

周学忠, 谢华林. 微波等离子体原子发射光谱法测定偏远矿区海泡石中的主微量元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 680 - 687.  
ZHOU Xue - zhong, XIE Hua - lin. Determination of Major and Trace Elements in Sepiolite of Remote Mining Area by Microwave Plasma - Atomic Emission Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 680 - 687.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202011160144]

# 微波等离子体原子发射光谱法测定偏远矿区海泡石中的主微量元素

周学忠<sup>1</sup>, 谢华林<sup>2\*</sup>

- (1. 湖南工学院材料科学与工程学院, 湖南 衡阳 421002;
2. 长江师范学院材料科学与工程学院, 重庆 涪陵 408100)

**摘要:** 海泡石是具有层状结构的含水富镁硅酸盐黏土矿物, 其中无机元素含量是揭示其成矿物质来源、成矿流体性质和矿床成因的重要依据, 通常采用电感耦合等离子体发射光谱/质谱法(ICP-OES/MS)进行测定, 等离子体(ICP)的高温激发会产生大量谱线干扰, 维持ICP稳定工作需使用高纯氦气, 持续供气对于偏远矿区海泡石的检测还将面对气体采购和运输不便的问题。本文基于微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)的低温激发技术减少光谱干扰, 建立了准确测定偏远矿区海泡石中主量元素Mg、Al、Ca、Fe、K、Na和微量元素Cu、Zn、Mn、Pb含量的分析方法。利用硝酸-盐酸-氢氟酸混合酸对海泡石进行微波消解, 避免了样品处理过程中分析元素的损失, 加快了样品处理速度, 同时提高了样品溶液的稳定性。通过选择各元素光谱线的分析波长, 并利用快速线性干扰校正(FLIC)技术校正光谱干扰, 以Lu为内标元素校正基体效应, 提高了灵敏度和准确度。各元素的检出限为0.19~14.6 $\mu\text{g/L}$ 。海泡石国家标准物质(GBW07138)各元素测定值与认定值的相对误差在-5.0%~6.7%之间。本方法具有检出限低、线性范围宽、结果准确等优点; MP-AES采用自带的氮气发生器为等离子体提供氮气作为工作气, 无需引入复杂气体, 提高了分析效率, 尤其适用于气体采购和运输不便的偏远矿区。

**关键词:** 偏远矿区; 海泡石; 主微量元素; 微波等离子体原子发射光谱法; 光谱干扰; 基体效应

**要点:**

- (1) MP-AES以氮气作为工作气, 无需引入复杂气体, 提高了分析效率。
- (2) 利用快速线性干扰校正(FLIC)技术校正光谱干扰。
- (3) 利用Lu作为内标元素补偿由基体效应引起的谱线强度变化。

**中图分类号:** O657.31      **文献标识码:** A

海泡石是具有层状结构的含水富镁硅酸盐黏土矿物<sup>[1]</sup>, 由两个Si—O四面体包裹一个Mg—O八面体构成的特殊结构赋予了海泡石具有比表面积大、收缩率低、可塑性好等特征<sup>[2-4]</sup>, 因其极强的吸附和分散性被广泛用作脱色、净化和催化剂载体<sup>[5-7]</sup>。

受成矿物质来源、成矿流体性质和矿床成因的影响, 海泡石中无机元素的组成和含量存在差异, 从而影响海泡石的性能和质量, 特别是海泡石中所含微量毒性元素通过食物链被人体摄入, 造成毒性元素的积蓄危害。因此, 建立快速、准确地测定海泡石

收稿日期: 2020-11-16; 修回日期: 2021-01-31; 接受日期: 2021-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(81603400); 湖南省自然科学基金项目(2019JJ60026); 湖南省教育厅重点项目(18A428); 湖南省应用特色学科材料科学与工程学科资助基金(湘教通[2018]469号); 湖南省工程研究中心资助基金(湘发改委高技[2019]853号)

第一作者: 周学忠, 高级实验师, 主要从事分析化学的理论与应用研究。E-mail: zxz108909@163.com。

通信作者: 谢华林, 博士, 教授, 主要从事材料化学的理论与应用研究。E-mail: hualinxie@vip.163.com。

中主量和微量元素的分析方法,对于海泡石的开发利用及其质量等级评估均具有十分重要的意义。

目前,有关海泡石的研究主要集中于结构和性能的研究<sup>[8-13]</sup>,对于海泡石中无机元素的检测多参照国家标准《硅酸盐岩石化学分析方法》(GB/T 14506—2010)进行测定,制约了海泡石的发展应用。GB/T 14506—2010 中采用分光光度法测定 Ti 和 Fe,容量滴定法测定 Ca、Al、Mg,原子吸收光谱法(AAS)测定 Na 和 K。其中,分光光度法和容量滴定法操作复杂繁琐且灵敏度低;AAS 法虽然具有较高的灵敏度和较低的检出限,但该方法属于单元素测定方法,对于多元素的分析不具有快速检测能力,而且对于一些难电离元素的分析其原子化效率低,采用易燃或氧化性气体存在安全隐患。例如,宋帅娣等<sup>[14]</sup>利用王水提取海泡石中的微量 As,采用氢化物发生-原子荧光光谱法(AFS)进行测定,但原子荧光淬灭效应以及散射光的干扰限制了 AFS 的推广应用,只能针对某些特定元素的测定,不具有通用性;王力强等<sup>[15]</sup>利用敞口酸溶对海泡石进行微波消解,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定 7 种主量成分;张楠等<sup>[16]</sup>利用二元混合酸对海泡石进行微波消解,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定 15 种稀土元素。然而,以电感耦合等离子体(ICP)为激发光源的 ICP-OES 和 ICP-MS 虽然具有线性范围宽、检出限低、灵敏度高且进行多元素连续测定的高通量特征,但 ICP 在高温激发过程中会产生大量谱线干扰,持续使用以高纯氩气为工作气的 ICP 需要配备专用供气设备,对于偏远矿区和生产现场将面对气体采购运输困难和使用不便等难题。

微波等离子体原子发射光谱法(MP-AES)采用氮气为等离子体工作气,通过使用磁场耦合微波能量从而激发等离子体,实现了高效激发与能量的耦合,形成稳定的低温等离子体,具有运行稳定、光谱干扰少、适用性强等优势得到了广泛应用<sup>[17-23]</sup>。本文以硝酸-盐酸-氢氟酸三元混合酸为消解试剂对海泡石进行微波消解,采用 MP-AES 测定其主量元素 Mg、Al、Ca、Fe、K、Na 和微量元素 Cu、Zn、Mn、Pb,通过选择分析波长并结合快速线性干扰校正(FLIC)技术消除光谱干扰,以期在海泡石中多种元素的快速准确检测提供一种新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

Agilent 4200 微波等离子体原子发射光谱仪

(MP-AES),配备惰性氧化铝进样炬管、OneNeb 惰性雾化器、惰性双通道雾化室、4107 氮气发生器和 SPS-3 自动进样器(美国 Agilent 公司);MARS X 微波消解系统(美国 CEM 公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

MP-AES 优化后的操作条件为:雾化气流速 0.3~0.95L/min;泵速 10r/min;读数时间 3s;重复次数 3 次;稳定时间 10s;取样吸入延迟时间 45s;冲洗时间 120s。各元素分析波长为:Mg 285.213nm, Al 396.152nm, Ca 393.366nm, Fe 371.993nm, K 769.892nm, Na 589.592nm, Cu 327.395nm, Zn 213.857nm, Mn 403.076nm, Pb 405.781nm。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

1000mg/L 的 Mg、Al、Ca、Fe、K、Na、Cu、Zn、Mn、Pb 单元素标准溶液:购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;1000mg/L 的 Lu 单元素内标溶液:购自国药集团化学试剂有限公司。

65%的硝酸、37%的盐酸、40%的氢氟酸:购自德国 Merck 公司。

实验用水为 Milli-Q 超纯水。

### 1.3 实验样品

海泡石成分分析标准物质(GBW07138):购自中国地质调查局天津地质调查中心。

海泡石实际矿物样品来自湖南浏阳。

### 1.4 样品处理

海泡石经细碎制成粒径 $\leq 74\mu\text{m}$ 的样品,在 105℃ 温度下烘干 2h 后保存于干燥器内备用。准确称取已烘干的海泡石样品 0.2g 于微波消解罐中,依次加入 2mL 超纯水、1mL 硝酸、3mL 盐酸、1mL 氢氟酸,浸泡过夜后进行微波消解。设置微波消解最大功率 1600W,梯度升温程序为:5min 升温至 120℃,3min 升温至 150℃ 并保持 5min,5min 升温至 185℃ 并保持 15min。消解完成后冷却至室温,用超纯水将澄清透明消解溶液转移至 100mL 聚乙烯容量瓶中定容,待测。同时制备空白溶液。

### 1.5 仪器测定

分别配制不同浓度梯度的系列混合标准溶液,在优化的 MP-AES 操作条件下进行测定,利用分析元素与内标元素谱线强度的比值(相对谱线强度)所对应的分析元素标准溶液浓度建立校准曲线,同时对空白溶液和样品溶液进行测定,所有测试溶液均在线加入 1mg/L 的内标溶液。根据样品溶液中分析元素的相对谱线强度,利用校准曲线计算样品溶液中分析元素的含量。所有数据均采用

MP - AES自带的 MP Expert 软件进行自动处理。

## 1.5 校准曲线

采用 MP - AES 测定不同浓度的系列混合标准溶液,以分析元素与内标元素的相对信号强度所对应的浓度建立校准曲线,利用 MP Expert 自动得到分析元素的线性数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理方法的选择

实验选择采用海泡石成分分析标准物质(GBW07138)确定样品处理方法。采用碱熔法完全可以分解海泡石,但由于加入碱性熔剂无法对样品中的碱金属元素进行测定,且高温熔融会导致元素损失,因此本实验采用酸来消解海泡石样品。硝酸作为最常用的消解试剂,单独使用时其氧化能力不足以破坏海泡石的 Si—O 四面体结构<sup>[24]</sup>。通过图 1 可以看出,所有分析元素的提取率均偏低;采用硝酸-氢氟酸二元混合酸为消解试剂经微波消解虽然能完全分解海泡石,但样品溶液中低浓度 Pb 表现出高背景和偏低提取率;采用硝酸-盐酸-氢氟酸三元混合酸为消解试剂,盐酸所提供的氯离子能与多数金属离子配位,表现为样品更易溶解,样品溶液的稳定性更好,所有分析元素的提取率高( $\geq 95\%$ )。因此,本实验选择硝酸-盐酸-氢氟酸为消解试剂,经微波消解后无需赶酸,具有操作简单、分析快速、溶液稳定性好等优势。

### 2.2 分析波长的选择

MP 的等离子体温度比氩气低 2000 ~ 3000K,受激发温度的限制,对于高电离能的元素难以实现完全电离,同时,MP 不能有效诱导样品的热分解<sup>[17]</sup>。因此,MP 所形成的发射光谱线比 ICP 少,并且多数光谱线以原子线的形态存在,虽然减少了大量光谱

重叠干扰和易电离元素的电离干扰,但可用于分析的光谱线也变少。本实验利用 MP Expert 自动调用分析元素的预设波长,根据元素谱线库凸显的潜在干扰,选择灵敏度高、光谱重叠干扰少的光谱线作为分析波长。

Mg 的灵敏谱线分别为 285.213nm、279.553nm 和 383.829nm,其中 285.213nm 和 383.829nm 是 Mg 原子线,279.553nm 是 Mg 离子线,通过扫描发现,在 Mg 的 279.553nm 处,Mn 的两条高响应强度原子线 279.482nm 和 279.827nm 对 Mg 产生严重干扰。而对于 Mg 的两条原子线 285.213nm 和 383.829nm 均无潜在干扰,但相同浓度的 Mg 在 285.213nm 的灵敏度比 383.829nm 高约 40 倍。因此,实验选择 Mg 的分析波长为 285.213nm。Al 在 396.152nm 和 394.401nm 处有两条高灵敏原子线,并且都没受到光谱干扰,二者均能用于测定 Al,实验选择 396.152nm 为 Al 的分析波长。Ca 在 393.366nm 处有灵敏的离子线,在 422.673nm 处有灵敏的原子线,对于 Ca 在 422.673nm 处的原子线与 Fe 的三条原子线 422.545nm、422.417nm、422.743nm 相重叠,而 Fe 在海泡石中属于主量元素,故实验选择 Ca 的分析波长为 393.366nm。Fe 的高灵敏离子线在 259.940nm,高灵敏原子线在 371.993nm,二者受到来自稀土元素的干扰几乎可以忽略不计,在 ICP - OES 分析中,通常选择 259.940nm 为分析波长,但在 MP - AES 分析中,受低温等离子体限制,Fe 的原子线响应强度比离子线高约一个数量级,故实验选择 Fe 的原子线 371.993nm 为分析波长。K 的灵敏谱线在 766.491nm 和 769.892nm 处,相同浓度的 K 在 766.491nm 响应强度是 769.892nm 的 2 倍左右,而 Na 的灵敏谱线在 588.595nm 和 589.592nm 处,相同浓度的 Na 在 588.595nm 的响应强度是 589.592nm 处的 2 倍左右,但由于 K 在 766.491nm 会受到 Lu 原子线 766.434nm 的干扰,Na 在 588.595nm 会受到 Mo 原子线 588.831nm 的干扰,实验选择 K 和 Na 的分析波长分别为 769.892nm 和 589.592nm。

Cu 的高灵敏谱线为两种原子线 324.754nm 和 327.395nm,相同浓度的 Cu 在 324.754nm 的响应是 327.395nm 的 2 倍,但 324.754nm 受到来自 Fe 谱线 324.596nm、324.696nm 和 324.820nm 的干扰以及 La 谱线 324.935nm 的干扰,而 Cu 在 327.395nm 的灵敏线也会受到来自 Ca 原子线 327.467nm 的潜在干扰,实验选择干扰相对较少的 327.395nm 为 Cu

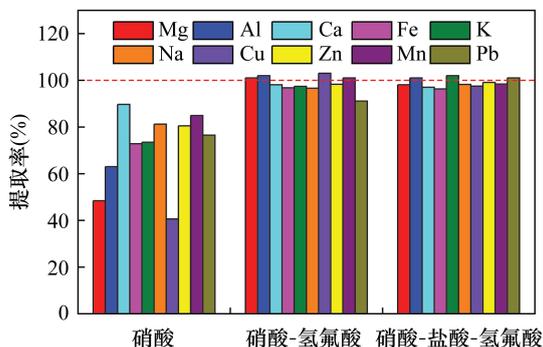


图 1 不同消解体系对分析元素的提取率

Fig. 1 Extraction rate of elements in different digestion systems

的分析波长。Zn 有两条高灵敏原子线 213.857nm 和 472.215nm。与 Cu 的光谱干扰相似,Zn 的两条原子线均存在潜在干扰,Fe 的原子线和 V 离子线对 Zn 原子线 213.857nm 产生干扰,而 La 的离子线对 Zn 原子线 472.215nm 产生干扰,由于 Zn 在 213.857 nm 的灵敏度比 472.215nm 高 60 倍,实验选择 Zn 的分析波长为 213.857nm。Mn 在 403.076nm 处有灵敏的原子线,在 259.372nm 处有较灵敏的离子线,Fe 原子线对 Mn 原子线 403.076nm 和离子线 259.372nm 均存在轻微干扰,同时 La 原子线 403.169nm 对 Mn 原子线 403.076nm 构成较强干扰,但由于样品溶液中 La 的浓度很低,对 Mn 的干扰可以忽略不计,实验选择 403.076nm 为 Mn 的分析波长。Pb 有多种原子线可供选择,但几乎所有可用于测定的原子线均存在谱线重叠干扰,因此,实验选择最灵敏原子线 405.781nm 为 Pb 的分析波长。

### 2.3 干扰及校正

通过选择分析元素的谱线波长消除了大量谱线重叠干扰,但仍然存在少量此类干扰;受基质组成以及 MP 光源发射杂散光的影响,所有分析元素都存在背景干扰,与谱线重叠干扰共同作用构成了光谱干扰<sup>[25]</sup>。本实验选择 FLIC 技术通过分别测定空白溶液、分析元素标准溶液和干扰元素标准溶液的响应值来进行数据建模,使用高级光谱建模技术对所存在的光谱干扰进行校正,采用数学方式将背景干扰以及谱线重叠干扰从原始光谱信号中分离,得到分析元素的 FLIC 模型,从而实现了准确测定分析元素的响应信号<sup>[26-27]</sup>。图 2 为 Cu 在 327.395nm 的 FLIC 校正模型,分别选择空白溶液和 100 mg/L 的 Ca 标准溶液作为干扰物,1mg/L 的 Cu 标准溶液作为分析物进行数据建模,Cu 的 FLIC 模型可完全校正背景干扰以及来自 Ca 原子线 327.467nm 的谱线重叠干扰。

针对不同溶液基质差异所产生的基体效应,采

表 1 分析元素的校准数据和检出限

Table 1 Calibration data and limit of detection of elements

元素	测定范围 (mg/L)	线性相关系数 ( <i>r</i> )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	元素	测定范围 (mg/L)	线性相关系数 ( <i>r</i> )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
Mg	0.007 ~ 500	0.9999	1.87	Na	0.002 ~ 10.0	0.9999	0.52
Al	0.005 ~ 200	0.9997	1.35	Cu	0.001 ~ 1.00	0.9996	0.22
Ca	0.050 ~ 50.0	1.0000	14.6	Zn	0.017 ~ 1.00	0.9999	4.81
Fe	0.009 ~ 50.0	0.9998	2.53	Mn	0.001 ~ 1.00	1.0000	0.19
K	0.004 ~ 10.0	1.0000	1.01	Pb	0.001 ~ 1.00	0.9998	0.34

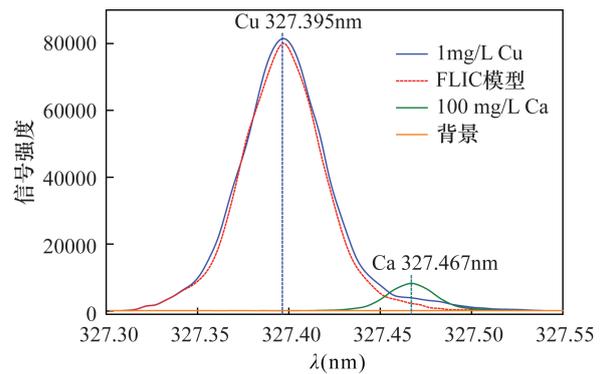


图 2 快速线性干扰校正 (FLIC) 模型校正 Cu (327.395nm) 的光谱干扰

Fig. 2 Correction of spectral interference of Cu (327.395nm) by fast linear interference correction (FLIC) model

用内标法补偿谱线强度变化<sup>[28-30]</sup>。通过在所有测试溶液中加入 1mg/L 的 Lu 为内标元素进行校正。选择 Lu 的分析波长为 261.542nm,利用分析元素与内标元素谱线的绝对强度比值来进行定量分析。实验结果表明,加入内标元素后,稳定了分析元素的相对信号强度,所有元素在 2h 内连续测定 12 次(每 10min 测定一次)的相对标准偏差 (RSD) 均小于 3%,校正了基体效应。

### 2.4 分析方法评价

#### 2.4.1 方法检出限

取空白溶液连续测定 11 次,计算各元素的标准偏差,以 3 倍标准偏差所对应的浓度为分析元素的检出限 (LOD),以空白溶液测定值的 10 倍标准偏差所对应的浓度为分析方法的测定下限,以校准曲线线性范围内的最高浓度为测定上限。从表 1 可以看出,所有元素的线性关系良好 (线性相关系数  $\geq 0.9996$ ),测定范围能达到 3 ~ 5 个数量级,分析元素的检出限为 0.19 ~ 14.6  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 2.4.2 方法准确性和精密度

实验选择海泡石成分分析标准物质 (GBW07138) 评价方法的准确性和精密度,采用

MP - AES重复测定6次,结果见表2。可以看出,所有分析元素的测定结果与标准值的相对误差均在 -5.0% ~ 6.7% 之间,相对标准偏差(RSD)在1.4% ~ 5.5% 之间,均没有超出中国地质矿产行业标准 DZ/T 0130.1—2006 规定的允许限范围,验证了方法的准确性好,精密度高。

### 2.4.3 海泡石样品分析

选取采自湖南浏阳的两个海泡石样品(样品编号 A、B),采用本文方法对每个样品重复测定 6 次,采用国家标准方法 GB/T 14506—2010 进行对比分析,结果见表 3。两种方法对比分析结果的相对误差在 -4.2% ~ 7.3% 之间,RSD 为 2.2% ~ 8.0%,参照中国地质矿产行业标准 DZ/T 0130.1—2006,所有元素的相对误差和 RSD 均符合要求,表明本方法能满足实际样品中主微量元素的分析测试需求。

表3 采用 MP - AES 测定海泡石样品的分析结果(n = 6)

Table 3 Analytical results of sepiolite samples using MP - AES (n = 6)

元素	样品 A				样品 B			
	国标法测定值 (mg/g)	本文方法测定值 (mg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)	国标法测定值 (mg/g)	本文方法测定值 (mg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
Mg	211 ± 7.12	203 ± 6.34	-3.8	3.1	191 ± 5.38	187 ± 6.33	-2.1	3.4
Al	52.0 ± 2.36	50.1 ± 1.95	3.7	3.9	41.8 ± 2.87	43.1 ± 3.46	3.1	8.0
Ca	26.6 ± 1.01	27.6 ± 0.82	3.8	3.0	21.5 ± 0.45	20.8 ± 0.90	-3.3	4.3
Fe	14.6 ± 0.58	15.0 ± 0.44	2.7	2.9	18.3 ± 0.37	18.1 ± 0.41	-1.1	2.3
K	3.27 ± 0.16	3.14 ± 0.10	-4.0	3.2	2.82 ± 0.12	2.97 ± 0.20	5.3	6.7
Na	1.91 ± 0.06	1.83 ± 0.04	-4.2	2.2	1.17 ± 0.05	1.13 ± 0.08	-3.4	7.1
Cu	70.2 ± 3.85*	72.5 ± 3.07*	3.3	4.2	96.8 ± 4.10*	101 ± 6.23*	4.3	6.2
Zn	83.9 ± 3.74*	81.6 ± 2.22*	-2.7	2.7	45.0 ± 2.15*	48.3 ± 2.59*	7.3	5.4
Mn	255 ± 11.0*	264 ± 6.91*	3.5	2.6	182 ± 7.36*	175 ± 12.1*	-3.8	6.9
Pb	16.0 ± 1.27*	16.7 ± 0.59*	4.4	3.5	20.5 ± 0.88*	21.6 ± 1.30*	5.4	6.0

注:标注“\*”的元素(Cu、Zn、Mn、Pb)含量单位为 μg/g。

### 3 结论

利用 MP - AES 对海泡石中的主量元素和微量元素进行测定,以硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸为混合酸经微波消解能彻底分解海泡石样品,加快了样品的处理速度,提高了样品溶液的稳定性。采用 FLIC 建模校正光谱干扰,利用内标元素 Lu 校正基体效应,除 Ca 元素的检出限(14.6 μg/L)稍高外,其余分析元素的检出限均小于 5.0 μg/L。

本方法具有分析运行稳定、光谱干扰少、线性动态范围宽、适用性强的优势,解决了偏远地区地质研究现场和移动实验室气体采购或运输不便的难题,并能推广应用于其他硅酸盐基质的岩石样品分析。

表2 MP - AES 测定海泡石标准参考物质(GBW07138)的分析结果(n = 6)

Table 2 Analytical results of standard reference material sepiolite (GBW07138) using MP - AES (n = 6)

元素	标准值 (mg/g)	测定值 (mg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
Mg	180 ± 2.00	184 ± 2.60	2.2	1.4
Al	44.5 ± 0.70	43.1 ± 0.94	-3.1	2.2
Ca	25.6 ± 0.90	27.3 ± 0.82	6.6	3.0
Fe	14.6 ± 0.70	15.1 ± 0.30	3.4	2.0
K	3.20 ± 0.20	3.14 ± 0.13	-1.9	4.1
Na	1.20 ± 0.10	1.28 ± 0.07	6.7	5.5
Cu	25.0 ± 2.00*	24.3 ± 1.05*	-2.8	4.3
Zn	105 ± 8.00*	110 ± 4.01*	4.8	3.6
Mn	220 ± 30.0*	209 ± 7.22*	-5.0	3.5
Pb	8.70 ± 0.70*	8.52 ± 0.34*	-2.1	4.0

注:标注“\*”的元素(Cu、Zn、Mn、Pb)含量单位为 μg/g。

### 4 参考文献

[1] Ozcan A, Oncua E M, Ozcan A S. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA - sepiolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129 (1 - 3): 244 - 252.

[2] Rytwo G, Tropp D, Serban C. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: Experimental results and model calculations[J]. Applied Clay Science, 2002, 20 (6): 273 - 282.

[3] Lazarevic S L, Jankovic - Castvan, Potkonjak B, et al. Removal of Co<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using iron - functionalized sepiolite[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012, 55: 40 - 47.

- [4] 黄东强,李津苏,王玉峰,等.海泡石负载稀土/天然乳胶膜复合材料制备与表征[J].中国稀土学报,2019,37(1):33-38.  
Huang D Q, Li J S, Wang Y F, et al. Preparation and characterization of sepiolite supported rare earth/natural latex composite film[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(1):33-38.
- [5] Li Z, Gomez - Aviles A, Sellaoui L, et al. Adsorption of ibuprofen on organo - sepiolite and on zeolite/sepiolite heterostructure: Synthesis, characterization and statistical physics modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371:868-875.
- [6] Chen B, Jia Y, Zhang M, et al. Facile modification of sepiolite and its application in superhydrophobic coatings [J]. Applied Clay Science, 2019, 174:1-9.
- [7] Liu L, Chen H, Shiko E, et al. Low - cost DETA impregnation of acid - activated sepiolite for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353:940-948.
- [8] 贺洋.低品质海泡石提纯及吸附性能研究[J].非金属矿,2019,42(4):56-57.  
He Y. Purification of low quality sepiolite and adsorption capacity research [J]. Non - Metallic Mines, 2019, 42(4):56-57.
- [9] Galan E. Properties and applications of palygorskite - sepiolite clays[J]. Clay Minerals, 1996, 31:443-453.
- [10] 迟广成,张泉,赵爱林,等.X射线粉晶衍射仪定量测量海泡石矿样的实验条件[J].岩矿测试,2012,31(2):282-286.  
Chi G C, Zhang Q, Zhao A L, et al. Experimental conditions of X - ray powder diffraction for sepiolite measurement[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2):282-286.
- [11] Chen S, Yan X, Liu W, et al. Polymer - based dielectric nanocomposites with high energy density via using natural sepiolite nanofibers [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401:126095.
- [12] Liu L, Chen H, Shiko E, et al. Low - cost DETA impregnation of acid - activated sepiolite for CO<sub>2</sub> capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353:940-948.
- [13] Deng C, Jiang Y, Fan Z, et al. Sepiolite - based separator for advanced Li - ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2019, 484:446-452.
- [14] 宋帅娣,任健,卢思桥.氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定海泡石中砷[J].化学与粘合,2013,35(3):78-79.  
Song S D, Ren J, Lu S Q. Determination of arsenic in sepiolite by hydride generation - atomic fluorescence spectrometry [J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(3):78-79.
- [15] 王力强,王家松,徐铁民,等.敞口酸溶 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定海泡石中的氧化铝等主量成分[J].岩矿测试,2020,39(3):391-397.  
Wang L Q, Wang J S, Xu T M, et al. Determination of major elements in sepiolite by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with opening acid dissolution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3):391-397.
- [16] 张楠,徐铁民,吴良英,等.微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定海泡石中的稀土元素[J].岩矿测试,2018,37(6):644-649.  
Zhang N, Xu T M, Wu L Y, et al. Determination of rare earth elements in sepiolite by ICP - MS using microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6):644-649.
- [17] Jung M Y, Kang J H, Choi Y S, et al. Analytical features of microwave plasma - atomic emission spectrometry (MP - AES) for the quantitation of manganese (Mn) in wild grape (Vitis coignetiae) red wines: Comparison with inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP - OES) [J]. Food Chemistry, 2019, 274:20-25.
- [18] 郭鹏然,潘佳翎,雷永乾,等.微波等离子体原子发射光谱新技术同时测定环境水样中多种元素[J].分析化学,2015,43(5):748-753.  
Guo P R, Pan J C, Lei Y Q, et al. Simultaneous determination of multiple elements in environmental water samples by microwave plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(5):748-753.
- [19] Ozbek N, Akman S. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma - atomic emission spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016, 200:245-248.
- [20] Zhao Y, Li Z, Ross A, et al. Determination of heavy metals in leather and fur by microwave plasma - atomic emission spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 112:6-9.
- [21] Ozbek N, Akman S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry [J]. LWT—Food Science and Technology, 2015, 61:532-535.
- [22] Li W, Simmons P, Shrader D, et al. Microwave plasma - atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and

- fertilizer[J]. *Talanta*, 2013, 112:43–48.
- [23] Ozbek N, Ozcan M. Elemental analysis of tarhana by microwave induced plasma atomic emission spectrometry [J]. *Analytical Letters*, 2017, 50(13):2139–2146.
- [24] 符靛, 施树云, 陈晓青. 电感耦合等离子体串联质谱法测定活性白土中痕量毒性元素[J]. *分析化学*, 2018, 46(8):1253–1260.
- Fu L, Shi S Y, Chen X Q. Accurate determination of trace toxic elements in activated clay using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(8):1253–1260.
- [25] 杨开放. ICP-OES 常见干扰类型及校正方法探讨[J]. *分析化学计量*, 2016, 25(3):73–76.
- Yang K F. Common interference types and calibration methods discussion of ICP-OES[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2016, 25(3):73–76.
- [26] Karlsson S, Sjöberg V, Ogar A. Comparison of MP-AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*) [J]. *Talanta*, 2015, 135:124–132.
- [27] 张萍, 刘宏伟, 黄建华, 等. 微波等离子体原子发射光谱测定啤酒中的常量和微量金属元素[J]. *食品科学*, 2021, 42(8):243–247.
- Zhang P, Liu H W, Huang J H, et al. Determination of major and trace metal elements in beer by microwave plasma-atomic emission spectroscopy [J]. *Food Science*, 2021, 42(8):243–247.
- [28] Drava G, Minganti V. Influence of an internal standard in axial ICP-OES analysis of trace elements in plant materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(2):301–305.
- [29] Barros A I, Pinheiro F C, Nobrega J A. Calibration strategies to correct for matrix effects in direct analysis of urine by ICP-OES: Internal standardization and multi-energy calibration [J]. *Analytical Methods*, 2020, 11(27):3401–3409.
- [30] Sajtos Z, Herman P, Harangi S, et al. Elemental analysis of Hungarian honey samples and bee products by MP-AES method [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149:103968.

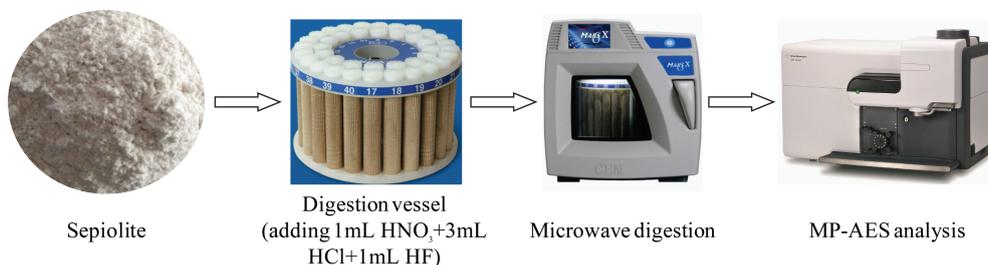
## Determination of Major and Trace Elements in Sepiolite of Remote Mining Area by Microwave Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

ZHOU Xue-zhong<sup>1</sup>, XIE Hua-lin<sup>2\*</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;  
2. College of Materials Science and Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The MP-AES uses nitrogen as the working gas, which is not necessary to introduce complex gases and thus improves the analysis efficiency.
- (2) Rapid linear interference correction (FLIC) technique was used to correct spectral interference.
- (3) Lu was used as the internal standard element to compensate for the change of spectral intensity caused by the matrix effect.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Sepiolite is a layered hydrous magnesium – rich silicate clay mineral. The content of inorganic elements in sepiolite is an important basis for revealing the source of ore – forming materials, the nature of ore – forming fluids and the genesis of the deposit. It is usually determined by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES) and inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS), high temperature excitation of inductively coupled plasma (ICP) will produce a large number of spectral interferences. High purity argon is needed to maintain the stability of ICP. Continuous gas supply for sepiolite detection in remote mining areas will also cause the problem of inconvenient gas procurement and transportation.

**OBJECTIVES:** In order to reduce the spectral interference and realize the accurate analysis of major and trace elements in sepiolite samples from remote mining areas.

**METHODS:** An analytical method was developed for accurate determination of major elements Mg, Al, Ca, Fe, K, Na and trace elements Cu, Zn, Mn and Pb in sepiolite by microwave plasma – atomic emission spectroscopy (MP – AES). Microwave digestion of sepiolite by using HNO<sub>3</sub> – HCl – HF as a mixed acid not only avoids the loss of analytes during sample processing, but also speeds up the sample processing and improves the stability of the sample solution. By selecting the analysis wavelength of the spectral line for analyte, using the fast linear interference correction (FLIC) technology to correct the spectral interference, and selecting Lu as the internal standard element corrected the matrix effect, which improved sensitivity and accuracy.

**RESULTS:** The limit of detection (LOD) was 0.19 – 14.6 μg/L. The accuracy of the method was verified by the national standard reference material sepiolite (GBW07138). The relative error between the measured value and the certified value of analytes was between – 5.0% and 6.7%, which verified the accuracy and reliability of the method.

**CONCLUSIONS:** The method has the advantages of low LOD, wide linear range, and accurate results. MP – AES uses its own nitrogen generator to provide nitrogen as the working gas for plasma, without introducing a complex gas, which improves the analysis efficiency, and is especially suitable for remote mining areas where gas procurement and transportation are inconvenient.

**KEY WORDS:** remote mining area; sepiolite; major and trace elements; microwave plasma – atomic emission spectroscopy; spectral interference; matrix effect