文章编号: 0254-5357(2015)03-0308-06

DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 03. 008

# 碳酸钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定石墨中的 常量元素硅铝钙镁铁钛锰磷

赵良成,郭秀平,胡艳巧,程文翠,王 磊,马会春 (河北省地矿中心实验室,河北保定 071051)

**摘要**: 石墨化学性质稳定,需采用高温碱熔(1000℃)才可使样品分解完全,已有分析方法在样品前处理不同 的阶段使用不同材质的坩埚。基于石墨性质和坩埚熔样情况,本文采用预先已均匀铺垫0.50g碳酸钾的高 熔点铂坩埚灼烧石墨样品,样品灼烧后直接在原坩埚中加入0.80g碳酸钠碱熔,熔融物用稀盐酸提取后用 电感耦合等离子光谱法(ICP-OES)实现了石墨中8种常量元素(硅铝钙镁铁钛锰磷)的同时测定。方法检 出限为13~228μg/g,方法精密度(RSD,n=12)为0.7%~7.2%;全流程加标回收率为90.5%~105.0%; 实际土状和鳞片石墨样品的测定结果与化学分析法无显著差异。本方法避免了铂坩埚的损毁和样品在前处 理过程中的损失,分析过程简单、分析速度快。

关键词:石墨;常量元素;铂坩埚;碳酸钾-碳酸钠碱熔;电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: 0613.71; 0657.31 文献标识码: B

石墨是一种非金属材料,具有优良的金属性能 及特殊的抗高温性能。我国石墨矿分布广,储量、产 量、出口量目前均居世界第一<sup>[1]</sup>。硅铝钙镁铁钛锰 磷等元素在石墨中属于杂质,准确、快速测定其含量 对于石墨选矿、应用及科研具有指导意义。现行行 业标准方法常量元素分析是参考 JC/T1021.5-2007《非金属矿物和岩石化学分析方法》,需逐项检 测,操作繁琐,流程长,同时产生大量含汞、铬废液, 污染环境,不能满足石墨矿地质勘查、选矿和资源利 用等批量快速测试分析的需要。电感耦合等离子体 发射光谱(ICP-OES)技术已应用于分析非金属矿 及其制品,已有学者采用 ICP - OES 测定磷矿石、煤 及煤灰、长石、铝土矿、石煤等非金属矿中常量元素 (硅磷硫钙镁铝铁钛锰等)<sup>[2-6]</sup>及测定高纯石墨、石 墨烯中的杂质元素<sup>[7-11]</sup>。但 ICP - OES 技术用于石 墨矿中多种常量元素的测定方法目前尚未见报道。

石墨的化学性质稳定,常温常压条件下酸碱很 难将其分解,需采用高温(1000℃)碱熔才能分解完 全。如果将样品直接与熔剂混合后高温熔融,石墨 因高温产生大量二氧化碳可致迸溅,造成样品损失。 一般情况下,应预先灼烧除碳再碱熔分解样品。使 用贵金属铂坩埚在高温灼烧阶段,石墨易产生火焰,造成铂坩埚的损坏<sup>[12]</sup>。瓷坩埚对灼烧后的灰分有粘附,导致样品损耗。使用铁、瓷、高铝材质的坩埚 碱熔容易发生坩埚部分熔解,导致样品中引入被测 元素。已有方法在不同的阶段使用不同材质的坩 埚,如高温灼烧时采用瓷坩埚,碱熔时更换为铂坩 埚,以此减少铂坩埚的使用时间,避免坩埚的损毁及 样品的损失,但前处理过程中样品可能发生损失。 本文选用铂坩埚,首先在铂坩埚底部铺垫一层碳酸 钾后灼烧石墨样品,避免对铂坩埚的损害;样品灼烧 后直接在原坩埚中用碳酸钠碱熔,样品基本无损失; 然后将铂坩埚置于聚四氟乙烯烧杯中加入稀盐酸提 取碱熔物,用 ICP – OES 法同时测定了石墨中的 8 种常量元素(硅铝钙镁铁钛锰磷)。

#### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及工作参数

Prodigy 高色散型全谱直读等离子体发射光谱 仪(美国 Leeman 公司,配有扣背景功能),采用中阶 梯光栅分光系统,电荷注入检测器(CID),可拆卸式 三层石英同心炬管,高效旋流雾化室,垂直观测方

收稿日期: 2014-03-24; 修回日期: 2015-05-04; 接受日期: 2015-05-17

基金项目:河北省保定地质工程勘查院技术创新项目(20130810)

作者简介:赵良成,高级工程师,主要从事岩矿测试和质量管理工作。E-mail: zhao.l. c@163. com。

式。ICP - OES 仪器工作条件为: RF 功率 1150 W, 冷却气(Ar)流量 18.0 L/min,辅助气(Ar)流量 0.2 L/min,雾化器压力 0.262 MPa,蠕动泵泵速1.2 mL/min,曝光时间 15 s,提升时间 15 s,重复测量次 数 2 次,垂直观测高度 15 mm。

#### 1.2 标准溶液及主要试剂

各组分(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、 MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)标准储备溶液:采用光谱纯或优级纯试 剂配制,各组分浓度均为1.0000 g/L。

混合标准溶液:由SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>标准储备溶液逐级稀释配制 成系列混合标准工作溶液,SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为0、 10、50、100、200 mg/L,CaO、MgO 为0、1、10、20、50 mg/L,TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为0、0.5、1、10、20 mg/L,其 介质为含K<sup>+</sup>1.1g/L,含Na<sup>-1</sup>.4g/L及5%盐酸。

盐酸、碳酸钾、碳酸钠:优级纯。

水:去离子水(电阻率 18 MΩ · cm)。

石墨粉:光谱纯(灰分含量≤10 µg/g)。

#### 1.3 石墨样品处理和分析方法

石墨样品粉碎至粒径小于 100 µm,置于 105℃ 烘箱中烘干 2~3 h,取出后移入干燥器中冷却至 室温。

准确称取 0.2500 g 石墨试样置于已均匀铺垫 0.50 g 碳酸钾的铂坩埚中。置于已升温至 850℃的 马弗炉中灼烧 3~4 h,至无黑色碳粒。取出铂坩埚 稍冷,用玻璃棒小心搅拌均匀,再覆盖 0.80 g 碳酸 钠,放回马弗炉中继续升温至 1000℃,保持 50 min。 取出铂坩埚冷却至室温,置于 200 mL 聚四氟乙烯烧 杯中,加入约 100 mL 沸水提取样品,洗净坩埚后趁 热在不断搅拌下加入 50% 盐酸 28 mL 进行酸化,冷 却后移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀, 备 ICP – OES 测定。同时做试剂空白试验。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 坩埚材质的确定

石墨样品不经高温灼烧直接碱熔时,产生大量 二氧化碳气体,易致样品迸溅,因此石墨样品需进行 灼烧除去样品中的碳。国家标准 JC/T1021.5— 2007 中使用瓷坩埚灼烧石墨,灼烧后的样品直接在 瓷坩埚中进行碱熔分解,瓷坩埚部分分解,引入大量 被测元素(如硅、铝)等影响测定,故灼烧后的残渣 需转移到金属坩埚中再进行碱熔。使用铂坩埚灼 烧,在高温产生发亮的火焰,有可能侵蚀铂坩埚<sup>[12]</sup>; 选择常见的高铝坩埚易引入大量铝离子,影响测定; 银、铁等金属坩埚,熔点低,不能满足灼烧石墨需要的温度。所以坩埚选择既要考虑坩埚材质的熔点, 又要考虑碱熔时坩埚是否部分分解,引入干扰离子 影响测定。

铂坩埚熔点高(1772℃),满足灼烧石墨的温度,同时碱熔时熔解的微量铂并不影响硅铝钙镁铁磷锰的测定。本文通过试验选择如下灼烧方法:在 铂坩埚底部铺垫一层试剂,将样品置于铂坩埚底部 中间部位,进行高温灼烧。尽量避免石墨高温产生 发亮的火焰与铂坩埚直接接触,灼烧后在同一坩埚 中加入碳酸钠熔剂进行碱熔,避免了前处理过程中 转换坩埚所造成的样品损失。本方法铂金坩埚体积 为25 mL。

#### 2.2 称样量及定容体积

石墨样品包括低碳(固定碳含量 50.0% ~ 80.0%)、中碳(固定碳含量 80.0%~94.0%)及高 碳(固定碳含量94.0%~99.9%)样品,灼烧后灰分 的含量范围较宽,称量样大会增加灼烧时间和增加 熔剂用量,导致测定样品溶液离子浓度超过 1%<sup>[12]</sup>,易堵塞雾化器;称样量太少,有的元素达不 到检出限。本文选择不同含量石墨样品对称样量做 了试验,经比对确定称样量。结果显示石墨样品在 850℃灼烧时间小于3h时,样品灼烧不完全:当灼 烧时间达到4h时,样品全部呈灰分状态存在,熔融 酸化后溶液澄清。低碳及中碳石墨样品称取 0.1000、0.2500、0.5000g按1.3节方法处理后定容 至 250 mL, 高碳石墨样品称取 0. 1000、0. 2500、 0.5000 g、1.000g 处理后定容至 100 mL,均可满足 检测要求。在实际应用时根据具体被测元素含量及 检出限调整称样量及定容体积。

#### 2.3 灼烧及碱熔熔剂的确定及用量

铂坩埚底部铺垫的熔剂,熔点要高于灼烧石墨的温度(850℃),否则灼烧时熔剂融化易包裹样品, 引起样品迸溅,而且碱熔后熔融物应易于提取。文 献[5]试验了几种常用熔剂:氢氧化钠(钾)、过氧化 钠、焦硫酸钾、偏硼酸锂、碳酸锂 – 硼酸、碳酸钠、碳 酸钾,其中氢氧化钠(钾)、过氧化钠、焦硫酸钾的熔 点均在 700℃<sup>[13]</sup>以下。偏硼酸锂<sup>[12]</sup>、碳酸锂 – 硼 酸<sup>[2]</sup>碱熔后难以提取。碳酸钠熔点(854℃)<sup>[13]</sup>稍 低,灼烧时部分熔化后包裹试样,使灼烧时间增长; 碳酸钾熔点(891℃)<sup>[13]</sup>满足灼烧石墨需要的温度, 灼烧石墨样品后碳酸钾试剂呈灰色,对样品无包裹, 样品灼烧完全,碱熔后易于提取。因此本文选用碳 酸钾铺垫坩埚底部进行灼烧,即加入0.5 g碳酸钾。

— 309 —

样品灼烧完成后由于灰分的组成复杂,酸很难 将其完全溶解,且无法准确测定 SiO<sub>2</sub>,因此选择碳 酸钠进行碱熔。一般样品与熔剂比例为1:5<sup>[12]</sup>。 本文在确定称样量为0.25g,坩埚底部铺垫粉状碳 酸钾为0.50g的基础上,对碳酸钠用量进行了实 验。结果表明,碳酸钠用量为0.30、0.50g时,溶液 浑浊;碳酸钠用量达到0.80g时,溶液澄清且等离 子体稳定;碳酸钠用量大于2.00g时,溶液中盐类 的浓度大于1%,溶液澄清但等离子体不稳定,影响 测试结果。最终确定碳酸钠用量为0.80g。

#### 2.4 干扰的影响及消除

本方法在测定过程中主要的干扰为光谱干扰和 非光谱基体干扰<sup>[14-17]</sup>。对于光谱干扰的消除,应用 仪器谱图功能做谱线轮廓图,对每一元素在其他7 种元素不同的测定波长处所产生的强度进行了观 察,比较各条谱线的谱图背景形状和强度值,谱线附 近的干扰及背景影响情况及测定过程的稳定性,最 终选择较为灵敏、背景低、检出限低、干扰小的谱线 作为待测元素的分析谱线,并确定了相应的左右扣 背景位置,通过仪器自带扣背景功能扣除背景。对 于非光谱的基体干扰,可通过降低可溶盐浓度及样 品与配制的标准系列进行基体匹配来消除。在碱熔 样品溶液中存在大量熔剂,因此在灵敏度允许的前 提下,定容体积尽可能大。

#### 2.5 方法线性范围

通过干扰探讨试验可选出各个元素的分析谱 线,同时建立相应的标准曲线,得出各个元素的标准 曲线线性回归方程、相关系数和线性范围。SiO<sub>2</sub>、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在 0 ~ 200  $\mu$ g/mL、CaO、MgO 在0 ~ 50  $\mu$ g/mL、TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在 0 ~ 20  $\mu$ g/mL 的范围内 呈线性,相关系数均在 0.9993 ~ 1.0000 之间。

#### 2.6 方法检出限

按分析手续处理流程空白 12 份并测定。计算 分析结果的标准偏差(s),同时考虑稀释因子 1000, 以 3s 计算方法检出限为 13 ~ 228 μg/g(表 1)。本 方法检出限可满足生产和科研的分析要求。

## 2.7 方法准确度、精密度和回收率

为考察该方法的准确度,采用光谱纯石墨粉和标准物质 GBW07105(岩石成分标准物质)按称样质量比3:2和4:1分别称取0.2500g,配制2个验证样品 Z-1和Z-2,独立处理和测定3次,取其平均值,验证样品中SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量与实际石墨矿样品相近。由于光谱纯石墨中灰分含量在10 μg/g 以下,灼烧后石墨样

品中这8种元素含量已经很低,所以两个验证样品 Z-1和Z-2参考值以GBW07105的标准值为主。 测定值以GBW07105的实际称样量计算。

## 表 1 元素分析谱线和方法检出限

Table 1 Analytical spectral lines and detection limit of the elements

元素	分析谱线 (nm)	方法检出限 (μg/g)	元素	分析谱线 (nm)	方法检出限 (μg/g)
$SiO_2$	251.611	228	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	259.940	60
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	396.152	60	${\rm TiO}_2$	336.122	13
CaO	317.933	66	MnO	257.610	17
MgO	280.270	18	$P_2O_5$	213.618	200

石墨矿标准物质 GBW03120 按本法分析步骤 独立处理并测定 12 次,计算其相对误差和相对标准 偏差,验证样品 Z - 1 和 Z - 2 独立处理并测定 12 次,计算相对标准偏差。从表 2 看出测定值与参考 值相符,方法准确度小于 8.00%,精密度(RSD)为 0.7%~7.2%,表明本法有较好的准确度和精密度。

#### 表 2 方法准确度和精密度

Table 2 Accuracy and precision tests of the method

标准物质		含量()	%)	相对误差	RSD
· 加尼伤质 · 追早	元素	标准值	测户 伍	(%)	(%)
5冊 5		(参考值)	测走沮	( 10 )	( 10 )
	SiO <sub>2</sub>	10.34	10.40	0.58	2.4
	$Al_2O_3$	5.60	5.66	1.07	0.8
	CaO	0.74	0.75	1.35	3.1
GBW03120	MgO	0.50	0.54	8.00	1.7
(石墨矿)	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	1.48	1.46	-1.35	0.9
	$TiO_2$	0.55	0.56	1.82	1.0
	MnO	0.022	0.021	-4.55	3.9
	$P_2O_5$	0.16	0.15	-6.25	7.2
	$SiO_2$	44.64	44.61	-0.06	1.7
	$Al_2O_3$	13.83	13.76	-0.49	1.4
	CaO	8.81	8.88	0.82	3.1
7 1	MgO	7.77	7.69	-1.00	2.6
L = 1	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	13.40	13.37	-0.20	2.5
	$TiO_2$	2.37	2.39	0.91	1.8
	MnO	0.169	0.17	-1.16	2.9
	$P_2O_5$	0.95	0.94	3.34	6.1
	$SiO_2$	44.64	44.60	-0.09	1.6
	$Al_2O_3$	13.83	13.76	-0.48	0.7
	CaO	8.81	8.91	1.09	3.0
7 0	MgO	7.77	7.83	0.75	3.7
L = 2	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	13.40	13.62	1.67	1.8
	$TiO_2$	2.37	2.44	3.01	1.8
	MnO	0.169	0.16	-3.23	4.4
	$P_2O_5$	0.95	0.97	3.00	6.0

用 GBW03120(石墨矿)和鳞片石墨样品 Y-2 进行全流程加标回收率实验,按1.3 节方法前处理。

高纯物质作为标准物质在样品灼烧前加入,其中部 分高纯物质直接称取定量固体加入,含量低的成分 配制成溶液分取后在铂坩埚中蒸干加入,标准加入 量与样品待测元素含量接近,验证该法的准确性,得 出各元素的加标回收率为90.5%~105.0%(表3)。 本方法可以满足石墨分析质量要求。

#### 表 3 方法加标回收率

Table 3 Recovery tests of the method

	GBW03120				Y - 2				
元素	标准值	加标量	加标后	回收率	本底值	加标量	加标后测	回收率	
	(%)	(%)	测定值	(%)	(%)	(%)	定值(%)	(%)	
$SiO_2$	10.34	10.00	19.39	90.5	3.23	3.50	6.620	96.9	
$Al_2O_3$	5.60	6.00	11.22	93.67	1.09	1.50	2.460	91.3	
CaO	0.74	1.00	1.696	95.6	0.37	0.50	0.833	92.6	
MgO	0.50	1.00	1.436	93.6	0.67	1.00	1.704	103.4	
$\mathrm{Fe_2O_3}$	1.48	2.00	3.580	105.0	1.15	1.50	2.56	94.0	
${\rm TiO}_2$	0.55	1.00	1.461	91.1	0.015	0.03	0.044	96.7	
MnO	0.022	0.04	0.0603	95.8	0.0078	0.015	0.023	101.3	
$P_{2}O_{5}$	0.16	0.20	0.352	96.0	0.043	0.050	0.0893	92.6	

## 3 实际样品分析

选取土状和鳞片石墨样品 Y-1、Y-2 与验证 样品 Z-1、Z-2 共4 个样品,采用本法和经典化学 分析方法(重量法、原子吸收法、分光光度法、容量 法)分别测定,其中 SiO<sub>2</sub>采用重量法;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>采用容量 法;CaO、MgO 含量大于 5% 的采用容量法、含量小 于 5% 的采用原子吸收光谱法;TiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>采 用分光光度法;MnO 采用原子吸收光谱法。如表 4 所示,测定值与化学分析法的结果进行比较,测定结 果基本吻合。

#### 表 4 不同样品分析方法测定结果对比

Table 4 Comparise	on of t	the	analytical	results
-------------------	---------	-----	------------	---------

样品	御いナナナンナ	含量(%)							
	测讯力法	$\mathrm{SiO}_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	$\mathrm{Fe_2O_3}$	TiO <sub>2</sub>	MnO	$P_{2}O_{5}$
Z – 1	化学法	44.48	13.81	8.82	7.75	13.39	2.43	0.18	0.93
	本法测定	44.61	13.76	8.88	7.69	13.37	2.39	0.17	0.94
Z – 2	化学法	44.72	13.88	8.76	7.90	13.43	2.35	0.17	0.94
	本法	44.60	13.76	8.91	7.83	13.62	2.44	0.16	0.97
Y – 1	化学法	14.	51 8.2	3 1.2	7 0.4	4 0.7	0 0.3	5 0.0	17 0.11
	本法	14.	50 8.4	8 1.3	0 0.4	6 0.6	7 0.3	5 0.0	16 0.12
Y - 2	化学法	3.23	1.09	0.37	0.67	1.15	0.015	0.0078	0.043
	本法	3.27	1.11	0.38	0.69	1.16	0.016	0.0078	0.042

## 4 结论

本研究根据石墨样品的性质和坩埚的熔样情况,在同一铂坩埚中灼烧、碱熔石墨样品,避免了对 铂坩埚的损毁和样品在前处理过程中的损失。可一 次制样同时测定多种元素,克服了已有方法需要各 元素分别测定的缺点,分析过程简单、速度快,极大 地提高了工作效率,适合于大批量样品常量元素的 准确测定。

本法受仪器对被测溶液含盐量的影响,需尽可 能降低可溶盐浓度。样品用酸消解可大大降低可溶 盐浓度,这是后续研究方向。

## 5 参考文献

 [1] 矿产资源工业要求手册编委会.矿产资源工业要求手册(2012年修订本)[M].北京:地质出版社,2010: 310-320.

The Editorial Committee of Handbook of Industrial Requirements for Mineral Resources. Handbook of Industrial Requirements for Mineral Resources (2012 Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010:310-320.

 [2] 郭振华.电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中常量元素硅磷硫钙镁铝铁钛锰[J].岩矿测试,2012, 31(3):446-449.

Guo Z H. Determination of Major Components in Phosphate Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012,31(3):446-449.

[3] 谭雪英,张小毅,赵威.电感耦合等离子体发射光谱法 测定煤及煤灰样品中21个主次微量元素[J].岩矿测 试,2008,27(5):375-378.

Tan X Y, Zhang X Y, Zhao W. Determination of Determination of Major, Minor and Trace Elements in Coal and Coal Ash Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2008,27(5):375 – 378.

 [4] 王小强.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定长石 矿物中钾钠钙镁铝钛铁[J].岩矿测试,2012,31(3): 442-445.

Wang X Q. Simultaneous Quantification of K, Na, Ca, Mg, Al, Ti and Fe in Feldspar Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3):442-445.

[5] 王琰,孙洛新,张帆,等.电感耦合等离子体发射光谱 法测定含刚玉的铝土矿中硅铝铁钛[J]. 岩矿测试, 2013,32(5):719-723. Wang Y, Sun L X, Zhang F, et al. Determination of Si, Al, Fe and Ti in Bauxite by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5):719-723.

[6] 吴峥,张飞鸽,张艳.电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤中的 13 种元素[J]. 岩矿测试,2013,32(6): 978-981.

Wu Z, Zhang F G, Zhang Y. Determination of 13 Elements in Stone-like Coal by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(6):978-981.

[7] 金玲,邓宏康,杨永强,等. ICP – OES 技术在石墨烯微 量元素分析中的应用研究[J]. 精细与专用化学品, 2015,23(1):24 – 26.

Jin L, Deng H K, Yang Y Q, et al. Study on the Application in the Analysis of Trace Elements in Grapheme by ICP-OES Technology [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2015, 23(1):24 – 26.

[8] 张爱滨,魏进武,王燕,等.顺序扫描 ICP - OES 法测定高纯石墨灰分中 14 种杂质金属元素的方法研究
 [J].青岛海洋大学学报,2003,33(4):609-614.

Zhang A B, Wei J W, Wang Y, et al. Determination of Impurity Elements in High Purity Graphite Ash by Equential Scan Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Journal of Ocean University of Qingdao,2003,33(4):609-614.

- [9] Yukihiro K, Akira N. Determination of Trace Metal Impurities in Graphite Powders by Acid Pressure Decomposition and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectromrtey[J]. Analyst, 1993, 118:827-830.
- [10] Watanabe K, Inagawa J. Determination of Impurity Elements in Graphite by Acid Decomposition-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Analyst, 1996, 121:623 - 625.
- [11] Mitsuyoshi W, Akira N. Determination of Impurity Elements in High Purity Graphite by Inductively Coupled plasma Atomic Emission Spectrometry after Micro Wave Decomposition [J]. Analyst, 2000, 125: 1189-1191.

[12] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第四分册)[M].北京:地质出版社,2011:1271-1275.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition: Volume IV) [M]. Beijing: Geological Publishing House,2011:1271-1275.

 [13] 中南矿冶学院分析化学教研室.化学分析手册[M]. 北京:科学出版社,1984:245-291.
 Department of Analytical Chemistry, Central South College of Mining and Metallurgy. Chemical Analysis Manual[M]. Beijing:Science Press,1984:245-291.

- [14] 徐进力,邢夏,张勤,等. 电感耦合等离子体发射光谱 法直接测定铜矿石中银铜铅锌[J]. 岩矿测试, 2010,29(4):377-382.
  Xu J L, Xing X, Zhang Q, et al. Direct Determination of Silver, Copper, Lead and Zinc in Copper Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2010,29 (4):377-382.
- [15] 孙大海,张展霞,贺柏龄,等. ICP OES 中基体干扰 效应及其机理研究:II 干扰现象的进一步探讨[J]. 光谱学与光谱分析,1993,13(4):59-64.
  Sun D H,Zhang Z X,He B L,et al. Matrix Effects and Their Mechanisms in ICP-OES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,1993,13(4):59-64.
- [16] 曾先津,缪秀珍,孙雅茹,等. 土壤和沉积物样品 ICP - OES 多元素同时分析基体元素的干扰及其修正
  [J]. 分析化学,1986,14(7):486-493.
  Zeng X J, Miao X Z, Sun Y R, et al. Spectral Interferences of Matrix Elements and Their Correction in Simultaneous Multielement Analysis of Soil and Sediment by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. Analytical Sciences,1986, 14(7):486-493.
- [17] 陶俊,王素萍. ICP OES 测定铁矿石中多元素的研究[J]. 云南化工,2004,31(2):36-38.
  Tao J, Wang S P. Determination of Multi-elements from Iron Ore by ICP-OES [J]. Yunnan Chemical Technology,2004,31(2):36-38.

## Simultaneous Determination of Major Elements, Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn and P in Graphite by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Sodium Carbonate Fusion

ZHAO Liang-cheng, GUO Xiu-ping, HU Yan-qiao, CHENG Wen-cui, WANG Lei, MA Hui-chun (Geological Laboratory of Hebei Province, Baoding 071051, China)

**Abstract**: Graphite is a stable nonmetal and must be decomposed completely by alkali fusion at high temperature (1000°C). In previous methods, different crucibles were used in different phases in order to shorten the utility time of the platinum crucible and avoid damage to the platinum crucible and sample loss. Based on the nature of graphite ore and the character of the crucible, a new method has been developed. The sample was firstly ignited at high temperature in a platinum crucible, which was prepared with 0.50 g potassium carbonate at the bottom. The sample was then directly digested by 0.80 g sodium carbonate in the former platinum crucible. Lastly the melt was dissolved by diluting hydrochloric acid. Eight major elements (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn, P) were simultaneously determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The proposed method has a detection limit of 13 – 228  $\mu$ g/g, precision (RSD, n = 12) of 0.7% – 7.2%, and whole-process recoveries of 90.5% – 105.0%. The analytical results of flake graphite and amorphous graphite by this method are in agreement with those by chemical method. This method avoids sample loss and platinum crucible damage. The whole process of treatment is simple and rapid.

**Key words**: graphite; major elements; platinum crucible; potassium carbonate-sodium carbonate fusion; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry