

地质矿物中金属元素含量的不确定度化学分析

欧阳琼

湖南省自然资源调查所 418 队天宇检测有限公司

摘要:目的: 探讨并分析地质矿物金属元素含量测定中产生不确定度的化学因素。方法: 选取某地质矿物为实验样品, 采用 ICP-OES 法对该地质矿物中三种金属元素的含量进行测定, 记录测定结果并计算不确定度, 同时对实验过程中可能出现的不确定度的化学因素进行分析。结果: 实验表明, 在金属元素含量的测定中, 三种金属元素的含量不确定度分别为 0.825、0.265 和 0.353 $\mu\text{g/mL}$ 。产生不确定度的化学因素主要有实验样品的稀释、样品消煮以及样品消煮液的定容等。结论: 在地质矿物金属元素含量的测定过程中, 被测定样品在消解前处理产生的不确定度最大。

关键词: 地质矿物; 金属元素; 含量测定; 不确定度分析

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2022.18.120

随着矿业的迅速发展, 金属材料在市场上的需求量也越来越大, 但是, 在此之前, 由于没有足够的技术和设备, 导致了采矿项目的不规范, 导致了现在的矿产资源短缺。要想在矿井中增加金属资源的储量, 减少因矿产资源过度开采而导致地质灾害的发生概率, 就必须对地质矿物中的金属元素含量进行深入的分析, 并通过专业的检测手段, 对金属含量等矿物的质量进行评价。随着矿产资源的紧缺, 对地质进行取样, 对金属元素含量进行定量分析。但在继续进行这项工作, 发现了地质矿物金属元素含量测定中影响不确定度增加的化学因素的问题, 这给金属的测试工作带来了一些麻烦和不利的影响, 为了保证地质和矿物的质量, 本文将对地质矿物金属元素含量测定中产生不确定度的化学因素进行分析, 详情如下。

一、材料与方法

(一) 实验对象

为了探究地质矿物金属元素含量测定中产生不确定度的化学因素, 选取某矿区地质矿物为实验对象, 并采用 ICP-OES 法对该地质矿物中三种金属元素的含量进行测定, 记录测定结果并计算测定结果不确定度, 同时对实验过程中可能出现的不确定度的化学因素进行分析。

(二) 实验材料与设备

试验所需要的原料为: 150克氯化钾溶于水, 与纯水 KCL 共 1L, 制得 1.5 摩尔/升的氯化钾溶液。将 15 克四水合酒石酸钾钠放入水中溶解, 作为缓冲剂。另外, 作为显色剂还需要用 5 克磺胺和 0.5 克盐酸配制的试剂。试验所需的仪器设备有流量分析仪, FT6456-550 型流量分析仪, 它具有 220V 的电源, 15 公斤的质量, 0.01% 的准确度和 550 W 的功率。另外, 在这个实验中, 还需要用到水平摇床、纯水机、电子秤等仪器。水平式摇床采用 VSZD6854-40 型的高档卧式摇床, 它的时间范围是 0-90 分钟, 转速 15-240 转/分, 摆动幅度 15 毫米, 尺寸为 260 毫米 \times 210 毫米。轩辕红牌 JA685640N 型电子秤, 其读数准确度为 1 毫克。

(三) 实验方法

采用 ICP-OES 法对实验样品中金属元素的含量进行测定, 并与有关规范进行对比, 以判断其分散性是否在合理范围之内, 从而对不确定度进行分析。试验对象经抽样后, 按 ISO14256 标准 1.5 摩尔/升 KCL 萃取, 15g 地质矿物, 添加 45 毫升萃取剂, 地质矿物与水的配比为 4:1。将上述提取的样品置于摇床内, 摇床旋转速度设定为 150r/min, 振动 1.5 小时, 然后将其过滤, 再用流动分析仪检测金属元素含量。试验中, 试验环境温度设定在 20~25 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度约为 75%。本文所选用的试验设备, 设定了测定条件, 即采样时间 50 秒, 清洗时间 55 秒; 在加热期间, 时间和温度分别为 1.5 秒和 45 摄氏度。测定试验样品中金属元素含量:

$$w/\% = \frac{C \times V}{m} * 10^{-4} \quad (1)$$

(1) 式中, 用试验试样中的金属元素含量来表示 $w/\%$; C 是作为金属元素在试验样品中的质量浓度的代表; V 表示为试验样本的容积; m 用试验样本的重量来表示。根据以上的 (1) 式, 确定了金属元素的质量浓度和定容容积, 确定了含量。

二、实验结果分析

用 ICP-OES 法检测了金属元素含量, 并根据 (1) 式得到了最后的测量结果。为了便于后续的分析, 采用 Excel 软件对试验结果进行了详细的记录, 并将其绘制

为表格。

表1 实验样品金属元素含量测定结果 (μg/mL)

重复测定次数	含量测定结果		
	金属元素I	金属元素II	金属元素III
1	24.24	65.24	91.24
2	24.24	67.24	89.24
3	24.16	66.24	90.24
4	24.26	67.27	89.43
5	24.57	66.25	90.27

将表1所示的测量值与以上五个重复测量值的标准偏差相结合,得到了不确定度的计算结果,其计算公式为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (C_i - \bar{C})^2}{P-1}} \quad (2)$$

式(2)中s是试验试样反复测量5次的标准偏差;Ci表示为实验样品的浓度;C̄表示为实验样品重复测定的浓度平均值;P是试验试样的测量次数,我们选取了5个重复试验试样,P值为5。采用ICP-OES方法对不确定度进行了测试,结果表明,金属元素三种标准不确定度为0.825、0.265和0.353微克/毫升。根据上面的步骤,用ICP-OES法对金属元素含量不确定度进行了计算,并对整个试验过程进行了观察和分析,发现在测量时存在不确定度,再加上电子天平的测量误差,不确定度的数值也会随之升高。此外,不确定度还在地质矿物的实验样本提取液积测量处理阶段进行,化学对测定结果的影响是不确定度,主要是化学试验样品的溶解和不确定度的不确定度的提高,以及实验样品的稀释程度的提高。不确定度的综合计算结果为0.264~0.824微克/毫升。

综合以上研究成果和以上论述,化学分析中的金属元素含量不确定度。根据地质矿物金属元素的三种标准,利用ICP-OES法对试验试样进行称重时,电子秤的读数产生了很大的不确定度。在进行试验样品的浓度测试时,不确定度值较高。因此,在测量时,必须时刻对检测设备进行控制,以获得最佳的测量结果;这样就可以得到最佳的线性区域。同时,在ICP-OES法测定中,将环境温度控制在15℃以内,能有效地降低不确定度的影响。另外,还可以在测量期间,为各个容易出现不确定度的环节设定补偿机制,将不确定度的测定结果剔除,从而获得更为精确的测定结果,从而进一步提高地质矿物的测试精度。

三、讨论

(一) 金属元素特点

以前大家对元素还算熟悉,但现在金属元素有了新的特点,让元素的研究变得更加困难。矿物中经常出现这样的元素,矿物里的主要成分是硅酸盐,但也含有许多其他的化合物,比如硫化物、氧化物、卤化物等,它们会导致基质的变化和变化。由于组成的多样性要求采用多种分析手段,因此必须对矿种、矿床样品类型、各类元素进行分类。事实上,金属元素并不是单独的,而是和矿物中的其他作品共存,它们的相似性是相辅相成的,这就导致了金属元素含量中的分布不均衡,一些矿中,金属元素分布广泛,含量更高,而金属元素却没有。此外,矿物在各个方面存在着很大的分歧。比如辉钼矿,元素含量就会有很大的差别,有的甚至有5个量级,甚至有可能是同一个矿床的不同矿段,比如同一个辉钼矿;铼含量的差异是两个量级。这就使分析试验工作面临困难,要根据具体问题进行具体分析,比如含量中的不同样品存在相互污染含量中的不同等。地质学者们对当前的形势非常重视,他们对金属的现状和存在的问题给予了高度的关注,而他们的研究对象也转向了硫酸盐、氧化物、硫化物等难以溶解的物质,而不再是硅酸盐和硫化物。由于测试仪的测量范围还不够大,所以元素的一些资料并没有被发现。过去可以忽略不计的干扰,现在可以让分析变得不准确,这就是目前最重要的问题。

(二) 金属元素分析测试技术

1. 电子探针分析

在化学分析的地球科学中,电子探测器的使用非常广泛,尤其适用于固体样品,它的工作原理是利用高能电子束;每个元素都有自己的X射线波长,根据波长的不同,可以分析出元素的类型,而元素和含量的数量,则要看X光的强弱。电子探头的优点在于它的分辨率,它比LA-ICP-MS、SIMS等技术的分辨率要高得多。LA-ICP-MS与SIMS、电子探针的使用方法不同,前者采用的是解析光束,后者采用电子束,前者的探测距离为10~100微米,后者的探测距离为1微米。同时,它还能获得多种影像,例如元素的表面形貌、元素分布等,这是其他方法所不能代替的,因此,电子探测器更适合微小、珍贵、有环带的样本,这是由于矿物中有许多重要的金属,因此,它对于矿物的发现和它的赋存形式有很大的帮助。

2. 电感耦合等离子体发射光谱法

其中, ICP-AES法是最常用的一种。在激发时, 各原子的波长是不一样的, 元素是根据光谱强度来决定的。ICP-OES法是元素中使用最多的一种方法, 它的抗干扰能力强, 测定元素的数量多, 线性宽, 测定速度快, 耐盐度高, 特别适用于分析这类样品, 准确地分析这些样品, 例如其溶液中的含量元素。例如, 由于元素中的重稀土对其有一定的干扰, 所以不能采用质谱法进行分析。在此情况下, 采用一种能分离轻、重稀土的离子交换树脂法, 并可同时检测两种稀土, 其检测限较低, 但工艺繁琐; 若试样回收率较低, 此工艺亦不适合。但ICP-MS技术可以弥补上述缺点, 它能准确地检测出含量中金属元素中的Gd、Tb、Dy等元素, 并能将元素中的稀土离子转化为氧化物, 从而解决了元素中的光谱干扰问题。然而, 对于Gd元素含量中较低的样品, 其动力学反应尚有局限性, 有待于深入的研究。对样品进行ICP-OES消解, 通过碱熔融或酸溶解两种方法进行溶解, ICP-OES方法能对15种元素进行分析, 并能有效地消除稀土元素的干扰, ICP-OES方法更适用于含量规定的数十微克/克以上的稀土元素。

3. 微区原位分析

地质样本中的金属元素, 由于其形成的时间和来源各有不同, 所以往往不均匀; 金属元素也能反映地质的工艺, 但用常规的方法, 是不可能把这些东西都记录下来的。因此, 必须采用现场微区域分析的方法。此外, 在当前, 赋存机制、分布、提取等方面都有很大的实际意义, 因此, 对赋存状况的研究尤为重要。微区原位分析技术在测定范围、精度等方面仍有诸多缺陷, 不能取代常规的溶液分析方法。而微区现场分析则能为地质资料提供非常有用的资料。随着研究的不断深入, 技术的不断进步, 尤其是空间分辨率高、效率高的微区域现场分析方法具有很大的优越性。

4. 野外现场分析

金属是一种传统的大型矿物, 其矿化特性十分明显。矿物这种矿石, 肉眼都能看的一清二楚, 看一看就能看出有没有矿, 有没有矿。但最重要的是, 金属矿石的肉眼很难看到, 因为它是以离子形式存在的。可以在野外建立一个实验室, 让他们能够更快的收集到更多的数据, 虽然不像元素杂志上的分析那么精确, 但也能给他们提供一些有用的信息。在将来的野外目前, 先进的技术可以处理地质中的快速分析和测试, 尤其是地质中的复合基质。

5. 多手段联合技术

金属元素化学是一本非常特殊的书, 因此, 单靠一种技术是不可能满足这种要求的, 而要对其进行分析, 就必须采用各种技术手段; 既要从宏观上, 也要从微观上, 获得更多的信息。以矿物为例, 选用X-射线衍射方法, 并应用短波红外光谱分析方法识别次生矿的类型及配比; 在岩相学、矿相学研究中, 利用光学、电子显微技术对不同的岩相学、矿相学进行观测, 可获得不同的影像, 例如: 后向散射影像; 矿物自动识别技术是获取元素和矿物的分布特点的良好途径; 接下来, 他要做的, 就是对矿物进行元素的分析。含量 $<0.1\%$ 、Li、Be等元素, 在 EMPA束手无策的情况下, 可以使用LA-ICP-MS, 这是一项很好的获取元素、含量和元素的研究成果; 这种方法也适合于矿物中的大颗粒试样。微区原位技术的应用范围非常广泛, 包括光学显微镜、电子显微镜等, 同时还能进行跨平台的连接, 最后将矿物与元素结合在一起, 实现了多尺度、多信息的叠加, 为深入的研究提供了理论依据。

四、结语

大自然为我们提供了各种资源, 其中地质矿物是最丰富的, 金属元素的数量也是最多的, 随着经济的发展, 市场需求也越来越大, 常规的检测手段已不能满足实际需求。化学分析是不确定度的一篇论文, 本论文希望能进一步深化对这一领域的讨论, 因为国内的矿产资源利用率比较低; 此外, 我国经济的迅速发展离不开丰富的矿产资源。

参考文献

- [1] 刘晓红, 赵兰兰, 柏述文. 矿石中金银铜铅锌的测定及不确定度研究[J]. 世界有色金属, 2022 (18): 125-127.
- [2] 胡欢, 王汝成, 谢磊, 等. 基于大罗兰圆 ($R=140\text{mm}$) 大分光晶体的SPI独居石标样化学成分精准测定[J]. 高校地质学报, 2021, 27 (3): 317-326.
- [3] 张琴, 熊艳, 朱志松. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定矿物中金属元素的不确定度分析[J]. 中国金属通报, 2020 (14): 199-200.
- [4] 郑伟, 毛景文, 欧阳志侠, 等. 阳春盆地陂头面铜多金属矿床成岩成矿年代学、锆石微量元素及地质意义[J]. 岩石学报, 2018, 34 (9): 2671-2686.

作者简介: 欧阳琼 (1972-11), 女, 汉族, 湖南邵阳人, 本科, 工程师, 研究方向, 地质实验测试化学分析。