

同时测定粉末地质样品中的氟和氯——碱熔-IC

刘燕, 高剑峰*, 漆亮

(中国科学院 地球化学研究所 矿床国家重点实验室 贵州 贵阳 550081)

氟和氯都是卤素元素, 化学性质活泼, 易挥发, 实验中易被 HF、HCl 等污染。地质样品卤素元素的分析测试方法, 一直比较欠缺, 现有的卤素元素分析方法大多都是用于环境样品分析, 如植物, 食物, 原油, 水泥, 煤, 土壤等的分析, 而仅极少数可用于岩石地质样品的分析。

卤素元素的分析, 主要分固体进样和溶液进样两种, 其中固体进样采用固体样品直接进样, 不需要前处理, 而溶液进样需要先对样品进行预处理成溶液。固体进样主要包括中子活化法、X 射线荧光光谱法 (XRF)、原子吸收光谱法 (AAS)、分子吸收光谱法 (HR-CS-MAS)、激光诱导击穿光谱 (LIBS), 电子探针 (EMP), 其中前四种仪器都不能实现氟和氯的同时测定, LA-ICP-MS 只能用于测定流体包裹体中的 Cl、Br, EMP 仅用于单矿物的氟和氯分析 (如磷灰石、黑云母、角闪石等), 并且检测限较高。可用于溶液进样卤素元素分析的技术有比色法, 半定量、检测限高; 离子选择性电极 (ISE), F⁻、Cl⁻ 电极受 OH⁻ 强烈干扰, 精度低, 不能同时测量氟和氯; 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS), 氟等离子体的电离电势不足以使 F 元素完全等离子化; 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES), 通常用于 Cl、Br、I 的测定, 不能用于 F 的测定; 离子色谱 (IC), 不仅可以实现同时测定氟和氯, 而且还具有检测限低的优点。

但是, 溶液进样需要预处理, 前处理方法主要有水浸、酸消化、微波诱导燃烧、高温水解和碱熔。水浸法, 不能破坏某些岩石样品的硅酸盐结构, 使其完全释放氟和氯酸消化法, 浓酸溶解, 必须稀释减少基体效应, 才能用 ICP-OES 或 ICP-MS 测定, 此外酸溶不能采用 IC 测定。微波诱导燃烧, 其操作及实验过程非常复杂、繁琐。虽然高温水解法可以实现与 IC 的联用, 但是该方法采用高温较危险, 并且不能同时消解多个样品, 耗时长。与前面方法相比较, 碱熔不仅具有操作简单, 多样品同时消解, 耗时短, 成本低的优点, 而且卤素元素 (氟, 氯) 在碱性溶液中不易挥发可减少实验过程中的损失。

综上所述, 地质样品中氟、氯元素分析的广泛分析方法是缺乏的, 即使是高温水解-离子色谱联用的方法, 也因为操作复杂、耗时、成本较高等原因, 都未在岩石地质样品分析中得到推广。因此, 我们实验室设计了一种碱熔-离子色谱仪 (IC) 结合的方法, 来实现全岩粉末地质样品中 F 和 Cl 含量的测定。实验主要是先用 15%NaOH 溶液消解样品, 然后再将溶液稀释到适合 IC 分析的浓度, 最后 IC 溶液进样进行 F 和 Cl 含量的分析测试, 由于 IC 的淋洗液采用 NaCO₃ 和 NaHCO₃, 所以不用再对样品溶液的 Na⁺ 单独处理。我们利用碱熔-IC 的方法测定了标样 GSR-3, GSR-2, GSR-1 的 F 和 Cl 含量, 它们的测量值分别为 637μg/g、111μg/g, 258μg/g、42μg/g, 2306μg/g、113μg/g, 都与它们的参考值基本一致。此外, 该方法 F、Cl 的检测限分别为 6.3μg/g、16.3μg/g, 满足实验要求。因此, 碱熔-离子色谱同时测定 F 和 Cl 的方法, 具有检测限较低、操作简单、可同时消解多个样品、周期短、耗时短、成本低等优点, 具有广泛推广使用的可行性。