

微波等离子体原子发射光谱法(MP-AES)测定地质样品中的常量和微量元素

Terrance Hettipathirana Phil Lowenstern

(安捷伦科技公司, 澳大利亚)

摘要 建立了微波等离子体原子发射光谱法(MP-AES)测定地质样品中的常量和微量元素的方法, 四酸(盐酸+硝酸+高氯酸+氢氟酸)消解样品, 得出了使用4200 MP-AES仪分析地化认证参考物质中常规金属元素(Ag, Cu, Ni, Pb和Zn)的结果, 测定样品结果的相对标准偏差落在 $\pm 10\%$ 范围内, 另外, IEC和FLIC模型可成功校正光谱干扰。MP-AES仪无需使用乙炔等危险气体, 极大提高了实验室安全性并显著降低了运行成本。MP-AES仪已成功应用于地化样品的分析中, 结果准确可靠。

关键词 4200 MP-AES; 地化认证参考物质; 常规金属元素检测

中图分类号: O657.31; TH744.11 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2015)01-0041-04

Determination of Major and Minor Elements Contained in Geological Samples by Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES)

Terrance Hettipathirana, Phil Lowenstern

(Agilent Technologies, Australia)

Abstract A determination method for major and minor elements including Ag, Cu, Ni, Pb and Zn was investigated by MP-AES. The sample was pretreated by $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$. The proposed method was validated by the analysis of geochemical certified reference materials within $\pm 10\%$ standard deviations (SD). In addition, the spectral interference could be corrected by the use of IECs and FLIC models. No dangerous gas such as acetylene adopted in MP-AES methods might greatly improve the laboratory safety and significantly reduce the running costs. It was successfully applied for the analysis of geochemical samples with satisfactory results.

Keywords 4200 MP-AES; geochemical certified reference materials; base metals detect

0 前言

商业实验室在开发地化样品的原子光谱分析方法时遇到了很多困难。地化分析的浓度范围可以从常量元素的百分含量水平到痕量元素的 $\mu\text{g/g}$ 水平。例如, Cu在目标钻井中的浓度可达到百分含量水平, 勘探时的浓度为 $\mu\text{g/g}$ 级, 在选择性浸出中的浓度为亚 $\mu\text{g/g}$ 级。除了分析所需的

宽工作范围外, 高水平的总溶解态固体、谱线叠加引起的光谱干扰以及易电离元素(EIE)引起的非光谱干扰等, 即使对经验丰富的分析化学家来说也是极大的挑战。火焰原子吸收光谱仪(FAAS)一直以来都是地化分析的理想选择, 但是现在人们更倾向于检测限更低、分析成本更低、使用更简便、更安全的仪器, Agilent 4200 MP-AES正是FAAS的理想替代品^[1-4]。

4200 MP-AES 的推出大大扩展 MP-AES 的应用范围,完全涵盖了极富挑战性的地化样品。第二代 4200 MP-AES 拥有先进的微波腔和炬管,能够应对溶解态固体含量高的样品,与 FAAS 相比,它的检测限更低,工作范围更宽。MP-AES 使用氮气运行,无需使用昂贵且危险的气体(如乙炔),大大提高了安全性,而且即使在偏远地区也可实现无人值守的运行。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 4200 MP-AES(安捷伦科技有限公司):MP-AES 使用杜瓦瓶氮气运行。氮气可由瓶装气体 Agilent 4107 氮气发生器供应。氮气发生器缓解了偏远地区采购气体或者大都市很难供应分析级气体的困难。采用了多功能进样系统-惰性 OneNeb 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室、橙色/绿色泵管和 10 r/min 的泵速。这样的设置能够很好地控制等离子体中的基体载入量,而且也不会影响检测限。

质量流量控制的雾化器气体,能够在分析总溶解态固体含量高的样品时提供短期以及长期样品雾化稳定性。仪器运行时采用了快速顺序分析模式和帕尔帖冷却 CCD 的检测器以及 MP Expert 软件,保证同时轻松准确校正背景及光谱干扰。方法参数见表 1。

表 1 分析方法参数

Table 1 MP-AES operating parameters	
参数	数值
雾化器	OneNeb
雾化气流速	0.4 L/min
雾化室	双通道玻璃旋流
泵速	10 r/min
样品泵管	橙色/绿色
废液泵管	蓝色/蓝色
内标泵管	橙色/绿色
自动进样器	Agilent SPS3
读取时间	Ag 5 s, 其它元素 3 s
重复次数	3
快泵	打开
取样吸入延迟时间	30 s
冲洗时间	120 s
稳定时间	20 s
背景校正	自动
气源	杜瓦 N ₂

实验用水为二次去离子水,所用试剂为分析纯或优级纯。

1.2 样品和校准标准样品制备

分析了两种标准参考物质(GeoStats Pty Ltd)以验证方法:GBM398-4 低品位 Cu-Pb-Zn 红土矿和 GBM908-14 Cu-Zn-Pb 硫化矿。

准确称取 0.4 g(精确至 0.000 1 g)样品,使用 HNO₃-HCl-HClO₄-HF 四酸消解,将混合物消解至近干,冷却后使用 HCl(30%)溶液将消解液定容至 100 mL 的容量瓶中,摇匀。这样相当于将样品稀释了 250 倍。四酸消解能够提供几乎消解完全的样品以供分析。使用 HNO₃(6%) 和 HCl(19%)制备所有的校准溶液。

2 结果与讨论

2.1 波长选择和背景校正

表 2 给出了分析谱线选择以及所使用的背景和干扰校正方法。选择的波长能提供最小的光谱干扰以及宽的动态线性范围,无需进行费时的样品稀释和重新分析。使用橙色/绿色泵管和连接样品泵管的“Y”型连接器吸取镧(10 mg/L)内标溶液。之所以选择镧元素作为内标,是因为它很少出现在地化样品中。当相关系数大于 0.999,并且每个标准样品的校准拟合误差小于 10%时,认为校准曲线可接受。对所有波长进行线性曲线拟合。

表 2 分析物谱线选择、背景校正以及干扰校正方法

Table 2 Analytical spectral lines, background and interference correction methods

元素	波长/nm	类别	背景校正	干扰校正	可能的干扰
Ni	305.082	分析物	自动		La
Ag	328.068	分析物	自动	IEC	Cu, Ti
Ti	334.940	IEC	自动		
Pb	405.781	分析物	自动		La, Ti
Zn	481.053	分析物		FLIC	La, Sr 和 Ti
Cu	510.554	分析物		FLIC	Al ₂ O ₃ 和 La
Lu	547.669	内标		FLIC	Ni, Ti

2.2 光谱干扰校正

地质样品中含有多种浓度不一的元素,有些元素会造成光谱干扰。4200 MP-AES 的连续的波长覆盖范围覆盖了所有可用的波长,而且 MP Expert 软件具有全面的波长数据库,可帮助选择合适的波长并识别可能的干扰。在分析地质样品时,使用了安捷伦快速线性干扰校正(FLIC)和传统的干扰元素校正(IEC)进行干扰的校正。FLIC 是一种先进且易于使用的背景校正方法,还可校正光谱干扰。使用传统干扰元素校正(IEC)对 Ag

328. 068 nm 处的多谱线干扰进行了校正。使用 MP Expert 软件中内置的简单步骤生成 IEC 因子。使用了单元素银(1 mg/L)标准样品以及 100 $\mu\text{g/mL}$ 和 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 单元素干扰物标准样品来生成 IEC 因子。选择的干扰物标准样品浓度反映了样品中干扰物的浓度。使用 FLIC 模型校正 Al,Ti,La 和 Sr

对 Zn,Cu 和 Lu 的光谱干扰。例如,如果样品中存在百分水平的铝,铝的发射谱线会干扰 Cu 510. 554 nm 谱线。建立一个含高浓度铝干扰模型的 FLIC 模型能校正铝对 Cu 510. 554 nm 谱线的光谱干扰。图 1 描绘了使用 FLIC 校正 Ni 和 Ti 对 Lu 的干扰。

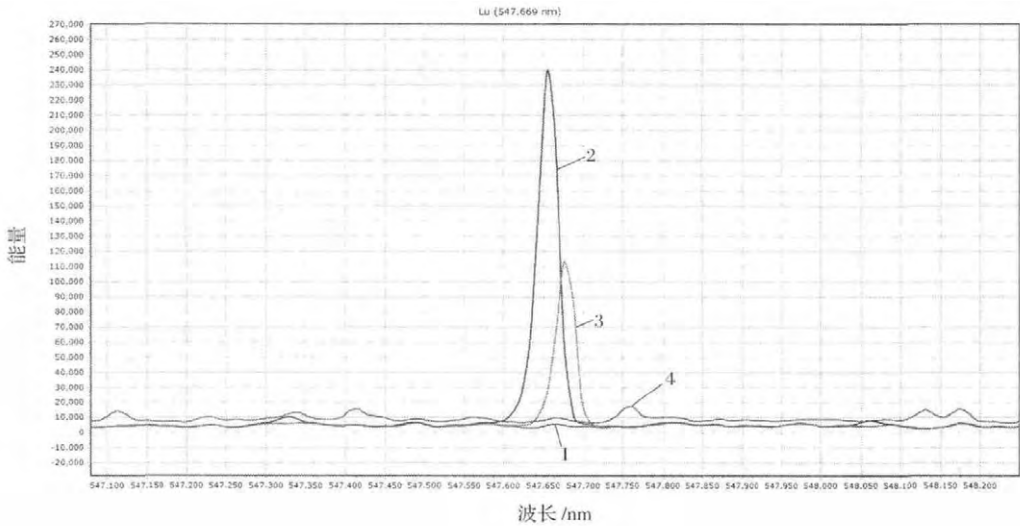


图 1 FLIC 使用空白(1)、Lu(2)、Ni(3)以及 Ti(4)时 Ni 和 Ti 对 Lu 547. 669 nm 谱线的干扰
Figure 1 Interference of Ni and Ti on Lu as corrected by FLIC.

表 3 给出了运行空白和单元素分析物以及干扰物标准样品的 FLIC 序列。如果样品中含有其它对分析元素谱线造成光谱干扰的元素,可以进行更多的 IEC 校正,或者可在 MP Expert 中创建更多 FLIC 模型。

表 3 FLIC 序列

Table 3 FLIC sequence $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$

分析物/ nm	空白	分析物	干扰物	干扰物	干扰物	干扰物	干扰物
			Al	Ti	La	Sr	Ni
Zn (481. 053)	校准	10	x	100	100	100	x
Cu (510. 554)	校准	10	1 000	x	100	x	x
Lu (547. 669)	校准	10	x	100	x	x	100

3 样品测定

两种标准参考物质的 MP-AES 法分析结果见表 4。在当前的方法条件下,重复 10 次四酸消解方法空白以测定方法检测限(MDL)。MP-AES 法测定的样品结果落在 $\pm 10\%$ 标准浓度范围内(表 4 所示为固体样品的结果)。结果表明通过 IEC 校正光谱干扰,MP-AES 能够测定低水平的银。在宽的浓度范围内

Cu 和 Zn 等元素的测定结果非常好(测定范围分别为:Cu 0. 39%~2. 37%,Zn 0. 51%~4. 27%),表明 MP-AES 法具有宽的样品测定动态范围。

表 4 使用 4200 MP-AES 测定参比物质的 MDL 和回收率

Table 4 MDL and recoveries for reference materials determined by MP-AES

项目			标准物质 GBM398-4			标准物质 GBM908-14		
元素	单位	MDL	MP-AES 标准值	回收率/%		MP-AES 标准值	回收率/%	
Ag	mg/kg	1	45.8	48.7	94	298.7	303.7	98
Cu	%	0.002	0.37	0.39	95	2.30	2.37	97
Ni	%	0.002	0.39	0.41	97	-	-	-
Pb	%	0.002	1.08	1.17	92	3.24	3.30	98
Zn	%	0.002	0.50	0.51	98	4.24	4.27	99

4 结论

使用 Agilent 4200 MP-AES 分析地化标准参考物质的结果表明,MP-AES 仪是您应对具有挑战性的地化样品分析的理想选择。新一代微波导波技术和炬管产生的等离子体能够测定样品中从 $\mu\text{g/g}$ 水平到百分含量水平的元素。连续的波长范围和全面的波长数据库让您可以选择能够最大限度降低光谱干扰并最大化工作范围的波长。另外,IEC 和

FLIC 模型可成功校正光谱干扰。

MP-AES 无需使用乙炔等危险气体,极大提高了实验室安全性并显著降低了运行成本。无需使用昂贵的气体还意味着可以在偏远地区进行无人值守的 MP-AES 仪操作。

参考文献

[1] 樊颖果,徐国津. 原子吸收光谱和原子发射光谱法测定酸雨中钾、钠、钙、镁方法比较[J]. 中国无机分析化学,

2013,3(2):28-31.

[2] John Cauduro. 微波等离子体原子发射光谱仪(MP-AES)测定米粉中的常量、微量和痕量元素[J]. 中国无机分析化学,2014,4(3):82-84.

[3] Craig Taylor. 微波等离子体发射光谱法(MP-AES)测定矿石中的贵金属元素[J]. 中国无机分析化学,2013,3(Z1):1-4.

[4] Phuong Truong, John Cauduro. 微波等离子体原子发射光谱法(MP-AES)测定果汁中的常量元素[J]. 中国无机分析化学,2014,4(4):62-64.

2015(第九届)中国科学仪器发展年会 (ACCSI 2015)通知

备受瞩目的中国科学仪器行业年度盛会——“2015 中国科学仪器发展年会(Annual Conference of China Scientific Instruments 2015, ACCSI 2015)”将于 2015 年 4 月 22 日在北京隆重召开。预计将有数百位仪器企业负责人、专家、资深用户出席本届年会,同时还将吸引来自相关政府部门、相关学会协会、投资机构及数十家国内外专业媒体等近百位嘉宾。

“中国科学仪器发展年会 ACCSI”自 2006 年以来已成功举办八届,已经成为中国科学仪器行业影响力最大的高端会议之一。年会旨在促进中国科学仪器行业“政、产、学、研、用、资”等各方的有效交流,力求对中国科学仪器行业的最新进展进行较为全面的总结,力争把最新的行业政策法规、最前瞻的市场信息、最具有代表性的仪器新产品、新技术在最短时间内呈现给各位参会代表。

时 间:2015 年 4 月 22 日

地点:北京

主办单位:

协办单位:

中国仪器仪表行业协会

首都科技条件平台

中国仪器仪表学会

我要测网(woyaoce.cn)

中国仪器仪表学会分析仪器分会

仪器信息网(instrument.com.cn)

ACCSI 2015 九大亮点

亮点一:剖析行业总体运行态势、市场需求情况,预测行业发展趋势

亮点二:行业领军人物聚集“科学仪器发展高峰论坛”,观点碰撞,激发思考

亮点三:权威发布《2014 年度中国科学仪器行业发展报告》

亮点四:特邀科学仪器技术前瞻报告,展望下一个技术引爆点

亮点五:汇集“政、产、学、研、用、资”精英人物,交流整合促发展

亮点六:聚焦仪器研发、成果转化对接、仪器制造、仪器标准等产业发展瓶颈,推动行业前行

亮点七:探讨互联网营销及电子商务前沿,助力企业腾飞

亮点八:组织新技术在热点领域的应用分会场,汇集最新应用技术报告

亮点九:颁发年度厂商、年度新产品、年度人物等多项行业大奖,引领行业发展

会务组联系方式

参会报名及赞助:010-51654077-8055 杜女士

媒 体 合 作:010-51654077-8030 魏先生

Email:accsi@instrument.com.cn