

电感耦合等离子体法测定 灰岩中的钙镁钾钠铝钛铁锰

伦会荣, 李玉明

(山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021)

摘要:灰岩样品的主要成分为碳酸钙,而镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰的含量非常低,测试的灵敏度要求很高。该文采用一次溶矿电感耦合等离子体法直接测试灰岩中的镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰。实验表明:在5%的盐酸介质中测试镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰能取得很好的效果。通过测试国家标准样品,与国家标准值相比较,分析结果基本一致,准确度和精密度均令人满意,镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰元素的相对标准偏差 $\leq 0.07\%$ 。钙元素的标准偏差 $\leq 0.15\%$ 。

关键词:电感耦合等离子体法;灰岩;一次溶矿;节约成本

中图分类号:TU476

文献标识码:B

0 引言

耦合等离子体法作为实验室主要的测试方法,被广泛应用于重金属元素^[1]的测定,而对地质样品(尤其是灰岩样品中)轻质元素的测定相对比较少,该文正是采用电感耦合等离子体分析方法测试灰岩样品中镁、钾、钠、铝等轻质元素。

在灰岩样品分析中,通常采用常规EDTA法^[2]滴定钙及钙镁含量之后而由差减法求得镁量^[3]。由于灰岩钙、镁含量高低相差较大,钙含量较高,镁含量较低,动态平衡变化大,用常规EDTA滴定法对分析结果容易产生误差,有时能产生几倍的误差^[4]。而钾、钠、锰的常规原子吸收法测试,因大量钙的存在而使测量结果灵敏度和准确度不高,而电感耦合等离子体法抗干扰能力强,灵敏度高。铝、钛、铁的分光光度比色法测试又非常繁琐,检测人员也不容易掌握,分析灵敏度也不高。该文根据灰岩的特殊性,采用了一次溶矿,EDTA直接滴定钙,电感耦合等离子体直接测试镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰^[5]。实验证明,在5%盐酸介质中测试镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰能取得很好的效果。该文根据实际情况将钙、镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰进行优化组合,溶矿直接测试,节约分析成本。对国家标准物质进行分析测试,测

试结果与标准推荐值基本一致。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作条件

美国生产Optima 2100 DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(表1)。

表1 仪器工作条件

元素 EL	波长 λ/nm	等离子体 升/分	辅助 升/分	雾化器 升/分	功率 瓦	等离子体 观测	峰面积	峰点数	灵敏度 mg/L
Mg	285.213	15	0.2	0.8	1300	轴向	峰面积	7	0.01
K	766.490	15	0.2	0.8	1300	轴向	峰面积	5	0.01
Na	589.592	15	0.2	0.8	1300	轴向	峰面积	5	0.01
Al	396.153	15	0.2	0.8	1300	轴向	峰面积	7	0.02
Ti	334.940	15	0.2	0.8	1300	轴向	峰面积	5	0.005
Fe	259.939	15	0.2	0.8	1300	轴向	峰面积	7	0.008
Mn	257.610	15	0.2	0.8	1300	轴向	峰面积	5	0.005

氩气流量:冷却气体流量 18 L/min,载气流量 0.4 L/min;观察高度:15 mm;积分时间:2 s;等离子体:对所有元素均相同;光源稳定延迟:15 s;等离子体气溶胶类型:湿;雾化器启动条件:即刻;光谱吹扫气流:正常;读取参数时间:自动;读取参数延迟时间:30 s;重复次数:1;测量方式:元素;泵参数试样流量:1.50 mL/min;泵参数冲洗时间:0 s。

收稿日期:2013-08-09;修订日期:2013-09-14;编辑:曹丽丽

作者简介:伦会荣(1979—),女,山东潍坊人,工程师,从事实验测试工作;E-mail:lhr7986@sina.com。

1.2 试剂

氢氟酸(分析纯)、硝酸(分析纯)、高氯酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、氢氧化钾(分析纯)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)(分析纯)、钙黄绿素(分析纯)、酚酞络合剂(分析纯)、无水硫酸钾(分析纯)、三乙醇胺(分析纯)、铬黑 T 指示剂(分析纯)、乙醇(分析纯)、氯化铵(分析纯)、氨水(分析纯)。

1.3 实验方法

1.3.1 测试溶液的制备

称取样品 0.1000 g 于 30 mL 塑料坩埚中,加少许水润湿,缓慢加入 1:1 硝酸 2 mL,加入高氯酸 10 滴,3 mL 氢氟酸,于低温电热板上溶解,待加热至冒完高氯酸烟后取下冷却,加 5 mL 盐酸,少许蒸馏水冲洗塑料坩埚壁,于低温电热板上加热溶解试样。转移至 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀^[1]。

1.3.2 工作曲线的绘制

氧化镁标准溶液($\rho_{\text{MgO}}=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):称取 500℃灼烧过的基准氧化镁 1.000 0 g,溶于 10 mL 1+1 盐酸中,用无 CO₂ 蒸馏水定容于 1 000 mL 容量瓶中。用无 CO₂ 蒸馏水稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作液。

氧化钾标准溶液($\rho_{\text{K}_2\text{O}}=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):称取 105℃烘 4 h 的基准氯化钾 1.583 0 g,溶于蒸馏水中,定容于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作液。

氧化钠标准溶液($\rho_{\text{Na}_2\text{O}}=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):称取 105℃烘 4 h 的基准氯化钠 1.885 9 g,溶于蒸馏水中,定容于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作液。

三氧化二铝标准溶液($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):称取预先处理过 105℃烘干的基准铝片 0.529 4 g,溶于 20 mL 1+1 盐酸中,定容于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作液。

二氧化钛标准溶液($\rho_{\text{TiO}_2}=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):称取 500℃灼烧过的基准二氧化钛 1.000 0 g,溶于 10 mL 1+1 盐酸中,用蒸馏水定容于 1 000 mL 容量瓶中。用蒸馏水稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作液。

三氧化二铁标准溶液($\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):称取 500℃灼烧过的光谱纯三氧化二铁标准,溶于 20 mL 1+1 盐酸中,,定容于 1 000 mL 容

量瓶中,用蒸馏水稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作液。

氧化锰标准溶液($\rho_{\text{MnO}}=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):称取 105℃烘 4 h 的光谱纯锰片 0.774 6 g,,溶于 20 mL 1+1 盐酸中,可加数滴硝酸助溶,定容于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的工作液。

氧化锌标准溶液($C_{\text{ZnO}}=0.010\ 00\ \text{mol}/\text{L}$):称取 500℃灼烧过的基准氧化锌 0.813 9 g,溶于 20 mL 1+1 盐酸中,用蒸馏水定容于 1 000 mL 容量瓶中(表 2)。

表 2 标准配制

元素	1(mg/L)	2(mg/L)	3(mg/L)	4(mg/L)	5(mg/L)	介质
MgO	5	10	20	50	100	5% HCl
K ₂ O	2	5	10	20	30	5% HCl
Na ₂ O	1	2	4	7	10	5% HCl
Al ₂ O ₃	5	10	20	30	50	5% HCl
TiO ₂	1	2	4	7	10	5% HCl
Fe ₂ O ₃	5	10	20	30	50	5% HCl
MnO	1	2	4	7	10	5% HCl

1.3.3 钙元素测定试剂的制备

钙黄绿素指示剂制备:称取 0.5 g 钙黄绿素,0.1 g 酚酞络合剂,20 g 无水硫酸钾于玛瑙研钵中,研磨均匀后盛于试剂瓶中。

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定溶液制备($C(\text{EDTA})=0.005\ 000\ \text{mol}/\text{L}$):称取 20 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA),溶于蒸馏水中,定容于 10 000 mL 试剂瓶中,摇匀。标定后使用。

三乙醇胺(30%):300 mL 三乙醇胺(分析纯)溶于蒸馏水中,定容至 1 000 mL。

氢氧化钾(20%):称取 200 g 氢氧化钾(分析纯),溶于溶于蒸馏水中,定容至 1 000 mL,冷却。

铬黑 T 指示剂:0.5%乙醇溶液。

氨性缓冲液(pH=10):称取 67.5 g 氯化铵,溶于少量蒸馏水中,加入 570 mL 氨水,定容至 1000 mL。

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定溶液标定:取氧化锌标准溶液 10.00 mL 于 200 mL 烧杯中,加蒸馏水至 50 mL,加入氨性缓冲液 5 mL,加入数滴铬黑 T 指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定溶液滴定至亮蓝色为终点。

$C(\text{EDTA})=C(\text{ZnO})\times V(\text{ZnO})/V(\text{EDTA})$

1.3.4 钙的滴定测试

分取制备液^[1]25.00 mL 于 150 mL 烧杯中,加蒸馏水至 50 mL,加入 30%三乙醇胺 5 mL,搅拌下

缓慢加入 20% 氢氧化钾 8 mL, 适量钙黄绿素指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 滴定溶液滴至绿色荧光消失为终点。

2 分析结果与讨论

2.1 分析结果

利用该方法对 GBW07132, GBW07214, GBW07215 三个国标样品进行测定, 结果见表 3、表 4、表 5。可以看出, 该方法测定值与国家标准值基本一致, 精密度高, 镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰元素的相对标准偏差 ≤ 0.07%; 钙元素的标准偏差 ≤ 0.15%。

表 3 灰岩标样 GBW07132 分析结果对照

元素	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ti ₂ O	TFe ₂ O ₃	MnO
1	48.01	1.47	0.40	0.05	1.11	0.050	0.70	0.091
2	48.12	1.38	0.38	0.05	1.15	0.045	0.73	0.088
3	48.22	1.51	0.37	0.04	1.20	0.050	0.77	0.092
4	48.17	1.35	0.42	0.06	1.10	0.051	0.75	0.089
5	48.08	1.45	0.44	0.06	1.10	0.050	0.70	0.090
6	48.27	1.42	0.41	0.05	1.08	0.047	0.69	0.095
7	48.26	1.50	0.39	0.05	1.19	0.046	0.68	0.084
8	48.11	1.39	0.41	0.04	1.13	0.046	0.75	0.085
9	48.15	1.43	0.41	0.05	1.12	0.048	0.78	0.086
10	48.31	1.44	0.40	0.05	1.13	0.047	0.77	0.089
标准值	48.16	1.45	0.40	0.05	1.13	0.048	0.73	0.089
标准偏差	0.10%	0.06%	0.02%	0.01%	0.04%	0.01%	0.04%	0.01%

表 4 灰岩标样 GBW07120 分析结果对照 ωB/(%)

元素	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ti ₂ O	TFe ₂ O ₃	MnO
1	51.33	0.70	0.15	0.03	0.65	0.039	0.21	0.003
2	51.00	0.70	0.14	0.03	0.68	0.035	0.20	0.004
3	51.25	0.73	0.13	0.04	0.66	0.042	0.22	0.002
4	51.38	0.76	0.15	0.04	0.70	0.039	0.21	0.003
5	51.10	0.68	0.16	0.02	0.64	0.040	0.23	0.003
6	50.98	0.70	0.17	0.03	0.72	0.041	0.20	0.004
7	51.02	0.71	0.17	0.03	0.68	0.036	0.21	0.004
8	51.10	0.73	0.18	0.03	0.68	0.038	0.22	0.004
9	51.01	0.70	0.15	0.03	0.66	0.039	0.20	0.002
10	51.10	0.70	0.13	0.04	0.66	0.039	0.20	0.003
标准值	48.16	0.71	0.15	0.03	0.68	0.039	0.21	0.003
标准偏差	0.15%	0.03%	0.02%	0.01%	0.03%	0.01%	0.02%	0.01%

2.2 讨论

用常规 EDTA 法滴定钙、镁, 由于钙用钙黄绿素作指示剂滴定, 钙镁含量用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 作指示剂滴定, 滴定方法不同且滴定时需反复取样, 造成人力、物力及时间上的浪费, 操作及人员计算环节多, 较易带来测量及人员误差。钾、钠、锰的常规

原子吸收法测试结果灵敏度和准确度不高。铝、铁、钛的比色法太过繁琐, 又不易掌握, 灵敏度和准确度也不如该法高。电感耦合等离子体法直接测试镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰含量, 从测试结果看, 测试结果符合质量要求, 特别是镁的标准偏差较小, 相对于常规方法, 镁的测试灵敏度提高, 结果更加准确可靠, 从测试过程看, 省去了用铂金坩埚 1 000℃ 碳酸钠碱融矿, 成本低, 方法简单易行, 节省了大量人力、物力和时间。对 GBW07132, GBW07120, GBW07215 三个国标样品测试结果表明, 电感耦合等离子体法直接测试镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰含量, 方法稳定、可靠、高效, 数据重现性好。适合实验室生产的需求, 该方法已应用于工作生产中, 对大批量样品的进行了测试, 已取得很好的效益。

表 5 灰岩标样 GBW07215 分析结果对照

元素	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ti ₂ O	TFe ₂ O ₃	MnO
1	51.43	2.69	0.09	0.05	0.50	***	0.28	0.018
2	51.60	2.56	0.09	0.04	0.55	***	0.31	0.020
3	51.65	2.70	0.09	0.05	0.56	***	0.33	0.015
4	51.70	2.80	0.08	0.05	0.57	***	0.29	0.017
5	51.48	2.74	0.09	0.06	0.50	***	0.25	0.016
6	51.56	2.67	0.11	0.06	0.42	***	0.26	0.021
7	51.49	2.68	0.09	0.05	0.51	***	0.30	0.021
8	51.61	2.64	0.08	0.05	0.41	***	0.32	0.022
9	51.66	2.63	0.09	0.05	0.48	***	0.29	0.018
10	51.65	2.61	0.09	0.05	0.46	***	0.29	0.018
标准值	51.56	2.67	0.09	0.05	0.50	***	0.29	0.018
标准偏差	0.09%	0.07%	0.01%	0.01%	0.06%	***	0.03%	0.01%

注: *** 为未测试该元素。

3 结论

电感耦合等离子体法直接测试镁、钾、钠、铝、钛、铁、锰含量时在 5% 的盐酸介质中能取得很好的效果; 一次溶矿, 分取直接滴定钙含量。该方法操作简单、测试周期短, 灵敏度高、准确, 数据重现性好。能准确、高效的用来测试灰岩样品。

灰岩主要成分为碳酸钙, 尽量不要引入硫酸, 因为硫酸钙较难溶于盐酸。且部分灰岩含有少量有机质, 用硝酸和高氯酸能硝化有机质, 使溶矿效果得到提高。大量高氯酸高温冒烟蒸发能有效除氟, 使氟离子对乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 滴定钙的影响降到最低, 对钙结果的影响小到可以忽略不计。

因为灰岩样品中二氧化硅含量一般很低, 根据实际情况可以适当减少氢氟酸的用量。

参考文献:

- [1] 李玉明. 电感耦合等离子体测定小麦中的微量元素[J]. 山东国土资源, 2010, 27(11): 37-39.
- [2] 中南矿冶学院. 分析化学教研室化学分析手册[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [3] 中国科学院. 青海盐湖研究所卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1973: 52-59.
- [4] 范福南. EDTA 法容量法连续测定钙和镁的改进[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 307-309.
- [5] 李连仲. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 北京: 地质出版社, 1991. 136.

Determination of Calcium Magnesium Potassium Sodium Aluminum Titanium and Manganese in Limestone Rock by Using Inductively Coupled Plasma Method

LUN Huirong, LI Yuming

(No. 4 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Weifang 261021, China)

Abstract: Major components of limestone samples are calcium carbonate, while the contents of magnesium, potassium, sodium, aluminum, titanium, iron, manganese content are very low. Test requirements are with high sensitivity. By using once dissolved mineral inductively coupled plasma method, magnesium, potassium, sodium, aluminum, titanium, iron and manganese in limestone have been tested directly. As showed in experiments: by using 5% hydrochloric acid, the tests of magnesium, potassium, sodium, aluminum, titanium, iron and manganese can achieve good results. The results are basically the same as national standards. Accuracy and precision are satisfied. Relative standard deviation of magnesium, potassium, sodium, aluminum, titanium, iron and manganese is $\leq 0.07\%$. Another solution is chosed to determine calcium directly.

Key words: Inductively coupled plasma method; limestone; once dissolved minerals; savings