石的地层, 利用元素的含量及其比值变化来判定沉积环境, 恢复其古水介质和古盐度, 具有十分重要的意义。

目前, 我国测量沉积岩中金属元素通常采用标准方法 SY/T 6404—1999^[2]。在沉积岩样品处理过程中, 利用混合酸溶解, 但混合酸中的氢氟酸溶解硅, 硼常以 BF_3 的形式挥发损失, 岩样中的硼难以准确测定, 故常采用碱熔法分解岩样, 再进行硼的测定。为了控制硼在样品处理过程中造成

损失, 本文选择加入适量甘露醇的样品处理方法^[3-4], 用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)^[5] 同时测定沉积岩中 K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn、Ni、V、Ga、Cu、Zn、Sr、Ba、Cr 和 B 等 15 个元素, 通过对沉积岩国家一级标准物质 GBW 07105 ~ GBW 07108 进行验证, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICPS-1000 IV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (日本岛津公司)。工作条件为: RF 发生器功率 1.2 kW (K、Na 选 0.8 kW), 冷却气流量 14.0 L/min, 等离子气流量 1.0 L/min, 载气流量 1.0 L/min, 净化气流量 3.5 L/min, 观测高度 15 mm。

收稿日期: 2006-08-23; 修订日期: 2006-10-16

作者简介: 龚迎莉 (1976-), 女, 四川大竹县人, 硕士研究生, 从事微量元素分析工作。E-mail: y. l. gong@163.com。

1.2 标准溶液和主要试剂

使用国家标准物质研究中心提供的各单元素标准溶液。采用基体匹配法,参考国家一级标准物质 GBW 07105 ~ GBW 07108 中的元素含量范围,按表 1 配制标准系列溶液。
HNO₃、HF、HClO₄均为分析纯;甘露醇溶液:2.5 g/L;实验用水为去离子水。

表 1 标准溶液系列的配制
Table 1 Calibration curves for the elements

元素	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	1	2	3	4	5
Na, Ca, B, Ba, Sr, Mn	0	1	2	5	10
Mg, K	0	1	10	20	50
Fe	0	1	10	50	100
Cr, Cu, Ga, Ni, V, Zn	0	0.1	0.5	1	2

1.3 实验方法

样品粉碎至粒径小于 100 μm ,置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 3 h,取出后移入干燥器中冷却至室温。
称取 0.5000 g 样品于 100 mL 铂金皿中,加水润湿,加入 0.5 mL 2.5 g/L 甘露醇溶液、10 mL HF、5 mL HNO₃,置于电热板上低温缓慢加热至湿盐状取下,用去离子水冲洗杯壁,加 5 mL HClO₄,加热。待白烟冒尽时,加入 8 mol/L HNO₃ 5 mL,继续加热至溶液透明,冷却后,用去离子水定容于 50 mL 石英容量瓶中。在选定的 ICP – AES 仪器条件下对 15 个元素进行测定。随同样品做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 甘露醇溶液的加入量

沉积岩中微量硼是易挥发性元素。甘露醇有络合硼的作用,使微量元素硼在硅溶解过程中不易挥发损失。按 1.3 节实验方法对岩石样品进行溶样处理,考察甘露醇溶液的加入量对岩石样品中易挥发性元素硼测定的影响,结果见图 1。由于岩石样品中硼的含量大多数低于 100 $\mu\text{g/g}$,有机试剂的存在可能改变样品溶液黏度等因素^[7],对分析结果产生影响,因此本实验选择加入 2.5 g/L 甘露醇溶液 0.5 mL。

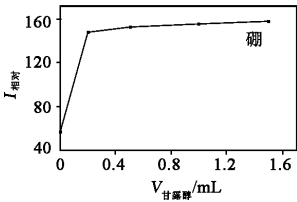


图 1 甘露醇加入量对分析元素谱线强度的影响
Fig. 1 Effect of mannitol dosage on the intensity of analytical spectral lines

2.2 共存元素的影响

按 1.3 节样品处理方法,试验考察了各待测元素之间的干扰情况,发现 Fe 对 B 的 249.68 nm 谱线存在干扰,Fe 的含量超过 100 mg/L,对 B 的测定产生正干扰^[5],而一般样品中,Fe 的含量远高于 B,本实验选择硼的次灵敏线

208.959 nm 为分析线。其他元素在实验条件下均未发现光谱干扰现象。
2.3 元素分析线和检出限
根据光谱仪每个元素可同时选择多条谱线的特点,同时考虑到共存元素的相互干扰,每个元素先选择 2 ~ 4 条谱线进行测定,最后选择出合适的分析线及扣背景点。在仪器最佳条件下对试剂空白溶液连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差计算方法的检出限(L_D)。表 2 结果表明,15 个元素的检出限为 0.0010 ~ 0.032 mg/L。

表 2 元素的分析线及检出限
Table 2 Analytical spectral lines and detection limits of each element by ICP-AES

元素	λ/nm	$L_D/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	元素	λ/nm	$L_D/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
K	766.360	0.0140	Ga	294.360	0.0010
Na	589.007	0.0030	Cu	327.369	0.0061
Ca	393.366	0.0320	Zn	213.856	0.0100
Mg	279.553	0.0068	Sr	470.771	0.0089
Fe	259.940	0.0190	Ba	455.404	0.0100
Mn	257.610	0.0210	Cr	267.716	0.0031
Ni	231.604	0.0042	B	208.959	0.0100
V	311.071	0.0020			

2.4 回收率

按 1.3 节实验方法对国家一级标准物质 GBW 07107 (页岩)进行处理和测定,计算加标后的回收率。表 3 结果表明,方法的回收率(R)为 93.3% ~ 106.0%。

表 3 方法的回收率^①
Table 3 Recovery test of the method

组分	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			$R/\%$	组分	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			$R/\%$
	本底值	加入量	测定值			本底值	加入量	测定值	
K ₂ O *	4.24	5.00	9.28	100.8	Ga	27	30	55	93.3
Na ₂ O *	0.34	0.40	0.73	97.5	Cu	41	50	89	96.0
CaO *	0.59	0.50	1.07	96.0	Zn	56	50	108	104.0
MgO *	2.07	2.00	4.12	102.5	Sr	87	100	181	94.0
Fe ₂ O ₃ *	7.69	5.00	12.80	102.2	Ba	428	200	639	105.5
Mn	160	200	367	103.5	Cr	96	100	192	96.0
Ni	33	100	130	97.0	B	155.15	100	257.32	102.2
V	86.5	100	192.5	106.0					

① 本底值为采用本法测定结果;带 * 号的组分质量分数(w)单位为 10^{-2} 。

2.5 准确度

对国家一级标准物质 GBW 07105(玄武岩)、GBW 07106 (石英砂岩)、GBW 07107(页岩)、GBW 07108(泥质灰岩)进行分析,由表 4 结果可见,本法测定值与标准值基本吻合。

2.6 精密度

用本法对国家一级标准物质 GBW 07108 进行 10 份平行测定,结果列于表 4。15 个元素的测定精密度($RSD, n = 10$)低于 5.2%。

表4 标准物质样品的分析和方法精密度^①

Table 4 Analytical results of elements in Standard Reference Materials and the precision test of the method

组分	GBW 07105		GBW 07106		GBW 07107		GBW 07108		RSD/%
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	
K ₂ O *	2.32	2.24	0.65	0.67	4.16	4.24	0.78 ± 0.04	0.78	1.2
Na ₂ O *	3.38	3.43	0.061	0.08	0.35	0.34	(0.08)	0.072	1.7
CaO *	8.81	8.9	0.30	0.35	0.60	0.59	35.67 ± 0.25	35.67	1.2
MgO *	7.77	7.88	0.082	0.098	2.01	2.07	5.19 ± 0.12	5.20	0.6
Fe ₂ O ₃ *	13.40	13.17	3.22	3.11	7.60	7.69	2.52 ± 0.07	2.52	0.9
Mn	1310	1297	155	145	173	160	434 ± 27	401	0.9
Ni	140	132	16.6	15.7	37	33	18 ± 2	15	5.2
V	167	151	33	32	87	86.5	36 ± 6	33	2.2
Ga	24.8	25.1	5.3	5.3	26	27	7.1 ± 0.8	7.5	2.6
Cu	49	46	19	18	42	41	23 ± 2	21	4.5
Zn	150	151	20	22	55	56	52 ± 4	53	2.5
Sr	1100	1053	58	53	90	87	913 ± 54	876	2.1
Ba	527	497	143	137	450	428	120 ± 12	107	0.9
Cr	134	121	20	21	99	96	32 ± 6	25	2.4
B	3.5	4.7	34	39	154	155.2	16 ± 4	19	3.0

① 带 * 号的组分质量分数(*w*)单位为 10⁻², 其他为 10⁻⁶。RSD 数据为标准物质 GBW 07108 测定 10 次的分析结果。

3 结语

在石油勘探的无机地球化学领域,常用的元素一般有 K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn、Ni、V、Ga、Cu、Zn、Sr、Ba、Cd、Cr、B 等,常用的元素含量比值有 B/Ga、Sr/Ba、Sr/Ca、Mn/Fe、Ca/(Fe + Ca)、V/Ni 等。在使用微量元素法确定沉积环境和古盐度时,相当硼含量是十分有效的,但是通常结合其他微量元素的含量及其比值(如 V/Ni、Sr/Ca、Mn/Ga)。依据采样环境、采样组分不同,有针对性地进行微量元素测量和盐度恢复方法的选择。利用不同元素在原油和地层中的富集规律,有效地结合生物标志化合物的分布、迁移和变化的一系列过程,可以追索油气运移方向、恢复古油藏,以及进行油源对比等^[1]。本文利用电感耦合等离子体原子发射光谱法可以同时测定多个元素的性能,将硼元素与其他元素的测试合并为一次实验过程。结果表明,方法准确、可靠,大大提高了工作效率。

4 参考文献

[1] 同济大学地质系. 海陆相地层辨认标志[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 171 - 175.

[2] 石油天然气行业标准. SY/T 6404—1999, 沉积岩中金属元素的电感耦合等离子体原子发射光谱分析方法[S].

[3] 张桂广, 黄奋, 孙晓刚. ICP - AES 法测定纯硅中的 Al、B、Ba、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Sr、Ti、V 和 Zn 杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1): 71 - 73.

[4] 武朝辉, 郭冬发, 崔建勇, 等. 高分辨等离子体质谱法测定地质样品中微量硼的方法研究[J]. 质谱学报, 2000, 21(5): 83 - 85.

[5] 谭雪英. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定碳酸盐岩石中 19 个元素[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 275 - 279.

[6] 朱春富, 吴琼. IC 用高纯试剂中金属杂质分析[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(3): 71 - 78.

[7] 陈新坤. 电感耦合等离子体发射光谱法原理和应用[M]. 天津: 南开大学出版社, 1987: 19.