

电感耦合等离子体发射光谱法在岩矿分析的应用

黄小龙 (广西壮族自治区第六地质队, 广西 贵港 537100)

摘要: 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 作为当前地矿分析的主要技术之一得到了广泛的应用, 该项技术有着高灵敏度、高精确度、测试范围广等优点, 并且可以同时多种元素进行测定。基于此, 本论概述了 ICP-AES 在岩矿分析中的一些技术特点、预处理的方法, 并举例说明 ICP-AES 在岩矿分析的应用。

关键词: ICP-AES; 岩矿分析

ICP-AES 全称为电感耦合等离子体-原子发射光谱 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), 该技术可以实现对七十多种元素的测定, 可以对样品中元素进行定性和定量分析。通过元素的特征谱线与位置就可以确定该种元素的存在与否, 进一步再通过特征谱线的强调采用标准曲线法就可以确定该种元素的量的多少。目前, ICP-AES 已经在岩石、矿物等的检测中得到了重要作用。

1 岩矿分析概述

岩矿分析属于地质分析测试的一个基础组成部分, 它通过化学分析手段, 借助相关检测装置, 从而得到有关地质样品的物质成分、化学结构等信息, 并将测试结果在一定不确定度条件下表示出来, 是对地质样品进行综合研究的基础。岩矿分析的样品除了传统上的岩石、矿物、土壤、水系沉积物和各种矿石, 也涉及到海洋沉积物、大气沉降物等与海洋、环境研究有关的样品。随着现代分析测试技术的发展, 使人们对对岩矿的认识从材料的宏观特性深入到了材料内部的组成、结构等微观认识, 特别是在现代光谱学的发展和应用下, 人们通过测定岩矿元素特性态间的跃迁所产生的辐射波长和强度, 可以对岩矿进行精确的测定分析。

2 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 技术特点

ICP-AES 属于原子发射光谱的一种, 因为每种元素都具有一定的原子结构, 它们都可以发射出一些特征波长的谱线, 例如铜可以发射 327.39nm、282.44nm、297.83nm 等几条特征谱线; 铅可以发射 283.31nm、280.2nm、266.31nm 等几条特征谱线。因此, 根据是否存在某些的元素特征谱线就能够确定是否存在这些元素; 根据特征谱线的强度, 再结合标准曲线法等方法就能够确定元素的含量。电感耦合等离子体发射光谱方法可以同时测定多种元素, 可以同时测出样品中的主要元素和次要元素, 目前可以实现对七十多种元素的测定, 灵敏度高, 一般可以达到 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 的级别, 操作较为简便, 具有比较高的分析效率。比如新型的等离子直读发射光谱的分析效率为一个 5 人小组每天可以分析两三百个 16 种元素的岩矿样品。

ICP-AES 法分析岩矿具有以下一些特点: ①雾化器采用高精度质量流量计进行控制, 其精度比转子流量计更高, 并且可以自动调节流量; 等离子体炬采用双向观测技术, 通过轴向观测和径向观测可以同时测定痕量元素和高含量元素; ②工作气体选用 Ar 这样对光谱背景造成的干扰比较少。原子化过程在惰性气氛中进行, 对许多元素的检测灵敏度都较高, 可以达到 10^{-9}g/L 以上, 检测精度高, 相对标准偏差在 0.5% 内; ③样品在中央通道进入过程不会发生

自吸或者自蚀问题, 具有很宽的线性测量范围, 测量的动态范围宽达 5~6 个数量级; ④对于复杂基体样品可以通过软件的多组分光谱拟合技术解决谱线干扰问题, 通过 MSF 校正的待测元素可以扣除背景和重叠光谱干扰, 使校正曲线的线性相关系数提高到 0.999~0.9999 以上; ⑤可以实现多元素同时分析, 提高了岩矿分析的效率和经济性。正是由于上述的优点和特性, 使 ICP-AES 技术取得了很大的进展, 并越来越多地被应用于岩矿分析领域。

3 ICP-AES 方法岩矿分析的预处理方法

在岩矿样品的组成种, 主要成分多数硅酸盐类的岩石, 比如花岗岩、玄武岩、页岩等, 以及各种不同的矿物, 比如黄铁矿、磁铁矿、锰矿石等, 因此岩矿试样的预处理有以下三个特点: ①通常需要用 HF 酸与 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 等高沸点含氧酸的混合酸分解样品种的硅酸盐和矿物, 这样可以将样品中的硅转化成 SiF_4 挥发掉。无机酸的选择根据样品中的阳离子种类进行区分, HCl 也是经常被选用的, 但很多是含铝或铁离子的酸性硅酸盐的岩矿样品, 只是用 HCl 不容易将其分解, 就要采用氢氟酸或 HF- H_2SO_4 、HF- HClO_4 联用的酸进行预处理; ②很多难以用酸溶解的硅酸盐岩矿试样或者难熔氧化物可以用碳酸钠熔融法将其转化为硅酸钠、铝酸钠或可以盐酸分解的物质, 也可以采用过氧化钠、氢氧化钠、偏硼酸锂等熔剂高温熔融的方法分解难溶矿物, 可以有效地分解含氧的铝矿、钛矿、锡矿等, 也可以分解锆石、云母等难溶硅酸盐; ③对于某些特别难溶或难熔的岩矿样品如尖晶石、金红石等, 往往需要在高压密闭容器中进行微波消解。

4 电感耦合等离子体发射光谱法在岩矿分析的应用例子

4.1 ICP-AES 法测定锡矿石中的锡

王明芳等采用 Na_2O_2 碱熔消解锡矿石样品, 10% 的 HCl 溶液进行酸化, 采用 ICP-AES 法对样品中的锡含量进行测定, 按照 3 倍标准方差计算出检出限在 $20\mu\text{g/g}$ 左右, 再采用国家一级标准物质 GBW07281、GBW07282 进行验证, 说明该方法检测精度较高, 标准偏差小, 符合国家标准值。且操作简便, 分析效率高。其标准样品测定结果下表所示:

表 1 标准样品测定结果 (%)

标准物质编号	标准值	测定值	RE
GBW07281	4.47	4.50	0.67
GBW07282	1.27	1.28	0.79

4.2 ICP-AES 法同时测定钒钛磁铁矿中钒钛钴镍

表2 方法准确度

标准物质	测定	w _b /%				RE/%
编号	组分	分次测定值		平均值	标准值	
GBW 07225	Ti ₂ O ₅	9.71	9.67	9.68	9.72	-0.41
		9.66	9.69			
	V ₂ O ₅	0.256	0.250	0.253	0.258	-1.94
		0.254	0.252			
	Ni	0.0084	0.0083	0.00832	0.0083	0.24
		0.0082	0.0084			
	Co	0.016	0.014	0.015	0.016	-6.25
		0.015	0.015			

王立平等使用 1.5g Na₂O₂ 的对钒钛钴镍矿样进行熔融,再用 10mL HCl 提取,采用 ICP-AES 法测定样品中的 V₂O₅、

(上接第 120 页)杆菌发酵饲料饲喂仔猪,发现该发酵饲料能提高仔猪的生长性能,节约饲料成本,增加经济效益。在畜禽生产总成本中,饲料成本占 50% 以上,微生物发酵饲料的应用与提高畜禽养殖业的经济效益密切相关。微生物发酵饲料能改善家禽肉品质,提高生长和生产性能,维持肠道自然平衡,增强动物的免疫应答。

4 总结

微生物发酵是提高饲料营养价值的有效技术,对动物的生长性能和肠道生态系统有着有益的影响,微生物发酵饲料可以提高动物的免疫功能,减少动物胃肠道病原菌的侵袭,可以作为减少抗生素使用的一种替代方法。虽然仍有许多困难需要克服,例如需要进一步改进发酵技术,但微生物发酵饲料一般具有很大的价值,而且使用当地可得发酵饲料成分,特别是在发展中国家,不仅可以降低饲料成本,提高经济效益,确保畜牧业的利润,而且还可以发展绿色生态,减少环境污染。

(上接第 119 页)以 β -甲基-戊二酸单甲酯的浓度对峰面积进行线性回归: $y=0.0043x+6.6767$, $R^2=0.9966$ 。结果表明, β -甲基-戊二酸单甲酯在标示量的 80%~120% 浓度范围内与峰面积的线性关系良好。

2.2.6 范围

根据以上项目的验证情况得到该检测方法适用于检测 β -甲基-戊二酸单甲酯的浓度范围是 60 μ L/mL-95 μ L/mL。

3 结论与总结

本方法采用气相色谱法测定 β -甲基戊二酸单甲酯的含量,因 β -甲基戊二酸单甲酯没有常规条件下能够稳定贮存的纯度高的对照品,所以不能够采用外标法进行标定。本方法采用的是面积归一化法,其色谱条件简单易达到,

TiO₂、Co 和 Ni。选择钒、钛、钴、镍的分析谱线分别为 292.4nm、334.9 nm、230.7nm、231.6nm,在 10 稀释因子为条件下测定的检出限为 0.05~0.17 μ g/g。用国家一级钒钛磁铁矿标准物质 GBW 07225 (原矿)等验证其准确度为相对误差 < 5%。

5 结语

ICP-AES 在岩矿分析等方面的研究很多,随着对地质分析中常量和痕量元素的测定准确度和精密度的要求日益严格,以及对测试效率要求的提高,ICP-AES 在岩矿分析领域具有检测快捷,适宜批量生产需求。

参考文献:

- [1] 王明芳,耿海燕,韩文娟.ICP-AES 法测定锡矿石中的锡[J]. 广东化工,2019,46(8):185-186.
- [2] 王立平,杨明灵,张丽等.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钒钛磁铁矿中钒钛钴镍[J]. 岩矿测试,2012,31(3): 450-455.

作者简介:

黄小龙(1988-),男,汉族,广西兴业人,大学本科,岩矿测试工程师,研究方向:岩矿实验测试、化学分析研究。

参考文献:

- [1] 王佰涛,杨文玲,王一雯,等.微生物发酵饲料的特性,作用机制及应用研究[J]. 中国饲料,2020,000(011):110-116.
- [2] 黄波,赵斌,陈鹏,等.微生物发酵饲料的生产及其应用[J]. 农产品加工,2018,000(011):68-70.
- [3] 陈士伦.微生物发酵饲料在养殖业中的应用研究[J]. 中国饲料,2018,000(014):24-27.
- [4] 宋立立,王恩.微生物发酵饲料在畜禽养殖中的应用进展[J]. 饲料研究,2020,v.43;No.507(08):144-147.
- [5] 余宝,兰小燕,何志军,等.我国微生物发酵饲料研究进展[J]. 养殖技术顾问,2019,000(010):6-8.
- [6] 李金库,韩淑敏,李松哲,等.微生物发酵饲料在畜禽养殖中的应用进展[J]. 黑龙江八一农垦大学学报,2019,v.31; No.154(05):55-58.
- [7] 韩淑敏,张帆,李琦,等.微生物发酵饲料在畜禽养殖中的应用进展[J]. 黑龙江畜牧兽医,2018,000(007):39-41.

计算方法便捷直观。上述方法学考察项目的结果表明,该方法的精密性、中间精密性、专属性、耐用性、线性关系、范围均符合要求,该方法能够很好的测定出 β -甲基戊二酸单甲酯的含量数据。相较于原测定方法酸碱滴定法,该方法可以避免二酸等酸性物质的误判,其专属性更高,测定更准确;且仪器测定比人工滴定的不确定因素更少,结果更稳定可靠。

参考文献:

- [1] Stoll M,Commarmont A.A New synthesis of muscone[J].Helv Chin Acta.1947(31)1435-1438.
- [2] 陈尚标.以环己酮为原料合成十二烷二酸二甲酯的气相色谱分析法[J]. 化学工程师,2007(06).