

4200 微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 测定地质样品中的常量和微量元素

应用简报

采矿、地球化学和金属行业

作者

Terrance Hettipathirana,
Phil Lowenstern

安捷伦科技公司，澳大利亚



前言

商业实验室在开发地化样品的原子光谱分析方法时遇到了很多困难。地化分析的浓度范围可以从常量元素的百分水平到痕量元素的亚 ppm 水平。例如，Cu 在目标钻井中的浓度可达百分水平，勘探时的浓度为 ppm 级，在选择性浸出中的浓度为亚 ppm 级。除了分析所需的宽工作范围外，高水平的总溶解态固体、谱线叠加引起的光谱干扰以及易电离元素 (EIE) 引起的非光谱干扰等即使对经验丰富的分析化学家来说也是极大的挑战。火焰原子吸收光谱仪 (FAAS) 一直以来都是地化分析的理想选择，但是现在人们更倾向于检测限更低、分析成本更低、使用更简便更安全的仪器，Agilent 4200 MP-AES 正是 FAAS 的理想替代品。



Agilent Technologies

4200 MP-AES 的推出大大扩展了 MP-AES 的应用范围，完全涵盖了极富挑战性的地化样品。第二代 4200 MP-AES 拥有先进的微波腔和炬管，能够应对溶解态固体含量高的样品，与 FAAS 相比，它的检测限更低，工作范围更宽。MP-AES 使用氮气运行，无需使用昂贵且危险的气体（如乙炔），大大提高了安全性，而且即使在偏远地区也可实现无人值守的运行。

简洁的仪器以及用户友好的 MP Expert 软件使得仪器设置和方法开发非常简单，最大程度减少了培训需求，即使是新手也能快速掌握。本应用简报给出了使用 4200 MP-AES 分析地化认证参考物质中常规金属（Ag、Cu、Ni、Pb 和 Zn）的结果。

实验部分

仪器

使用 Agilent 4200 MP-AES 进行所有元素的分析测定。MP-AES 使用杜瓦瓶氮气运行。氮气可由瓶装气体或 Agilent 4107 氮气发生器供应。氮气发生器缓解了偏远地区采购气体或者大都市很难供应分析级气体的困难。采用了多功能进样系统-惰性 OneNeb 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室、橙色/绿色泵管和 10 rpm 的泵速。这样的设置能够很

好的控制等离子体中的基体载入量，而且也不会影响检测限。质量流量控制的雾化器气体，能够在分析总溶解态固体含量高的样品时提供短期以及长期样品雾化稳定性。仪器运行时采用了快速顺序分析模式和帕尔帖冷却 CCD 的检测器以及 MP Expert 软件，保证同时轻松准确校正背景及光谱干扰。方法参数见表 1。

表 1. 分析方法参数

参数	数值
雾化器	OneNeb
雾化气流速	0.4 L/min
雾化室	双通道玻璃旋流
泵速	10 rpm
样品泵管	橙色/绿色
废液泵管	蓝色/蓝色
内标泵管	橙色/绿色
自动进样器	Agilent SPS 3
读取时间	Ag 5 秒，其他元素 3 秒
重复次数	3
快泵	打开
取样吸入延迟时间	30 秒
冲洗时间	120 秒
稳定时间	20 秒
背景校正	自动
气源	杜瓦 N ₂

样品和校准标样制备

分析了两种标准参考物质 (GeoStats Pty Ltd) 以验证方法：GBM398-4 低品位 Cu/Pb/Zn 红土以及 GBM908-14 Cu-Zn-Pb 硫化矿。样品前处理时，使用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$ 四酸消解；称样量：0.4g。将混合物消解至近干，冷却后使用 30% HCl 溶液将消解液定容至 100 mL。这样相当于将样品稀释了 250 倍。四酸消解能够提供几乎消解完全的样品以供分析。

使用 6% HNO_3 和 19% HCl 制备所有的校准溶液。

波长选择和背景校正

表 2 给出了分析谱线选择以及所使用的背景和干扰校正方法。选择的波长能提供最小的光谱干扰以及宽的动态范围，无需进行费时的样品稀释和重新分析。使用橙色/绿色泵管和连接样品泵管的 Y 型连接器吸取 10 mg/L 的镥内标溶液。之所以选择镥元素作为内标，是因为它很少出现在地化样品中。当相关系数大于 0.999，并且每个标样的校准拟合误差小于 10% 时，认为校准曲线可接受。对所有波长进行线性曲线拟合。

光谱干扰校正

地质样品中含有多种浓度不一的元素，有些元素会造成光谱干扰。4200 MP-AES 的连续的波长覆盖范围覆盖了所有可用的波长，而且 MP Expert 软件具有全面的波长数据库，可帮助您选择合适的波长并识别可能的干扰。在分析地质样品时，使用了安捷伦快速线性干扰校正 (FLIC) 和传统的干扰元素校正 (IEC) 进行干扰的校正。FLIC 是一种先进且易于使用的背景校正方法，还可校正光谱干扰。

使用传统干扰元素校正 (IEC) 对 Ag 328.068 nm 处的多谱线干扰进行了校正。使用 MP Expert 软件中内置的简单步骤生成 IEC 因子。我们使用了 1 mg/L 单元素银标样以及 100 ppm 和 1000 ppm 单元素干扰物标样来生成 IEC 因子。选择的干扰物标样浓度反映了样品中干扰物的浓度。

表 2. 分析物谱线选择、背景校正以及干扰校正方法

元素	波长 (nm)	类别	背景校正	干扰校正	可能的干扰
Ni	305.082	分析物	自动		La
Ag	328.068	分析物	自动	IEC	Cu、Ti
Ti	334.940	IEC	自动		
Pb	405.781	分析物	自动		La、Ti
Zn	481.053	分析物		FLIC	La、Sr 和 Ti
Cu	510.554	分析物		FLIC	Al_2O_3 和 La
Lu	547.669	内标		FLIC	Ni、Ti

使用 FLIC 模型校正 Al、Ti、La 和 Sr 对 Zn、Cu 和 Lu 的光谱干扰。例如，如果样品中存在百分水平的铝，铝的发射谱线会干扰 Cu 510.554 nm 谱线。建立一个含高浓度铝干扰模型的 FLIC 模型能校正铝对 Cu 510.554 nm 谱线的光谱干扰。图 2 描绘了使用 FLIC 校正 Ni 和 Ti 对 Lu 的干扰。

表 3 给出了运行空白和单元素分析物以及干扰物标样的 FLIC 序列。

如果样品中含有其他对分析元素谱线造成光谱干扰的元素，可以进行更多的 IEC 校正，或者可在 MP Expert 中创建更多的 FLIC 模型。

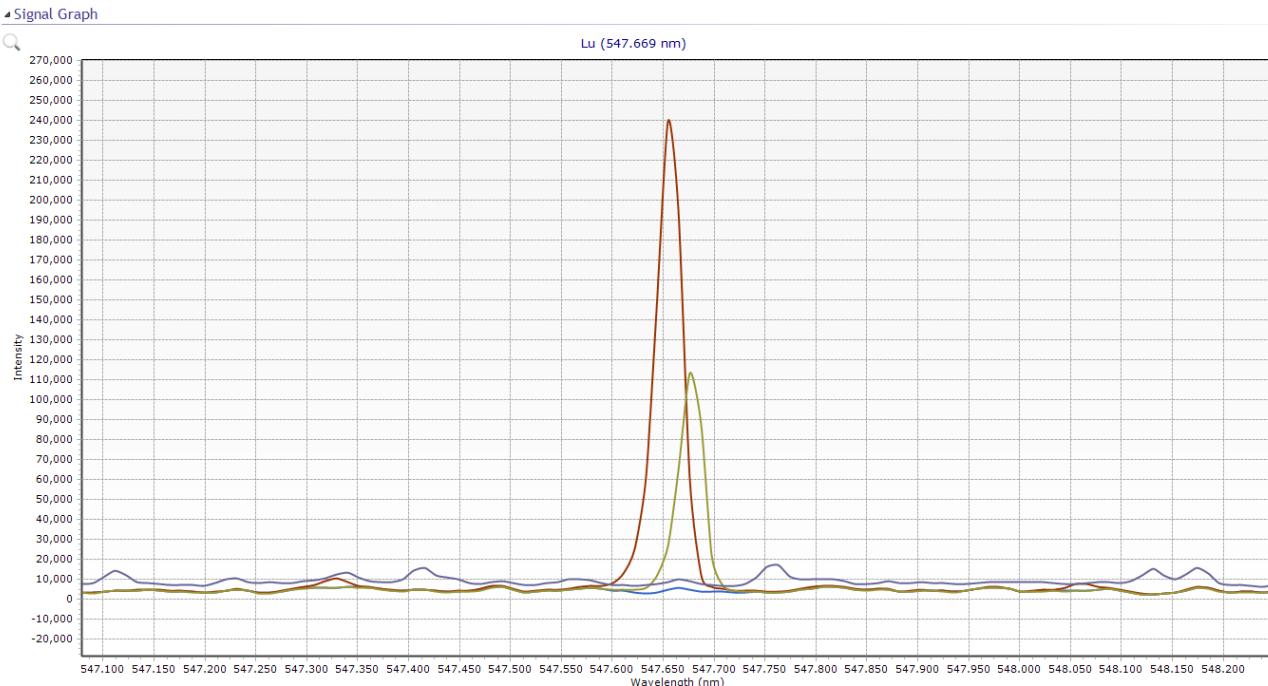


图 2. FLIC 使用空白（蓝色）、Lu（红色）、Ni（绿色）以及 Ti（深蓝）时 Ni 和 Ti 对 Lu 547.669 nm 谱线的干扰

表 3. FLIC 序列

分析物(nm)	空白	分析物 mg/L	干扰物 1	干扰物 2	干扰物 3	干扰物 4	干扰物 5
			Al mg/L	Ti mg/L	La mg/L	Sr mg/L	Ni mg/L
Zn (481.053)	校准空白	10	x	100	100	100	x
Cu (510.554)	校准空白	10	1000	x	100	x	x
Lu (547.669)	校准空白	10	x	100	x	x	100

结果与讨论

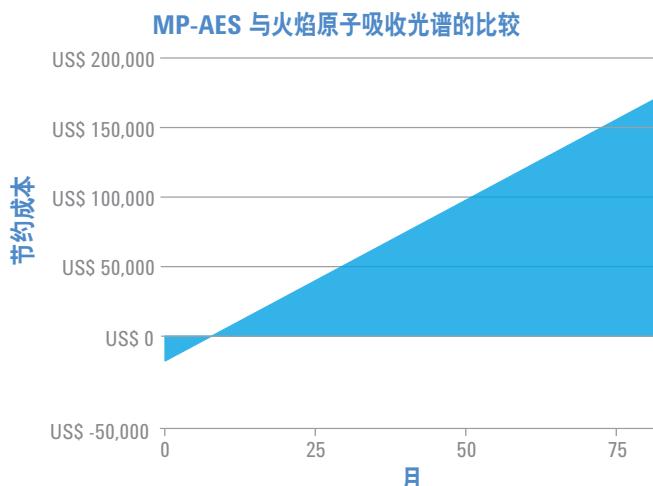
两种标准参考物质的 MP-AES 分析结果见表 4。在当前的方法条件下，重复测定 10 次四酸消解方法空白以测定方法检测限 (MDL)。MP-AES 测定的样品结果落在 $\pm 10\%$ 标准浓度范围内（见表 4）。

结果表明通过使用 IEC 校正光谱干扰，MP-AES 能够测定低水平的银。在宽的浓度范围内 Cu 和 Zn 等元素的回收率非常好 (Cu 0.39% ~ 2.37%，Zn 0.51% ~ 4.27%)，表明 MP-AES 具有宽的样品测定动态范围。

4200 MP-AES 节约您的成本

通过对比带空气压缩机和 1 年耗材的 FAAS 和带空气压缩机、SPS 3 自动进样器以及 1 年耗材的 MP-AES，我们估算了 4200 MAP-AES 用于本应用时能够节省的成本。分析

需求设定为每周分析 350 个样品，每个样品分析 5 种元素。计算假设 FAAS 不使用自动进样器，所有元素的分析都使用空气/乙炔。本例的结果表明，MP-AES 预计能够在 7 年时间里节约 150000 美元的成本。本计算采用了全球平均气体成本，不同国家/地区的结果可能略有差异。



这个例子旨在帮您对比 MP-AES 与火焰原子吸收光谱的运行成本和成本节省。据我们所知，采用的公式和参数都是正确的，但我们并不能确保结果。节省的费用与当地瓶装气体的价格以及电的价格、操作员成本以及检测元素的数量和类型等因素有关。本计算中，操作员的人工成本设为 25 美元/小时，电费设为 0.18 美元/kW。

表 4. 使用 4200 MP-AES 测定参比物质的 MDL 和回收率。所示为固体样品的结果

分析物	单位	MDL	GBM398-4			GBM908-14		
			MP-AES	标准值	回收率 (%)	MP-AES	标准值	回收率 (%)
Ag	mg/kg	1	45.8	48.7	94	298.7	303.7	98
Cu	wt %	0.002	0.37	0.39	95	2.30	2.37	97
Ni	wt %	0.002	0.39	0.41	97	-	nr	-
Pb	wt %	0.002	1.08	1.17	92	3.24	3.30	98
Zn	wt %	0.002	0.50	0.51	98	4.24	4.27	99

nr=未报告

结论

使用 Agilent 4200 MP-AES 分析地化标准参考物质的结果表明 MP-AES 是您应对具有挑战性的地化样品分析的理想选择。新一代微波导波技术和炬管产生的等离子体能够测定样品中从 ppm 水平到百分水平的元素。连续的波长范围和全面的波长数据库让您可以选择能够最大限度降低光谱干扰并最大化工作范围的波长。另外，IEC 和 FLIC 模型可成功校正光谱干扰。

MP-AES 无需使用乙炔等危险气体，极大提高了实验室安全性并显著降低了运行成本。无需使用昂贵的气体还意味着可以在偏远地区进行无人值守的 MP-AES 操作。

www.agilent.com/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2014
2014 年 1 月 6 日, 中国印刷
出版号: 5991-3772CHCN

