

ICP-OES 法测定渣驯中 9 种金属元素

冉广芬, 李海军, 王 波

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 采用两种不同的分解方法处理渣驯样品, 用 ICP-OES 法测定了样品中 Al、Ba、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Ni、Sr 元素的含量, 并进行比较。结果表明, 两种不同的分解方法所测定的金属元素含量基本相一致, 相对误差都小于 5%。说明两种分解方法所建立的分析方法都能准确、快速测定 Al、Ba、Ca 等 9 种金属元素, 是值得推荐的有效测定方法。

关键词: ICP-OES; 渣驯; 金属元素; 分解; 测定

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)01-0024-04

前 言

渣驯是传统藏药^[1], 其应用历史已有 1 300 年以上。据传统藏医文献记述, 渣驯归属矿物土类药, 是在一定自然条件下, 含多种金属的矿石发生溶解和再凝结所形成的矿物药, 即矿物的精华药。药品标准(藏药)中收录含有渣驯的成方共有 42 个。近年来, 有关中医药中金属元素的研究较多, 对藏医药中金属元素研究较少。广大的科技工作者普遍认为藏医药对各类疾病有较好疗效的物质基础之一是其中的无机金属元素。为了了解渣驯中无机金属元素含量, 采用 ICP-OES 测定了渣驯中的无机金属元素成分, 为进一步研究其药理作用提供参考依据。

ICP-OES 法是以电感耦合等离子体为光源, 以等离子炬利用高频感应加热原理, 使流经石英管的工作气体电离产生火焰状等离子体而形成。具有灵敏度高、精密度好、线性范围宽、可进行多元素同时测定的优点。近年来, ICP-OES 法有很大发展, 在地质、冶金、化工、环境、生物、食品、农业等部门已被广为应用于样品中微量元素的测定。

目前对渣驯测定方法未见报道, 本实验发挥 ICP-OES 一次分解样品, 同时测定多元素的优势。建立用 ICP-OES 法同时测定渣驯中的 Al、Ba、Ca 等 9 种金属元素的含量。本试验的关键是样品的预处理。即将分析用的样品转变为适合 ICP-OES 测定用的均匀溶液, 使所有待测元素进入溶液中, 保证样品全部分解, 无损失。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: iCAP6500 DUO 型等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司); 电热恒温干燥箱(北京科伟永鑫实验仪器设备厂); A1120S 电子天平(赛多利斯仪器公司); 箱式电阻炉(天津市泰斯特仪器有限公司); DB-II 型不锈钢电热板(江苏金坛市金伟实验仪器厂)。

试剂: 浓 HNO₃ (优级纯); HClO₄ (优级纯); HCl (优级纯); HF (分析纯); H₂O₂ (分析纯); Na₂CO₃ (基准); 各种元素标准溶液均市售国家标准溶液(国家标准物质研究中心); 实验用水为去离子水(18.2 MΩ·cm)。

收稿日期: 2012-12-04; 修回日期: 2012-12-19

作者简介: 冉广芬(1964-), 女, 高级实验师, 主要从事无机化学分析。E-mail: rangf@isl.ac.cn。

1.2 ICP-OES 工作条件

工作频率 27.12 MHz; RF 功率 1 150 W; 辅助气流量 0.5 L/min; 雾化器气体流量 0.55 L/min; 冷却气流量 14 L/min; 等离子体观测为自动观测; 样品提升量 1.50 mL/min; 积分时间 15 s; 冲洗时间 30 s。

1.3 样品前处理

实验样品经研磨,过 100 目筛,混匀。然后于 85 °C 的温度下干燥至恒重,放入干燥器中冷却,准确称取适量的样品进行样品的分解。

1.4 样品的分解

方法一 准确称取约 0.2 g 干燥样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 5 mL 浓 HNO₃,盖好盖子,放置过夜。次日再向坩埚中加入 1 mL 浓 HNO₃、1 mL H₂O₂、0.5 mL 浓 HF,控制电热板温度在 160 °C 条件下消化 5 h,去盖,将溶液缓慢加热至干;向残渣中加入 2 mL 浓 HClO₄,缓慢加热至冒白烟以驱除多余的 F⁻,稍冷却,加入 2 mL 浓 HNO₃缓慢加热以溶解残渣,最后将溶液定容至 100 mL 容量瓶中。

方法二(碳酸盐碱熔法) 准确称取约 0.2 g 干燥样品,置于铂金坩埚中,加入 1 g 无水 Na₂CO₃(过 100 目筛)搅匀,另外再用少量 Na₂CO₃覆盖一层。放入高温炉中,逐渐升温至 950 °C,在此温度下保持 30 ~ 40 min 至试样熔融完全。取出,冷却至 80 ~ 90 °C,将坩埚下部

浸入冷水中,使熔融物脱离坩埚壁。用蒸馏水冲净坩埚外壁,放入 250 mL 烧杯中,然后向烧杯中加入 20 mL 水、10 mL 1 + 1 HCl,盖上表面皿,在电炉上加热使熔融物完全溶解。用 5% HCl 溶液洗出坩埚,置于水浴上蒸发至湿盐状态。再向烧杯中加入 15 mL 1 + 1 HCl,沸水 20 mL,搅拌使盐类溶解,用中速滤纸过滤,滤液用 150 mL 容量瓶承接。沉淀用热的 1 + 4 HCl 溶液洗涤,每次 25 mL,倾洗 2 ~ 3 次使盐类溶解,将全部沉淀冲洗至滤纸上,用 1 + 4 HCl 溶液洗涤 3 ~ 4 次,沉淀用沸水洗涤 8 ~ 10 次,将沉淀置于已恒重的瓷坩埚中,在 950 °C 灼烧至恒重,由沉淀重量计数二氧化硅的含量。溶液作为金属元素含量的分析用。

2 结果

2.1 分析谱线的选择

每种元素的分析谱线仪器提供的有许多条,分析线选择的是否合适,直接影响分析结果的准确性。从 ICP 光谱仪谱线库中,查看各被测元素的谱线干扰和谱线强度信息,综合光谱线的灵敏度和谱线间的相互干扰,用选择的测定条件对标准溶液和空白溶液进行分析,将不同溶液中各元素谱图进行叠加和对照,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择谱线干扰少、灵敏度高的分析线。元素分析波长如表 1。

表 1 元素分析波长

Table 1 The elements analytical wavelength

元素	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Sr
波长/nm	167.08	455.40	422.67	238.20	766.49	280.27	257.61	352.45	421.55

2.2 物理干扰和光谱干扰的消除

ICP-OES 法化学干扰较小。因表面张力、粘度、含盐量等造成雾化器提升效率的差异而引起的物理干扰,利用基体匹配来消除。光谱干扰,通过改变波长选择,对样品浓度进行适当的稀释来克服。

2.3 酸的影响

无机酸虽然会产生抑制效应,但能使 ICP-OES 谱线强度更稳定。故标准溶液及样品溶液的酸度应控制在一个大致相同的水平。

2.4 精密度及回收率实验

对样品不同的分解方法进行 10 次测定 相对标准偏差(RSD) 均小于 5%。在样品中加入

标准溶液进行回收实验 测定元素的标准回收率在 94.65% ~ 109.8% 之间 符合测定要求, 结果见表 2。

表 2 精密度及回收率结果

Table 2 The experimental precisions and recovery rates

元素	分解方法一				
	测定平均值/ %	RSD/ %	加入量/(mg/L)	测定值/(mg/L)	回收率/ %
Al	1.15	0.9	10.00	9.504	95.04
Ba	0.009 1	1.8	10.00	10.98	109.80
Ca	2.60	0.6	10.00	9.721	97.21
Fe	0.87	1.2	10.00	9.935	99.35
K	2.60	0.8	10.00	9.844	98.44
Mg	1.16	0.9	10.00	9.913	99.13
Mn	0.029	1.0	10.00	10.32	103.20
Ni	0.014	4.5	10.00	10.64	106.40
Sr	0.011	0.3	10.00	9.902	99.02
元素	分解方法二				
	测定平均值/ %	RSD/ %	加入量/(mg/L)	测定值/(mg/L)	回收率/ %
Al	1.18	0.7	10.00	10.59	105.90
Ba	0.009 5	3.7	10.00	9.823	98.23
Ca	2.86	2.9	10.00	9.862	98.62
Fe	0.92	1.2	10.00	10.21	102.10
K	2.88	2.8	10.00	9.538	95.38
Mg	1.15	2.7	10.00	9.721	97.21
Mn	0.028	3.7	10.00	9.957	99.57
Ni	0.018	4.9	10.00	9.465	94.65
Sr	0.012	3.0	10.00	9.844	98.44

表 3 不同分解方法渣驯分析结果

Table 3 The analytic results of Zhaxun with different decomposition methods

样品方法	%									
	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Sr	
Z-1	方法一	1.15	0.009 1	2.60	0.87	2.60	1.16	0.029	0.014	0.011
	方法二	1.18	0.009 5	2.86	0.92	2.88	1.15	0.028	0.018	0.012
Z-2	方法一	2.06	0.024	4.15	1.07	2.39	1.14	0.031	0.019	0.035
	方法二	2.12	0.023	4.33	1.10	2.59	1.11	0.031	0.024	0.035
Z-3	方法一	0.20	0.003 1	3.39	0.13	8.59	1.65	0.017	0.013	0.012
	方法二	0.18	0.003 5	3.59	0.13	9.00	1.66	0.016	0.017	0.012

2.5 不同分解方法测定金属元素

方法一采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 分解样品, HNO_3 是一种强氧化剂能消解样品; HF 、 HNO_3 一起能分解样品中的硅及硅酸盐; HClO_4 能驱除多余的 F^- 。方法二采用碳酸盐碱熔法, 该方

法是广泛应用的分解样品经典方法, 其基本原理是将样品与 Na_2CO_3 混合后, 在高温下熔融, 使难溶解的硅酸盐成为可溶态的化合物。熔融物冷却后, 取出, 加 1+1 HCl 溶解。经脱硅后, 沉淀部分作为 SiO_2 测定, 滤液部分用作测定金属元素。王小平通过对植物样品采用分解方法

一,经 ICP-OES 测定,大多数金属元素能得到准确的分析结果^[2]。我们通过对3种不同渣驯样品采用以上两种分解方法,进行了 ICP-OES 法测定渣驯样品中 Al、Ba、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Ni、Sr 含量并进行比较,结果见表3。

从表3可知,通过两种分解方法,ICP-OES 法可同时测定渣驯中的 Al、Ba、Fe、Mg、Mn、Ni、Sr、Ca、K 含量,结果相一致,相对误差都小于5%,测定结果令人满意。说明两种方法分解样品建立的分析方法都能准确、快速测定渣驯样

品中的 Al、Ba、Fe、Mg、Mn、Ni、Sr、Ca、K 含量,是值得推荐的有效测定方法。

参考文献:

- [1] 加央尼玛. 藏药渣驯辨证[J]. 中国藏学, 2002(60): 139-146.
- [2] 王小平. 不同分解方法对 ICP-AES 测定植物样品中元素含量的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(4): 563-566.

Determination of 9 Kinds of Metals in Samples of Zhaxun by ICP-OES

RAN Guang-fen, LI Hai-jun, WANG Bo

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The elements of Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni and Sr from zhaxun were treated by two different decomposition methods and were determined using ICP-OES. The contents of all the metal elements by different decompositions were nearly the same and the Er was less than 5.0%. The analytical methods from two different decompositions to determine the nine metal elements are accurate, fast and worthy of being recommended.

Key words: ICP-OES; Zhaxun; Metal element; Decomposition method; Determine

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有94-95年、96-97年、98-99年、2000年、2001-2002年、2003年、2004-2005年、2006-2007年、2008-2009年合订本,每年册仅收取工本费90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971-6301683