

ICP-OES 技术在地质样品多元素同时测定中的应用与优化

陈彩珊¹ 王明芳²

1 自治区地质局新疆矿产实验研究中心 2 新疆昌源水务科学研究院有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i2.2495

[摘要] 本文系统阐述了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)技术在地质样品多元素同时测定中的应用现状和关键技术优化方向。重点讨论了样品前处理技术、仪器参数优化、基体效应消除、干扰校正等关键环节的研究进展,并对该技术在地质样品分析中的应用前景进行了展望。通过分析ICP-OES技术在地质样品分析中面临的挑战和解决方案,为进一步提高分析效率和准确度提供了理论依据和技术支持。

[关键词] ICP-OES技术; 地质样品; 多元素分析; 方法优化; 基体效应

中图分类号: P5 文献标识码: A

Application and Optimization of ICP-OES Technology in Simultaneous Multi-element Determination of Geological Samples

Caishan Chen¹ Mingfang Wang²

1 Xinjiang Mineral Experimental Research Center, Geological Bureau of Xinjiang Uyghur Autonomous Region

2 Xinjiang Changyuan Water Science Research Institute Co., Ltd.

[Abstract] This paper systematically expounds on the current application status and key technological optimization directions of Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technology in the simultaneous determination of multiple elements in geological samples. It focuses on the research progress in critical aspects such as sample pretreatment techniques, instrument parameter optimization, matrix effect elimination, and interference correction, and provides an outlook on the application prospects of this technology in geological sample analysis. By analyzing the challenges faced by ICP-OES technology in geological sample analysis and corresponding solutions, this paper provides theoretical basis and technical support for further improving analytical efficiency and accuracy.

[Key words] ICP-OES technology; geological samples; multi-element analysis; method optimization; matrix effect

引言

地质样品元素分析是地球化学研究的重要基础,对矿产资源勘探、环境地球化学调查、岩石成因研究等具有重要意义。随着分析技术的发展,电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)因其具有同时测定多元素、线性范围宽、检出限低等优点,已成为地质样品元素分析的主要技术手段之一。然而,地质样品成分复杂,基体效应显著,在实际分析过程中仍面临诸多挑战。因此,深入研究和优化ICP-OES在地质样品分析中的应用具有重要的理论和实践意义。

1 ICP-OES技术原理及特点

1.1 基本原理

电感耦合等离子体发射光谱技术的工作原理是基于物质与电磁场的相互作用及原子光谱理论,其核心在于利用高频电场

电离氩气形成稳定的等离子体作为激发源。在分析过程中,样品溶液经过雾化系统转化为气溶胶后被载气引入等离子体中,在高温环境下依次经历去溶剂化、气化、原子化和离子化过程。当原子或离子获得足够能量跃迁到激发态后,会迅速返回基态或能量较低的状态,同时辐射出具有特定波长的电磁波。这些特征光谱经过光学系统的色散和检测器的转换,最终转化为可以用于定性定量分析的电信号。

1.2 技术优势

电感耦合等离子体发射光谱技术采用高温等离子体作为激发源,不仅可以同时测定几十种元素,而且分析速度快,每个样品的测定时间通常只需要2-3分钟。在检测性能方面,ICP-OES具有极为优异的线性动态范围,可达4-6个数量级,这意味着无需对样品进行多次稀释就能完成不同浓度水平的测定。该技术

的检出限普遍可达 $\mu\text{g/L}$ 级别,对多数元素的相对标准偏差(RSD)优于1%,具有极高的灵敏度和精密度。在样品利用效率方面,现代ICP-OES仪器配备的同轴观测系统和高效雾化器可以提供超过20%的样品利用率,远高于其他光谱分析技术。此外,通过优化仪器参数和操作条件,该技术表现出优异的重现性,长期稳定性好,适合进行大批量样品的常规分析。ICP-OES还具有光谱干扰相对简单、容易识别和校正的特点,这使得分析结果的可靠性显著提高。

1.3在地质分析中的应用价值

地质样品通常具有成分复杂、元素种类多、含量跨度大等特点,一个岩石或矿物样品中可能同时需要测定主量元素、微量元素和稀土元素,这些元素的含量可能从百分之几十到百万分之几,传统的单元素分析方法如原子吸收光谱在面对如此复杂的分析任务时显得力不从心。ICP-OES技术凭借其优异的多元素同时测定能力和宽广的线性范围,可以在一次进样中完成数十种元素的测定,极大地提高了分析效率,降低了分析成本。在区域地球化学调查、矿产资源勘查、环境地球化学研究等领域,往往需要分析大量样品以获取具有统计学意义的数据,ICP-OES技术的高效率和高通量特性为这些大规模调查工作提供了强有力的技术支撑。

2 样品前处理技术优化

2.1消解方法选择

地质样品的消解方法选择直接关系到分析结果的准确度和可靠性,其中酸溶解法和熔融法是两种最主要的消解手段。酸溶解法以混合酸体系为基础,通常采用 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 组合,这种方法可以有效分解大多数硅酸盐矿物和氧化物。氢氟酸在分解过程中通过与二氧化硅形成易挥发的四氟化硅而去除基体硅,同时硝酸和高氯酸的强氧化性可以将样品中的有机质充分氧化分解。在实际操作中需要严格控制实验条件,尤其是加酸顺序和消解温度,避免产生不溶性氟化物沉淀。此外,对于某些特殊矿物如锆石、蓝晶石等,即使在高温和强酸条件下也难以完全分解,这时可以通过延长消解时间或重复添加混合酸来提高分解效率。而对于含有挥发性元素如硒、砷、汞等的样品,则需要采用低温消解或密闭消解技术来防止目标元素的损失。熔融法则是通过高温条件下样品与熔剂的反应来实现完全分解,常用的熔剂包括偏硼酸锂、四硼酸锂、碳酸钠等,这种方法具有分解彻底、适用范围广的特点,特别适合处理难溶性矿物和耐火材料。熔融过程通常在 $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ 的高温下进行,样品与熔剂在铂金坩埚中充分反应形成可溶性的熔体,随后用稀酸溶解即可得到测试溶液。

2.2基体匹配优化

基体匹配的核心是使标准溶液系列与样品溶液在物理化学性质方面尽可能接近,包括密度、粘度、表面张力等参数的匹配以及主要基体元素浓度的一致性。在实际工作中,可以通过向标准溶液中添加与样品基体相同的主量元素来实现匹配,例如在分析硅酸盐岩石时需要考虑铝、铁、钙、镁等主量元素的影响。

内标元素的选择是另一个关键环节,理想的内标元素应具有与待测元素相近的激发能和电离能,且在样品中不存在或含量极低,常用的内标元素包括钪、钇、铈等。基体改进剂的应用也是优化分析效果的重要手段,例如添加铯等易电离元素可以稳定等离子体中的电离平衡,添加表面活性剂可以改善样品的雾化效率,而某些络合剂的使用则可以消除或减轻某些干扰元素的影响。

3 仪器参数优化

3.1射频功率优化

射频功率的优化是ICP-OES分析中的关键参数之一,它直接决定了等离子体的温度和电子密度,从而影响元素的激发和电离效率。对于第一电离能较高的难激发元素如As、Se等,需要使用较高的射频功率以提供足够的能量使其有效激发;而对于容易电离的碱金属和碱土金属元素,则应选择适当的功率以避免过度电离导致原子谱线信号减弱。此外,样品基体的物理化学性质也会影响最佳射频功率的选择,高盐基体和有机基体通常需要较高功率以保证完全雾化和原子化,但功率过高可能导致基体效应增强。在实际应用中,可通过单变量法或正交试验等方法,以信噪比和精密度为评价指标,结合待测元素特性和基体组成确定最佳射频功率,通常在 $900\text{--}1500\text{W}$ 范围内选择,需要在灵敏度和基体干扰之间找到平衡点。

3.2气体流量调节

气体流量调节是维持稳定等离子体和获得最佳分析性能的重要条件,它包括载气流量、辅助气流量和冷却气流量三个参数的优化。载气流量主要控制样品气溶胶进入等离子体的速率和在等离子体中的停留时间,过高的载气流量会导致样品在高温区停留时间不足,降低激发效率,而过低的载气流量则可能造成样品在传输管路中的沉积损失。辅助气的主要功能是防止高温等离子体与石英炬管直接接触,保护炬管,同时还能影响等离子体的形状和位置,一般流量在 $0.5\text{--}1.5\text{L/min}$ 范围内调节。冷却气是维持等离子体形状和稳定性的关键,它不仅起到冷却作用,还能提供等离子体所需的大部分氩气,通常在 $12\text{--}18\text{L/min}$ 范围内选择合适流量。

3.3观测高度选择

观测高度的选择对于获得最佳分析信号至关重要,因为不同元素在等离子体不同区域具有不同的发射特性。观测高度主要取决于元素的激发能、电离能等光谱特性,以及样品基体的干扰程度和分析方法对信噪比的要求。对于激发能较低的元素,可以选择较低的观测高度,因为这些元素在等离子体较低温区就能获得充分激发;而对于难激发元素,则需要选择较高的观测位置以获得足够的激发能量。同时,基体干扰的空间分布特征也是选择观测高度的重要考虑因素,某些基体干扰在特定高度可能最为显著,因此需要通过实验确定最佳观测位置来实现干扰的有效避免。此外,不同观测高度的背景噪声水平也存在差异,需要在信号强度和背景噪声之间寻找最佳平衡点。

4 干扰校正与消除

4.1 光谱干扰

对于光谱干扰的分析, 主要讨论在地质样品中最常见的干扰类型。直接光谱重叠是指当两种或多种元素的发射谱线波长非常接近时, 会导致信号叠加而影响测定结果的准确性, 比如在某些稀土元素分析中经常遇到的光谱重叠问题, 需要通过合理选择谱线和高分辨率光谱仪来解决; 另一种常见的干扰是背景升高, 这种现象主要源于样品基体的连续发射光谱和散射光的影响, 会导致基线不稳定和信噪比下降, 特别是在复杂基体样品分析中更为突出; 此外还有杂散光的影响, 它是由于光栅和光学系统的缺陷造成的, 会在检测器上产生额外的信号, 影响测量的准确度, 尤其在痕量元素分析中表现得更为明显。

4.2 干扰校正方法

针对这些不同类型的光谱干扰, 需要采用相应的校正方法来提高分析结果的准确性。谱线选择优化是最基本的方法, 通过选择合适的分析谱线可以避免或减少光谱重叠的影响, 这需要充分考虑样品中可能存在的干扰元素, 选择灵敏度高且干扰少的特征谱线; 背景校正技术则主要用于消除基体效应和连续本底的影响, 常用的方法包括二点背景扣除法、动态背景扣除法等, 通过测量分析谱线附近的背景信号并进行扣除来获得净信号; 数学校正模型则是一种更为复杂的校正方法, 它利用多变量统计分析方法建立干扰元素与被测元素之间的数学关系, 通过模型计算来校正干扰的影响, 这种方法特别适用于复杂样品中的多元素同时分析。

4.3 基体效应消除

在实际分析中, 基体效应的消除是提高分析准确度的关键环节。内标法是最常用的方法之一, 通过向样品中加入适量的内标元素, 利用内标元素信号的变化来校正基体效应和仪器漂移的影响, 选择内标元素时需要考虑其化学性质、光谱特性以及有待测元素的相似性; 标准加入法则是通过向样品中添加不同浓度的标准溶液, 根据信号响应的变化来消除基体效应的影响, 这种方法虽然耗时较多但效果显著; 基体匹配法是通过人工配制与样品基体相似的标准溶液来建立工作曲线, 使标准系列与样品具有相同的基体组成, 从而消除基体效应的影响, 这种方法操作相对简单但要求对样品基体组成有充分的了解。

5 数据质量控制

5.1 质量控制体系

质量控制体系的建立需要从多个环节进行严格把控, 首先是标准物质的选择和使用, 这是整个分析过程中最基础的质量控制手段, 需要选择基体类型和元素组成与待测样品相近的标准物质, 并确保其来源可靠、证书齐全, 在分析过程中要定期使用标准物质进行方法验证和仪器性能检查, 同时也要注意标准物质的保存条件和有效期。其次, 平行样品分析, 通过对同一样品进行多次重复测定, 计算相对标准偏差来评估方法的精密度, 一般要求在批次分析中至少包含10%的平行样品, 并且平行样品的分析结果相对偏差应控制在允许范围内。最后, 加标回收试验

则是评价方法准确度的有效手段, 通过在样品中添加已知量的标准物质, 测定加标回收率来验证方法的可靠性, 加标量的选择要合理, 一般建议在样品本底含量的0.5-2倍之间, 回收率的接受范围需要根据待测元素的含量水平来确定。

5.2 检出限优化

检出限是分析方法的重要性能指标, 其优化对于痕量元素分析尤为重要。仪器参数优化是提高检出限的基础, 包括光谱仪的波长分辨率调节、检测器的增益设置、信号积分时间的选择等, 这些参数的优化需要考虑信噪比的提高和分析效率的平衡; 基体分离富集技术可以有效提高待测组分的浓度, 常用的方法包括离子交换、溶剂萃取、共沉淀等, 这些技术不仅可以降低检出限, 还能同时实现基体干扰的消除; 干扰消除也是提高检出限的重要手段, 通过选择合适的化学分离方法或仪器参数设置来减少基体和共存元素的干扰, 可以显著提高方法的检测能力, 例如使用化学掩蔽剂、选择性络合剂等方式来消除干扰离子的影响。

5.3 准确度控制

准确度控制是分析测试中最关键的环节, 需要采取多种措施来保证结果的可靠性。多种标准物质验证是最基本的手段, 通过使用不同来源、不同基体类型的标准物质进行方法验证, 可以全面评价方法的准确度和适用范围, 同时也能发现方法中可能存在的系统误差; 不同方法比对是另一种重要的验证手段, 通过使用不同的分析方法对同一批样品进行测定, 比较结果的一致性来评价方法的可靠性, 这种比对特别适用于新方法的建立和验证过程; 实验室间对比是最高层次的质量控制手段, 通过参加能力验证或实验室间对比测试, 可以客观评价实验室的分析水平, 发现可能存在的问题, 并与其他实验室的交流来不断改进分析方法和质量控制体系。

6 结束语

ICP-OES技术在地质样品多元素同时测定中具有独特优势, 通过优化样品前处理、仪器参数设置、干扰校正等关键环节, 可以显著提高分析效率和准确度。未来, 随着技术的不断进步, ICP-OES将在地质分析领域发挥更大作用。需要注意的是, 在实际应用中仍需要根据具体样品特点和分析要求, 选择合适的分析条件和质量控制措施。

[参考文献]

- [1]黄京柠,余吹儿,陈旗标.地质岩矿样品中稀有元素的ICP-OES分析测试[J].世界有色金属,2024,(23):190-192.
- [2]张世涛,许刚,宋帅娣.燃烧-碘酸钾吸收-ICP-OES测定地质样品中的微量硫[J].化学与粘合,2024,46(04):420-423.
- [3]李俏丽.地质样品中锡元素的测定ICP-OES法[J].世界有色金属,2022,(23):133-135.

作者简介:

陈彩珊(1985--),女,汉族,甘肃兰州人,本科,工程师,研究方向为化学分析。