

电感耦合等离子体质谱/发射光谱法 测定地球化学样品前处理条件的优化选择

张元*, 赵文志, 梁中恺, 孙彦峰, 谢旭, 李明亮

(中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心分析测试实验室, 黑龙江哈尔滨 150086)

摘要:通过改变混合酸(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)中高氯酸的比例,采用石墨管加热消解和电热板加热消解2种方式,残渣用逆王水提取,3%稀硝酸定容测定,建立了一种理想的酸分解方法用于电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)测定地球化学样品主、次、痕量元素。结果表明,当使用10 mL逆王水、5 mL氢氟酸、石墨管加热消解(加入2~3 mL高氯酸),或电热板加热消解(加入3~4 mL高氯酸分解试样),使用10 mL 50%逆王水提取,对主、次、痕量元素分解效果都有提高,尤其对主量元素分解效果的提高最为明显。测定结果显示,5种元素方法检出限在0.011~42.8 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差($n=9$)在2.06%~7.56%,精密度和准确度均满足地质实验室质量管理规范要求,可快速、准确测定地球化学样品中的多元素。

关键词:地球化学样品;石墨管加热消解;电热板加热消解;电感耦合等离子体质谱/发射光谱法

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0245-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.050

Optimization and selection of pretreatment conditions for determination of geochemical sample by ICP-MS/OES

ZHANG Yuan*, ZHAO Wen-zhi, LIANG Zhong-kai, SUN Yan-feng, XIE Xu, LI Ming-liang

(Analysis and Testing Laboratory of Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Harbin 150086, China)

Abstract:An ideal sample acid decomposition method is established and used to determine major, minor and trace elements in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry/emission spectroscopy (ICP-MS/OES) through changing the ratio of perchloric acid in the mixed acid (hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid), employing graphite tube heating digestion and hot plate heating digestion modes, extracting the residue by reverse aqua regia, and using 3% dilute nitric acid for constant volume and measurement. Results show that the decomposition efficiencies of major, minor and trace elements can be improved by using 10 mL reverse aqua regia, 5 mL hydrofluoric acid, graphite tube heating digestion with 2-3 mL of perchloric acid, or by using a hot plate for digestion, adding 3-4 mL of perchloric acid to decompose the sample and using 10 mL of 50% reverse aqua regia to extract. Especially the decomposition effect of major elements is improved more significantly. Detection results show that detection limit for five elements is between 0.011-42.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and relative standard deviation ($n=9$) is between 2.06% and 7.56%. Both the precision and accuracy of this method meet the requirement from geological laboratory management regulations. Multiple elements in geochemical samples can be determined quickly and accurately by this method.

Key words:geochemical samples; graphite tube heating digestion; hot plate heating digestion; ICP-MS/OES

随着科学技术的进步,先进的分析设备有效提高了测试能力,目前地球化学中多元素样品的测定主要有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[1-5]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6-8]及X射线荧光光谱法(XRF)^[9]。其中电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)以灵敏度高、线性范围宽、可多元素同时测定等优势广泛应用于地球化学样品中多元素的分析^[10]。ICP-MS和ICP-OES测定地球化学多元素样品的前处理常用方法主要有碱熔法^[11-13]、常压酸溶法^[14]、石墨管加热消

解法^[15-16]、微波消解法^[17]、高压密闭消解法^[18]等。

不同地域地质成分差异性大,样品基体成分复杂,对测试元素影响较大,使测试结果不理想,影响了地质成图效果。本文中通过改变混合酸中高氯酸的比例,采用逆王水对试样进行分解、提取,减少盐酸用量以降低氯离子产生的多原子干扰;利用高氯酸恒沸点高、高氯酸根离子稳定、大多数金属盐类易溶于水的特点,增加高氯酸用量以延长试样分解过程,改善了难溶矿物的分解效果,对主、次、痕量元素测试结果显著提高。并对2种加热消解方式进行比

收稿日期:2020-08-20;修回日期:2021-04-28

基金项目:中国地质调查局项目(DD20191014)

作者简介:张元(1985-),男,本科,工程师,从事地球化学与生态样品分析测试工作,通讯联系人,zhuanlexus@163.com。

较,找出每种方法适宜的高氯酸用量,优化分析方法和提高分析效率。

1 试验部分

1.1 仪器及工作条件

Thermo X Series 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);测试前进行交叉校准及质量校准,调谐优化参数,清洗截取锥和采样锥。

仪器参数工作参数:射频功率 1 200 W,冷却气流量 15 L/min,辅助气流量 0.8 L/min,雾化气流量 0.79 L/min,扫描次数 5 次,测定次数 5 次,质量通道数 3,停留时间 10 ms,雾化室温度 3℃。

ICAP 6300 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。

仪器工作参数:射频功率 1 150 W,冷却气流量 12 L/min,辅助气流量 0.5 L/min,雾化气流量 0.8 L/min,雾化器压力 0.25 MPa,测定方式峰面积,积分时间 2 s,重复测定次数 2 次。

1.2 材料与主要试剂

混合标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,将溶液逐级稀释到所需浓度。

Rh 和 Re 标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,将溶液稀释到 10 ng/mL 。实验用水超纯水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯,购自四川成都科隆化工有限公司。

1.3 试验方法

主要考察比较石墨管加热消解和电热板加热消解对测试结果的影响,以及盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(四酸)中高氯酸不同比例进行研究,试样分解的具体流程如下。

(1)电热板加热消解。称取 0.100 0 g 试样于聚四氟乙烯坩埚中,以少量水润湿样品后,加入 10 mL 逆王水、5 mL 氢氟酸、0.5 mL 高氯酸,盖上坩

埚盖,置于控温电热板上 110℃ 保持 4 h 进行预消解,揭开坩埚盖,同时电热板升温至 210℃,待高氯酸白烟冒尽后,降低电热板温度至 200℃;加入 50% 逆王水 10 mL 提取 15 min,取下,冷却后移入 50 mL 试管中,用 3% 硝酸溶液定容,摇匀,待测。随同样品处理 2 份空白溶液,按选定的仪器工作参数进行测定。

(2)石墨管加热消解。称取 0.100 0 g 样品于聚四氟乙烯罐中,放入全自动石墨消解仪中,所需消解酸及水放置于仪器自带试剂罐中,混合试剂及浓度仪器均可按程序设定调节。在操作台设置程序:自动吸取加入 10 mL 逆王水、5 mL 氢氟酸、0.5 mL 高氯酸,自动加盖后,设置程序升温至 110℃ 保持 4 h 进行预消解;自动揭盖后,设置温度至 210℃,消解时间为 40 min,待高氯酸白烟冒尽后,设置温度至 200℃,自动调节酸量为 50% 逆王水加入 10 mL 进行提取,保持 15 min 后停止加热,自动调节酸量为 3% 硝酸溶液定容至 50 mL,吹匀后待测。随同样品处理 2 份空白溶液,按选定的仪器工作参数进行测定。

以上 2 种方法分别加入 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5 mL 高氯酸消解,每种不同酸度分别由 10 mL 50% 逆王水提取。

2 结果与讨论

2.1 高氯酸用量对结果的影响

为确定高氯酸用量,石墨管加热消解和电热板加热消解分别选取高、中、低不同元素含量的岩石、土壤、水系沉积物系列国家一级标准物质,每类标准物质进行 5 组各 9 次重复分析,5 组试样中分别加入 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5 mL 高氯酸(其他步骤按照 1.3 节进行),比较不同高氯酸用量情况下标准物质的准确度,以确定高氯酸用量。不同高氯酸用量情况下,各类标准物质中 TFe_2O_3 、CaO、La、W、Bi 元素 9 次实测值平均值与标准值之间的相对误差见表 1、表 2。总的来说,各元素测定值的相对误差总体趋

表 1 石墨管加热消解在不同高氯酸用量下的测试结果

标准物质编号	测定元素	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	不同高氯酸用量 9 次实测值的平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					相对误差/%				
			0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL	0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL
GBW07727(GSR18)	TFe_2O_3 ^①	13.76 \pm 0.26	11.23	12.98	13.78	13.75	13.79	-18.39	-5.67	0.15	-0.06	0.24
	CaO ^②	7.58 \pm 0.11	6.54	6.98	7.56	7.63	7.57	-13.72	-7.92	-0.32	0.66	-0.09
	La	48.0 \pm 2.4	46.16	47.05	47.89	48.08	47.63	-3.83	-1.98	-0.23	0.17	-0.77
	W	0.54 \pm 0.05	0.46	0.48	0.55	0.54	0.54	-14.81	-11.11	2.04	0.56	-0.65
	Bi	0.031 \pm 0.007	0.025	0.027	0.03	0.032	0.03	-19.35	-12.90	-2.29	4.65	-2.06

续表

标准物质编号	测定元素	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	不同高氯酸用量 9 次实测值的平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					相对误差/%				
			0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL	0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL
GBW07385(GSS29)	TFe ₂ O ₃	5.44±0.15	4.38	4.83	5.47	5.48	5.44	-19.49	-11.21	0.59	0.72	-0.08
	CaO	3.13±0.12	2.53	3.22	3.15	3.14	3.12	-19.03	2.78	0.67	0.27	-0.25
	La	41±1	36.32	44.12	41.82	42.12	41.06	-11.41	7.61	2.00	2.73	0.15
	W	2.0±0.1	1.80	1.88	1.97	2.02	2.00	-10.25	-6.00	-1.50	1.14	0.17
	Bi	0.37±0.04	0.34	0.35	0.38	0.35	0.38	-7.57	-6.49	3.78	-4.59	3.24
GBW07451(GSS22)	TFe ₂ O ₃	4.06±0.05	3.44	3.86	4.11	4.02	4.12	-15.27	-4.93	1.31	-0.90	1.53
	CaO	1.09±0.04	0.88	1.02	1.07	1.07	1.07	-19.34	-6.70	-1.98	-1.65	-1.73
	La	44±2	41.84	48.82	43.71	41.99	45.07	-4.91	10.95	-0.66	-4.57	2.43
	W	1.5±0.1	1.29	1.36	1.52	1.51	1.52	-13.89	-9.05	1.57	0.53	1.58
	Bi	0.25±0.02	0.22	0.23	0.25	0.25	0.25	-13.64	-9.40	0.40	-0.80	1.20
GBW07376(GSD25)	TFe ₂ O ₃	3.86±0.13	3.22	3.69	3.88	3.93	3.86	-16.58	-4.33	0.50	1.91	-0.08
	CaO	3.52±0.09	2.87	3.22	3.54	3.55	3.55	-18.55	-8.52	0.47	0.78	0.90
	La	23.2±1.1	19.18	20.02	23.12	23.05	23.15	-8.71	-0.77	-0.34	-0.65	1.08
	W	4.37±0.47	3.67	3.89	4.24	4.32	4.39	-16.00	-10.98	-3.01	-1.06	0.35
	Bi	0.61±0.05	0.56	0.58	0.62	0.63	0.62	-7.54	-4.59	2.44	4.02	1.21
GBW07384(GSD33)	TFe ₂ O ₃	5.26±0.18	4.34	5.16	5.28	5.25	5.22	-17.53	-2.00	0.40	-0.10	-0.76
	CaO	0.60±0.03	0.50	0.65	0.59	0.61	0.62	-16.01	8.83	-1.33	2.48	2.55
	La	71.8±5.8	64.36	67.00	70.90	72.62	72.56	-10.36	-6.69	-1.25	1.14	1.06
	W	4.73±0.27	4.42	4.46	4.71	4.69	4.76	-6.66	-5.75	-0.52	-0.75	0.68
	Bi	1.06±0.08	0.90	1.00	1.05	1.04	1.08	-15.28	-6.04	-0.60	-1.89	1.89

注:①、②TFe₂O₃、CaO 含量的单位为%。

表 2 电热板加热消解在不同高氯酸用量下的测试结果

标准物质编号	测定元素	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	不同高氯酸用量 9 次实测值的平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					相对误差/%				
			0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL	0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL
GBW07727(GSR18)	TFe ₂ O ₃ ^①	13.76±0.26	13.05	13.32	13.54	13.70	13.79	-5.15	-3.22	-1.59	-0.43	0.23
	CaO ^②	7.58±0.11	6.51	6.68	7.33	7.50	7.60	-14.11	-11.87	-3.30	-1.00	0.27
	La	48.0±2.4	49.97	49.13	49.77	48.27	48.51	4.10	2.35	3.69	0.56	1.06
	W	0.54±0.05	0.47	0.48	0.50	0.52	0.54	-12.33	-11.02	-6.81	-4.63	-0.47
	Bi	0.031±0.007	0.026	0.026	0.028	0.029	0.033	-16.13	-16.13	-9.68	-5.48	4.84
GBW07385(GSS29)	TFe ₂ O ₃	5.44±0.15	5.40	5.68	5.74	5.22	5.46	-0.75	4.47	5.57	-3.96	0.31
	CaO	3.13±0.12	3.14	3.38	3.58	3.13	3.16	0.19	8.08	14.28	0.09	1.04
	La	41±1	35.08	39.28	40.25	40.31	41.97	-14.44	-4.20	-1.83	-1.68	2.37
	W	2.0±0.1	1.89	1.93	1.97	2.05	2.03	-5.55	-3.50	-1.50	2.45	1.55
	Bi	0.37±0.04	0.33	0.35	0.35	0.35	0.38	-9.73	-5.95	-5.68	-6.08	1.89
GBW07451(GSS22)	TFe ₂ O ₃	4.06±0.05	3.81	3.88	4.00	4.13	4.05	-6.16	-4.43	-1.47	1.74	-0.16
	CaO	1.09±0.04	0.90	0.93	1.03	1.07	1.10	-17.52	-14.68	-5.50	-1.83	1.32
	La	44±2	39.91	47.83	46.90	45.76	44.84	-9.30	8.70	6.59	4.00	1.91
	W	1.5±0.1	1.32	1.45	1.47	1.54	1.51	-12.32	-3.33	-2.00	2.80	0.40
	Bi	0.25±0.02	0.22	0.23	0.24	0.25	0.25	-11.20	-6.04	-6.00	1.05	0.34

续表

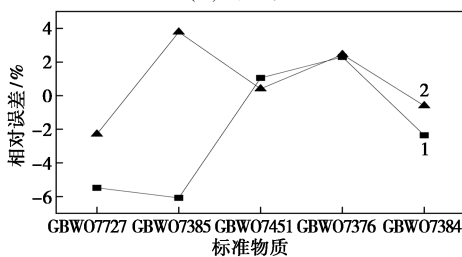
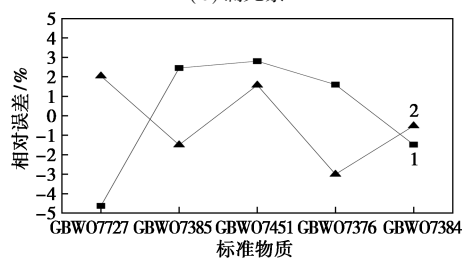
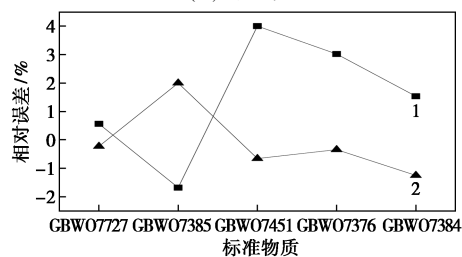
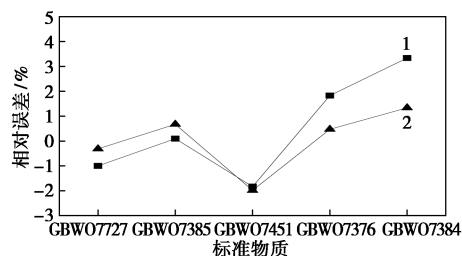
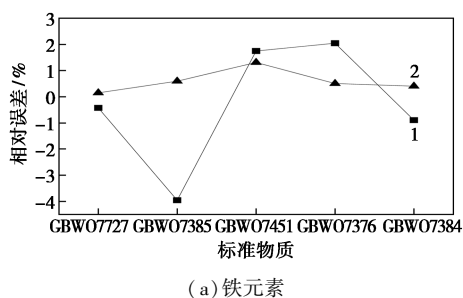
标准物质编号	测定元素	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	不同高氯酸用量 9 次实测值的平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					相对误差/%				
			0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL	0.5 mL	1.5 mL	2.5 mL	3.5 mL	4.5 mL
GBW07376(GSD25)	TFe ₂ O ₃	3.86±0.13	3.76	3.81	3.82	3.94	3.85	-2.59	-1.29	-1.01	2.04	-0.23
	CaO	3.52±0.09	3.69	3.90	4.22	3.55	3.56	4.77	10.85	19.77	0.83	1.23
	La	23.2±1.1	20.72	20.91	24.90	23.90	23.34	-10.69	-9.88	7.33	3.02	0.62
	W	4.37±0.47	3.78	3.89	3.95	4.44	4.41	-13.50	-10.98	-9.61	1.59	1.01
	Bi	0.61±0.05	0.51	0.54	0.55	0.62	0.63	-16.72	-11.72	-9.84	2.30	2.84
GBW07384(GSD33)	TFe ₂ O ₃	5.26±0.18	5.16	5.19	5.23	5.21	5.27	-1.94	-1.26	-0.50	-0.90	0.11
	CaO	0.60±0.03	0.50	0.53	0.54	0.62	0.61	-17.01	-11.90	-9.68	3.33	1.90
	La	71.8±5.8	65.57	67.79	69.19	72.90	73.45	-8.68	-5.58	-3.64	1.53	2.30
	W	4.73±0.27	4.36	4.52	4.61	4.66	4.74	-7.74	-4.49	-2.48	-1.49	0.27
	Bi	1.06±0.08	1.02	0.99	1.02	1.04	1.06	-3.58	-6.60	-3.96	-2.36	-0.45

注:①、②TFe₂O₃、CaO 含量的单位为%。

势随高氯酸用量的增大而缩小,增加到一定量之后变化趋势并不明显。用石墨管加热消解,当高氯酸用量增加到 2.5~4.5 mL 时,大多数元素在此区间能得到较满意的准确度。用电热板加热消解,当高氯酸用量增加到 3.5~4.5 mL 时,大多数元素在此区间能得到较满意的准确度。

2.2 石墨管加热消解和电热板加热消解的对比

电热板加热处理方法属于湿法消解,全过程由人工操作,较为烦琐,容易造成人为误差;由于是敞开式的消解,容易造成交叉污染,空白值高;消解过程中酸的消耗量较大,赶酸时间长(4~6 h),且需要实验人员监视,产生的酸性气体危害实验人员的健康;石墨管加热消解进行样品前处理,处理速度快,整个操作过程在密闭的条件下自动进行,添加液量精准、均匀受热,有效减少了人为误差和交叉污染,很大程度上避免了环境污染和对实验人员的健康影响。以电热板加热消解添加高氯酸 3.5 mL 和石墨管加热消解添加 2.5 mL 高氯酸做分析结果对比(图 1),表明石墨管加热消解准确度更高,相对来说更加稳定。使用石墨管加热消解整个前处理过程均为自动化操作,用酸量更小,有效地提高了工作效率。



1—电热板加热消解;2—石墨管加热消解

图 1 不同元素在 2 种加热消解方式的相对误差比较

2.3 王水和逆王水消解、提取效果比较

王水氧化能力很强,主要是由于硝酸氧化盐酸生成单质氯和 NOCl, NOCl 进一步发生自身的氧化还原反应又生成单质氯^[19]。所以王水溶解效果比单一的硝酸或是盐酸都要强。逆王水的氧化能力比王水强,在与高氯酸共用时可提高氧化能力^[20],过量的硝酸增强氧化性且和高氯酸共用可以增强对难溶晶核的分解效果。但硝酸在分解样品蒸发过程中锡、锑、钨等元素生成难溶氧化物或其水合物,如 SnO₂、WO₃、Sb₂O₅·xH₂O^[21],使测定结果偏低。以石墨管加热消解,高氯酸添加量为 2.5 mL 时对比王水和逆王水消解样品的分析结果如表 3,表明采用逆王水消解的结果准确度和精密度较好。消解残渣为均易溶于水的金属高氯酸盐,提取用酸分别采用 50% 王水和 50% 逆王水进行对比,用王水复溶残渣,主要利用氯离子的络合作用促进复溶,在测定岩石、土壤、水系系列样品中的稀土元素及其他主、次、痕量元素时,部分元素的回收率有了明显提高。在 ICP-MS/OES 应用中,硝酸相对于其他无机酸来说,

在等离子体夹带的空气中已有硝酸的组成元素,N、O 形成的多原子离子并不显著增加,所以硝酸是最好的分析介质,王水中大量的 Cl⁻ 形成 ⁴⁰Ar³⁵Cl、³⁵Cl¹⁶O¹H 等多原子,对 Cr 等元素的测定造成干扰,为利用 Cl⁻ 的络合作用提高待测元素的回收率,又尽量减少 Cl⁻ 对测定环节的干扰,采用逆王水对试样进行提取。

2.4 方法的检出限、准确度和精密度

在上述仪器工作条件下,将样品空白溶液平行分析 11 次,计算 11 次测定结果的标准偏差。以测定结果的 3 倍标准偏差对应的浓度值为 TFe₂O₃、CaO、La、W、Bi 的方法检出限,分别为 42.8、22.7、0.011、0.018、0.01 μg/g,满足检测需求。

表 3 为高氯酸用量为 2.5 mL 时各标准物质的分析结果,可以看出,各类标准物质各元素 9 次测定值均在标准值的正常波动范围内,说明本方法数据准确、可靠;各类标准物质 9 次测定值的相对标准偏差 RSD 为 2.06%~7.56%,小于 10%,说明本方法实验过程中精密度良好,测定数值稳定。

表 3 王水、逆王水消解样品的测试结果

标准物质 编号	测定 元素	标准值/ (μg·g ⁻¹)	正逆王水 9 次实测平均值/ (μg·g ⁻¹)		相对误差/%		RSD/%	
			王水	逆王水	王水	逆王水	王水	逆王水
GBW07727(GSR18)	TFe ₂ O ₃ ^①	13.76±0.26	13.64	13.78	-0.87	0.15	6.99	4.32
	CaO ^②	7.58±0.11	7.51	7.56	-0.92	-0.32	4.80	4.19
	La	48.0±2.4	46.41	47.89	-3.31	-0.23	7.52	5.65
	W	0.54±0.05	0.49	0.55	-9.26	2.04	9.93	6.83
	Bi	0.031±0.007	0.029	0.03	-3.23	-2.29	5.83	3.82
GBW07385(GSS29)	TFe ₂ O ₃	5.44±0.15	5.20	5.47	-4.41	0.59	7.64	4.49
	CaO	3.13±0.12	3.11	3.15	-0.64	0.67	3.25	3.82
	La	41±1	42.92	41.82	4.68	2.00	6.35	3.57
	W	2.0±0.1	1.93	1.97	-3.50	-1.50	9.53	7.56
	Bi	0.37±0.04	0.34	0.38	-8.11	3.78	7.33	3.73
GBW07451(GSS22)	TFe ₂ O ₃	4.06±0.05	4.11	4.11	1.23	1.31	3.32	4.49
	CaO	1.09±0.04	1.12	1.07	2.75	-1.98	6.18	5.26
	La	44±2	45.83	43.71	4.16	-0.66	6.27	3.21
	W	1.5±0.1	1.50	1.52	0	1.57	2.45	4.34
	Bi	0.25±0.02	0.23	0.25	-8.00	0.40	6.64	3.98
GBW07376(GSD25)	TFe ₂ O ₃	3.86±0.13	3.79	3.88	-1.81	0.50	6.17	3.15
	CaO	3.52±0.09	3.55	3.54	0.85	0.47	8.44	5.65
	La	23.2±1.1	23.01	23.12	-0.82	-0.34	6.39	3.52
	W	4.37±0.47	4.12	4.24	-5.72	-3.01	4.55	2.06
	Bi	0.61±0.05	0.64	0.62	4.92	2.44	7.34	5.41

续表

标准物质 编号	测定 元素	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	正逆王水 9 次实测平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		相对误差/%		RSD/%	
			王水	逆王水	王水	逆王水	王水	逆王水
GBW07384(GSD33)	TFe ₂ O ₃	5.26±0.18	5.17	5.28	-1.71	0.40	5.48	5.22
	CaO	0.60±0.03	0.62	0.58	3.33	-3.33	3.36	3.65
	La	71.8±5.8	74.10	70.90	3.20	-1.25	7.52	4.24
	W	4.73±0.27	4.80	4.71	1.48	-0.52	5.84	4.76
	Bi	1.06±0.08	1.03	1.05	-2.83	-0.60	8.55	5.47

注:①、②/TFe₂O₃、CaO 含量的单位为%。

3 结论

(1)通过改变混合酸中高氯酸的用量,2种消解方式都大幅提高了地球化学样品中铁、钙、镧、钨、铋等元素的分解效果,对高含量元素如铁、钙、钠、镁、锰等提高较为明显,对稀土元素镧、铈等和其他元素铍、铬等的测试效果也有不同程度的提高,测定结果的准确度和精密度较好。综合考虑两者准确度、成本控制、试剂用量、安全因素以及环境污染等方面,使用石墨管加热消解时,建议高氯酸的用量为2~3 mL,使用电热板加热消解时,建议高氯酸用量为3~4 mL。

(2)通过实验对比,石墨管加热消解测试结果准确度和精密度更好。采用全自动石墨消解仪简单快速、自动化程度高、节省人力、用酸量少,可以减少对操作人员健康的伤害和对环境的污染。但采用石墨管加热消解单次处理样品较少,可用于地质实验室的验证性、研究性岩矿分析测试。

参考文献

- [1] 吴磊,曾江萍,刘义博,等.硼酸溶液敞口酸溶-电感耦合等离子体测定萤石中稀土元素[J].岩矿测试,2014,33(1):20-24.
- [2] 胡圣虹,陈爱芳,林守麟,等.地质样品中40个微量、痕量、超痕量元素的ICP-MS分析研究[J].地球科学-中国地质大学学报,2000,25(2):186-190.
- [3] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,等.碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J].冶金分析,2016,36(7):39-45.
- [4] 邓晓庆.FAAS、GFAAS、ICP-AES和ICP-MS4种分析仪器法的比较[J].云南环境科学,2006,25(4):56-57.
- [5] 陈贺海,荣德福,付冉冉,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中15种稀土元素[J].岩矿测试,2013,32(5):702-708.
- [6] 徐静,王志强,李明来,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定镉铁电解粉中15种稀土元素[J].冶金分析,2013,33(7):25-29.
- [7] 谢华林.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,2005,25(6):67-69.
- [8] 刘晓杰,郝茜,金文莉,等.ICP-AES法测定钨铁硼废料中稀土总量[J].稀土,2014,35(2):88-91.
- [9] 李小莉,张勤.粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J].冶金分析,2013,33(7):35-40.
- [10] Jarvis K E, Gray A L, Houk R S.电感耦合等离子体质谱手册[M].尹明,李冰,译.北京:原子能出版社,1997:160-161.
- [11] 王小强,夏辉,秦九红,等.过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钽等主次要成分[J].岩矿测试,2017,36(1):52-58.
- [12] 王卿,赵伟,张会堂,等.过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中铬磷钒[J].岩矿测试,2012,31(6):971-974.
- [13] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,等.碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J].冶金分析,2016,36(7):39-45.
- [14] 陈小燕,吕茜茜,吴勇.电感耦合等离子体质谱法测定含铜物料中的16种稀土元素[J].理化检验:化学分册,2016,52(5):545-548.
- [15] 程静秋,廖敏立,梁华华.石墨消解技术及其在分析检测中的应用[J].广东化工,2019,46(10):162-163.
- [16] 龚浩如,喻凤香.全自动消解石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的镉[J].作物研究,2016,30(1):81-84.
- [17] 王佩佩,李霄,宋伟娇.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J].分析测试学报,2016,35(2):235-240.
- [18] 高晶晶,刘季花,张辉,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J].岩矿测试,2012,31(3):425-429.
- [19] 李占江.金银及有色金属地勘矿冶分析手册[M].北京:地质出版社,2013:11-21.
- [20] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第一分册)[M].4版.北京:地质出版社,2011:201-208.
- [21] 天津大学无机化学教研室.无机化学[M].3版.北京:高等教育出版社,2002:356-359.■