

# Simultaneous Determination for Components of Silicate in Geological Samples by Inductively Couple Plasma-Atomic Emission Spectrometric with Acid Digestion

Di Wang, Jun Wang, Jianxin Zhao

Nuclear Industry Xinjiang Testing Center for Physical and Chemical Analysis, Urumqi  
Email: wangdi0323@yahoo.com.cn

Received Aug. 10th, 2012; revised Aug. 17th, 2012; accepted Sep. 4th, 2012

**Abstract:** The ore samples were digested with HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF mixed acid and the method for every components-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T), CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO and TiO<sub>2</sub> of silicate in samples were directly determined by inductively couple plasma-atomic emission spectrometric (ICP-AES) was established. The conditions for selection of analysis lines were optimized. And the functions of background correction were also selected. The interferences were eliminated by using off peak background correction. The method provides the advantages of relative standard deviations (RSD, n = 10) < 5% and relative errors (RE) < 6% with determination limits (L<sub>D</sub>) range from 0.0011% - 0.125% by validating using standard samples GBW 04117-04122. This method exhibited simplicity, rapidity and completely making it suitable for multi-elemental determination. Furthermore, this proposed method has been well applied to the determination in the daily work and met the requirements of national standards.

**Keywords:** Acid Digestion; Inductively Coupleplasma-Atomic Emission Spectrometric (Icp-Aes); Silicate Analysis; Geological

## 酸溶电感耦合等离子体发射光谱法同时快速测定地质样品中硅酸盐成分

王 颀, 汪 君, 赵建新

核工业新疆理化分析测试中心, 乌鲁木齐  
Email: wangdi0323@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012年8月10号; 修回日期: 2012年8月17号; 录用日期: 2012年9月4号

**摘 要:** 样品用硝酸-硫酸-氢氟酸混合酸溶解, 电感耦合等离子体发射光谱法同时快速测定地质样品中硅酸盐成分(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T), CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO and TiO<sub>2</sub>)。优化了分析谱线, 选择了背景校正模式, 采用背景扣除有效消除测定的干扰。以国家标准物质 GBW04117-04122 验证, 方法精密度(RSD, n = 10) < 5%, 相对误差(RE) < 6%, 检出限 L<sub>D</sub> 为 0.0011%~0.125%。具有分解样品彻底完全、简单, 时间短等特点。方法易于掌握, 一次熔样可以同时快速测定硅酸盐各成分, 满足分析方法要求, 在实际生产中得到了良好的应用, 适用于大批量样品分析。

**关键词:** 酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES); 硅酸盐分析; 地质

### 1. 引言

硅酸盐成分分析对矿产评价、选矿和矿产品的检

验有着指导作用, 是地质分析的重要分支, 它为地学研究提供了宝贵的有效信息, 历来是地学研究者 and 地

质分析者极为关注的领域,在岩石矿物分析中占有及其重要的作用<sup>[1,2]</sup>。国家标准中硅酸盐成分分析采用经典分析法<sup>[3,4]</sup>,但却不能实现多组分同时测定,而且操作繁琐、耗时长、劳动强度大。近年来,也有报道利用 X 射线荧光光谱法<sup>[5,6]</sup>和 ICP-AES<sup>[7-16]</sup>测定其各组分。而 ICP-AES 由于其高灵敏度和精密度、宽线性范围、能同时测定多元素且速度快等特点而脱颖而出。报道中多采用微波消解、碱法熔矿<sup>[7-12]</sup>或四酸<sup>[16]</sup>(硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸)分解熔矿而得到了准确的测定结果。尽管如此,由于地质样品本身的复杂多样性,ICP-AES 测定地质样品中硅酸盐成分并未形成通则。本文在四酸熔解的基础上,改用硝酸-硫酸-氢氟酸三种混合酸代替四酸熔解样品,有效缩短熔矿时间,并采用国家标准物质 GBW04117-04122 为实验样品,选择最佳分析谱线、背景校正模式、干扰消除等条件,通过对方法精密度和准确度进行误差分析,探讨在实际生产中熔矿完全、简单、快速、能够同时检测地质样品硅酸盐成分  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3(T)$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $MnO$  和  $TiO_2$  的方法,获得了满意的结果。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器及工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司),其优化工作条件见表 1。

恒温电热板(北京市光明医疗仪器厂),分析天平(Sartorius 210S)。

### 2.2. 标准溶液和主要试剂

混合标准溶液 I (低标): 用  $\Phi = 3\%$  的  $HNO_3$  配制混合氧化物标准溶液 I, 定溶于 200 mL 容量瓶中。其中  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3(T)$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$  的质量浓度分别为 7.0, 2.5, 2.5, 0.25, 1.0, 0.25, 0.25, 0.50  $\mu g/mL$ 。

混合标准溶液 II (高标): 用  $\Phi = 3\%$  的  $HNO_3$  配制混合氧化物标准溶液 II, 定溶于 200 mL 容量瓶中。其中  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3(T)$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$  的质量浓度分别为 70.0, 25.0, 25.0, 10.0, 25.0, 5.0, 5.0, 5.0  $\mu g/mL$ 。

浓  $HNO_3$ 、浓  $H_2SO_4$ 、HF 为优级纯(西安化学试剂厂)。

实验用水为超纯水。

### 2.3. 实验样品

以国家标准物质 GBW04117-04122 为实验样品。

### 2.4. 标准曲线的绘制

以  $\Phi = 3\%$  的  $HNO_3$  溶液为试剂空白,按表 1 ICP-AES 工作条件依次进样试剂空白、混合标准溶液 I、混合标准溶液 II。

### 2.5. 实验方法

#### 2.5.1. 样品处理

准确称取 0.1000 g 样品于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,依次加入 2.0 mL (1 + 1)  $HNO_3$ 、2.0 mL (1 + 1)  $H_2SO_4$ 、10.0 mL HF,于恒温电热板上蒸发至白烟冒净,取下,加入 2.0 mL (1 + 1)  $HNO_3$ ,并用超纯水冲洗坩埚壁,再放置在恒温电热板上,煮沸。放凉后定容于 200 mL 容量瓶中,待 ICP-AES 测定。按同样方法做样品空白。

#### 2.5.2. 样品测定

按表 1 仪器工作条件编辑测定方法,依次引入试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液。根据校准方程计算样品中各元素的质量分数。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 方法分析谱线的选择

在选定最佳仪器条件下,通过对每个被测元素选择 2-4 谱线进行测定,综合分析每条谱线的强度、谱图、待测元素的线性范围及干扰情况,以国家标准物质 GBW 04117、04118 和 04120 值为参考,比较各条谱线的谱图、背景轮廓和强度值,选择出背景低、信噪比高、干扰小的谱线为最佳分析谱线,其谱线及背景校正模式见表 2。

Table 1. Operating parameters of ICP-AES  
表 1. ICP-AES 仪器工作参数

| 参数      | 设定值           | 参数     | 设定值     |
|---------|---------------|--------|---------|
| RF 功率   | 1150 w        | 观测方式   | 垂直      |
| 辅助气流量   | 0.50 L/min    | 垂直观测高度 | 12.0 mm |
| 雾化器气体流量 | 0.70 L/min    | 泵稳定时间  | 5 s     |
| 雾化器压力   | 0.20-0.30 mpa | 积分时间   | 20 s    |
| 氩气分压    | 0.55-0.65 mpa | 积分次数   | 2       |
| 泵速      | 50 rpm        | 样品冲洗时间 | 20 s    |

**Table 2. The best spectral lines and background correction for every analytical metallic oxides**  
**表 2. 各个金属氧化物的分析谱线及背景校正**

| 氧化物                                | 试验波长(nm)                   | 最佳波长(nm)                    | 背景校正 |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 185.5, 220.4, 237.3, 309.2 | 220.4                       | 左、右  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) | 240.4, 229.8, 259.8        | 259.8                       | 左、右  |
| CaO                                | 183.8, 293.3, 317.9        | 183.8 (低含量),<br>317.9 (高含量) | 左、右  |
| MgO                                | 202.5, 279.5, 285.2        | 285.2 (低含量),<br>202.5 (高含量) | 左、右  |
| Na <sub>2</sub> O                  | 330.2, 589.5               | 589.5                       | 左、右  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | 177.4, 185.9, 213.6        | 177.4                       | 左、右  |
| MnO                                | 191.5, 257.6, 294.9        | 257.6                       | 左、右  |
| TiO <sub>2</sub>                   | 190.8, 334.9, 336.1        | 336.1                       | 左、右  |

### 3.2. 干扰消除

分析中主要干扰为光谱干扰和基体效应。光谱干扰的消除,可选择信背比高、干扰小的谱线进行测定;基体效应是由于 HF 的存在,实验中将熔矿过程中的 HF 赶尽。此外,在分析过程中依次对空白、混合标准溶液 I、混合标准溶液 II、样品溶液进行测定,仪器软件自动将试剂空白信号扣除,可消除试剂对测定元素的影响。

### 3.3. 方法标准曲线及检出限

测定样品时,采用三点标准化的方式,即对试剂空白、混合标准溶液 I、混合标准溶液 II 依次进行标准化,在仪器最佳工作条件下,以各氧化物标准溶液强度对标准溶液浓度建立标准曲线,各氧化物标准曲线线性较好。用空白溶液连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差计算方法检出限,见表 3。

**Table 3. The calibration curves and detection limits of every analytical metallic oxides**  
**表 3. 各个金属氧化物的标准曲线及检出限**

| 氧化物                                | 线性方程                        | 相关系数 R <sup>2</sup> | 检出限 L <sub>D</sub> /% |
|------------------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | y = 2.067x + 1.667          | 0.999934            | 0.022                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) | y = 266.678x + 21.555       | 1.000000            | 0.015                 |
| CaO                                | y = 15.7338x + 2.0036(低含量)  | 0.999999            | 0.034                 |
|                                    | y = 694.002x + 39.195(高含量)  | 0.999997            | 0.110                 |
| MgO                                | y = 1829.356x + 10.041(低含量) | 0.999998            | 0.014                 |
|                                    | y = 10.6045x - 0.38222(高含量) | 0.999997            | 0.056                 |
| Na <sub>2</sub> O                  | y = 3183.5x + 2888.6        | 0.999929            | 0.125                 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | y = 11.41992x + 0.07722     | 1.000000            | 0.026                 |
| MnO                                | y = 4977.164x + 2.8091      | 1.000000            | 0.0011                |
| TiO <sub>2</sub>                   | y = 4125.71x + 30.745       | 1.000000            | 0.0025                |

### 3.4. 方法精密度

选择国家标准物质 GBW04117 为实验样品,按本方法独立分解样品,平行测定 10 次,计算各氧化物精密度。由表 4 结果可知,各组分精密度(RSD, n = 10) < 5%, 满足分析方法要求。

### 3.5. 方法准确度

运用本法以 GBW04119、GBW04121 和 GBW04122 作为未知样品进行分析,平行测定 10 次,取其平均值,表 5 结果表明测定值和标准值吻合较好,相对误差(RE) < 6%, 结果可靠。

**Table 4. Precision test of the method of GBW 04117**  
**表 4. 方法精密度-GBW 04117**

| 测定元素                               | ω <sub>B</sub> /% |       |       |       |       | 平均值   | 标准值   | RSD/% |
|------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | 分次测定值             |       |       |       |       |       |       |       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 15.06             | 14.90 | 14.83 | 14.92 | 15.12 | 14.92 | 14.99 | 0.764 |
|                                    | 14.87             | 14.80 | 14.77 | 15.01 | 14.96 |       |       |       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) | 3.45              | 3.54  | 3.39  | 3.48  | 3.48  | 3.47  | 3.47  | 1.29  |
|                                    | 3.47              | 3.49  | 3.46  | 3.50  | 3.40  |       |       |       |
| CaO                                | 2.71              | 2.62  | 2.63  | 2.73  | 2.66  | 2.67  | 2.69  | 2.13  |
|                                    | 2.67              | 2.60  | 2.69  | 2.59  | 2.76  |       |       |       |
| MgO                                | 0.996             | 1.02  | 0.998 | 1.06  | 1.10  | 1.03  | 1.04  | 3.29  |
|                                    | 1.04              | 1.03  | 0.989 | 1.05  | 1.04  |       |       |       |
| Na <sub>2</sub> O                  | 3.02              | 3.09  | 3.11  | 3.19  | 3.04  | 3.09  | 3.13  | 2.49  |
|                                    | 3.22              | 3.11  | 3.00  | 3.10  | 2.99  |       |       |       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | 0.123             | 0.131 | 0.120 | 0.119 | 0.115 | 0.122 | 0.122 | 4.77  |
|                                    | 0.125             | 0.116 | 0.118 | 0.128 | 0.130 |       |       |       |
| MnO                                | 0.051             | 0.050 | 0.052 | 0.051 | 0.053 | 0.052 | 0.052 | 3.01  |
|                                    | 0.055             | 0.053 | 0.054 | 0.053 | 0.051 |       |       |       |
| TiO <sub>2</sub>                   | 0.451             | 0.430 | 0.448 | 0.422 | 0.436 | 0.436 | 0.438 | 3.00  |
|                                    | 0.416             | 0.427 | 0.457 | 0.437 | 0.440 |       |       |       |

**Table 5. Accuracy test of the method**  
**表 5. 准确度试验**

| 氧化物                                | GBW04119 |       |       | GBW04121 |       |        | GBW04122 |       |        |
|------------------------------------|----------|-------|-------|----------|-------|--------|----------|-------|--------|
|                                    | 标准值      | 平均值   | RE/%  | 标准值      | 平均值   | RE/%   | 标准值      | 平均值   | RE/%   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 12.25    | 12.29 | 0.326 | 11.96    | 12.02 | 0.502  | 12.22    | 12.12 | -0.818 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) | 1.30     | 1.30  | 0.00  | 5.33     | 5.37  | 0.750  | 1.84     | 1.86  | 1.09   |
| CaO                                | 0.080    | 0.078 | -2.50 | 0.390    | 0.397 | 1.79   | 0.880    | 0.869 | -1.25  |
| MgO                                | 0.240    | 0.247 | 2.92  | 0.080    | 0.079 | -1.25  | 0.210    | 0.212 | 0.952  |
| Na <sub>2</sub> O                  | 0.055    | 0.052 | -5.45 | 3.12     | 3.09  | -0.962 | 2.73     | 2.71  | 0.733  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | 0.141    | 0.142 | 0.709 | 0.027    | 0.026 | -3.70  | 0.031    | 0.030 | -3.22  |
| MnO                                | 0.025    | 0.024 | -4.00 | 0.114    | 0.114 | 0.00   | 0.073    | 0.073 | 0.00   |
| TiO <sub>2</sub>                   | 0.246    | 0.240 | -2.44 | 0.292    | 0.285 | -2.40  | 0.119    | 0.113 | -5.04  |

## 4. 结语

1) 用硝酸 - 硫酸 - 氢氟酸混合酸溶解样品, 较四酸(硝酸 - 盐酸 - 高氯酸 - 氢氟酸)溶解耗时短, 用量少, 且样品溶解过程简单, 完全无杂质。

2) 采用电感耦合等离子体发射光谱法, 一次溶矿同时快速测定地质样品中硅酸盐成分  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  和  $\text{TiO}_2$ , 方法操作简单, 分析速度快, 工作人员劳动强度小, 克服了经典方法流程长、单元素分析、操作繁琐等局限, 精密度高, 检出限低, 重现性好, 已在实际生产中得到了良好的应用, 适合于大批量样品分析。

## 5. 致谢

在本论文的完成过程中, 核工业新疆理化分析测试中心主任赵建新提供了宽松的实验环境、精良的仪器设备, 技术负责汪君给予了技术上的指导, 谨此对他们在论文完成过程中提供的帮助表示由衷的感谢!

## 参考文献 (References)

- [1] 金秉慧. 岩矿分析与经典法[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 37-41.  
 [2] 凌进中. 硅酸盐岩石分析 50 年[J]. 岩矿测试, 2002, 21(2):

- 129-142.  
 [3] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(三版)[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 244-296.  
 [4] 凌进中. 硅酸盐岩石的分解方法[J]. 岩矿测试, 1988, 7(4): 317-323.  
 [5] 邓赛文, 詹秀春, 王建. 岩石土壤沉积物中 37 种主次微量元素 XRF 测定[A]. 理学中国用户论文集[C]. 北京: 国家地质实验测试中心, 2007: 101-110.  
 [6] 王美云, 袁翠菊, 任向阳. X 射线荧光光谱法快速分析镁质耐火材料中硅铝铁钛钙镁[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 232-234.  
 [7] 马生凤, 温宏利, 巩爱华等. 偏硼酸锂熔矿 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中硅酸盐相的主成分[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 535-540.  
 [8] 凌进中. 含锂硼酸盐溶剂及其在近代硅酸盐快速分析中的应用[J]. 地质地球化学, 1981, 6: 45-51.  
 [9] 童运福, 曾德森. 含锂硼酸盐熔融硅酸盐岩石最佳条件[J]. 地质实验室, 1991, 6(7): 348-349.  
 [10] 杜米芳, 任红灿, 岑治国等. 微波消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定白云石中铁铝钙镁钾钠硫[J]. 岩矿测试, 2006, 25(9): 276-278.  
 [11] 王龙山, 郝辉, 王光照等. 偏硼酸锂熔矿 - 超声提取 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石水系沉积物土壤样品中硅铝铁等 10 种元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(8): 287-290.  
 [12] 李明利, 袁园. 微波消解 - 等离子体发射光谱法同时测定水中硅铁钠[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 279-281.  
 [13] 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中 19 个元素[J]. 岩矿测试, 2009, 18(4): 275-279.  
 [14] 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中 54 种组分[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 75-78.  
 [15] 与阗, 张连起, 陈小迪. 电感耦合等离子体发射光谱法和火焰原子吸收光谱法连续测定化探样品中 12 个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 71-74.  
 [16] 王小强. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定长石矿物中钾钠钙镁铝铁钛[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 442-445.