

敞口酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法 测定多金属矿中的铝锰钾钠钙镁硫

王力强^{1,2},魏双^{1,2},王家松^{1,2},郑智慷^{1,2},张楠^{1,2},刘义博^{1,2}

(1.中国地质调查局天津地质调查中心实验室,天津 300170; 2.华北地质科技创新中心,天津 300170)

摘要:以铜、铅、锌为主,富含多种有色金属的矿床,其所含矿物种类较多,通过矿石主量成分的分析,可对矿床评价与利用起到重要作用。多金属矿石的主量元素检测多采用传统化学方法进行各项指标的测定,需使用多种方法,实验过程复杂,且人为误差影响较大。本文建立了一种敞口酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的铝锰钾钠钙镁硫的方法。以氢氟酸-硝酸-高氯酸敞口酸溶样品,使用电感耦合等离子体发射光谱仪进行同时测定,标准曲线线性良好,相关系数均大于0.999 0,方法检出限为0.000 3%~0.004 1%,测定结果相对标准偏差(RSD)为0.82%~7.93%,方法准确、可靠,满足地质样品的分析需求,且测试过程简单,相较传统分析方法更加省时高效。

关键词:铝;锰;钾;钠;钙;镁;硫;敞口酸溶;电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)

中图分类号: 0657.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-4135(2019)04-0259-04

多金属矿泛指以铜、铅、锌矿床为主,伴生多种有色金属的矿床,这类矿所含的有价矿物种类多^[1],品位高,对国民经济和国防工业等具有极其重要的作用。多金属矿成分较为复杂,含有铝、锰、钙、镁、钾、钠、硫等多种成分,全面了解多金属矿石的主量成分对矿石的综合评价和综合利用,提高多金属矿利用价值,获取较好的经济技术指标都具有重要意义。

多金属矿的元素分析多采用经典化学分析方法进行单项测定^[2]:火焰原子吸收光度法测定Na₂O、K₂O、MnO,容量法测定CaO、Al₂O₃、MgO,燃烧碘量法测定S。经典化学方法无法进行多元素的同时测定,操作复杂且耗时长。X射线荧光光谱法(XRF)亦可应用于多金属矿的主量元素分析^[3],但XRF制样过程复杂,操作难度较高。等离子体质谱法在微量元素的分析测定中应用较多^[4],但对部分主量元素的测定效果不太理想。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)样品处理过程简单,检出限、精密度、线性范围等技术指标均有较好水平^[5-6],如今已被广泛应用于多个领域多种样品的元素分析^[7-11],在多金属矿物的化学元素分析方面也有多篇文献报道^[12-19],黎香荣等^[13]采用敞口酸溶方式使用ICP-OES测定多金属矿石中的13种主量元素,李清彩等^[15]探讨了敞口

酸溶多金属矿样品测定硫等4种元素,王小强等^[17]使用过氧化钠碱熔样品于ICP-OES测定多金属矿中的15种主量元素,秦明等^[19]报道了微波消解方式处理样品测定多金属矿中的10种主量元素。前人对于多金属矿的前处理方式和测试条件多有探讨,本文尝试在前人基础上对测定方法进行优化。

本文探讨了采用氢氟酸-硝酸-高氯酸敞口酸溶方式溶解样品,使用ICP-OES同时测定多金属矿石中的铝锰钾钠钙镁和硫。ICP-OES法常用的样品前处理方式有酸溶和碱熔,碱熔过程需使用高温炉,具有一定的危险性,操作过程也较复杂,且会引入大量盐类。相比碱熔方式敞口酸溶处理样品不仅操作简单,且不引入大量盐类,可同时测定钾钠,溶解过程中SiO₂被除去,样品溶液澄清,溶解完全。配制系列混合标准溶液以降低基体干扰,通过样品测定,对实验条件和仪器条件的优化选择进行了探讨。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima8300全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PE公司),SCD检测器,宝石喷嘴交叉雾化器,winlab32操作软件。仪器开机4 h后点火预热0.5 h进行测定。仪器工作参数见表1。

收稿日期:2019-03-22

资助项目:中国地质调查局天津地质调查中心项目“地质调查标准化与标准制修订(2019-2021)(DD20190472)”

作者简介:王力强(1990-),男,工程师,毕业于南开大学,主要从事地质样品分析工作,E-mail:1046360046@qq.com。

表1 ICP-AES仪器工作参数

Tab.1 Working parameters of ICP-OES

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
RF发生器功率	1.3 kW	辅助气流量(Ar)	0.2 L/min
冷却气流量(Ar)	12 L/min	进样速度	1.0 mL/min
雾化气流量(Ar)	0.7 L/min	进样时间	30 s

1.2 标准溶液和主要试剂

铝、锰、钾、钠、钙、镁、硫单元素标准储备液: 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院; 硝酸、氢氟酸、高氯酸, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$; 高纯氩气, 质量分数大于99.99%。

1.3 样品前处理

样品于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后, 称取0.1 g(精确到0.000 1 g)样品于50 mL聚四氟乙烯烧杯中, 加入少量水润湿, 先后加入5 mL氢氟酸、5 mL硝酸、2 mL高氯酸, 置于电热板上升温至150 $^{\circ}\text{C}$ 加热溶解4 h, 然后升温至200 $^{\circ}\text{C}$ 继续加热至高氯酸白烟冒尽, 加入5 mL 50%硝酸, 130 $^{\circ}\text{C}$ 加热10 min待盐类溶解后取下, 用去离子水转移至100 mL容量瓶中, 定容摇匀后待测, 随同样品做空白试验。

1.4 标准曲线

使用各单元素标准储备液逐级稀释, 配制系列混合标准溶液, 加入一定量的硝酸, 保持标准溶液的酸度和样品基本一致。标准系列各元素浓度(以氧化物计)见表2。

表2 系列混合标准溶液中元素的浓度

Tab.2 Concentrations of the elements in mixed standard solution series

标准溶液编号	各元素浓度/($\mu\text{g/mL}$)						
	Al	Mn	K	Na	Ca	Mg	S
标准1	10	0.5	5	1	2	2	5
标准2	20	1	10	2	5	5	10
标准3	50	2.5	20	5	10	10	20
标准4	100	5	50	10	20	20	50
标准5	200	10	100	20	50	50	100

2 结果与讨论

2.1 溶样方式选择

多金属矿样品的ICP-OES测定前处理方式多采用酸溶和碱熔方式。酸溶主要有王水敞口酸溶^[12]、盐酸-硝酸-氢氟酸敞口酸溶^[13]、混合酸微波消解^[14]、氢氟酸-硝酸-高氯酸敞口酸溶^[15]、氢氟酸-盐酸-硝酸-高氯酸四酸敞口酸溶^[16]等。碱熔方式^[17]在溶样过程中多使用高温炉, 具有一定的危险性, 对实验人员的

技术水平要求较高, 且在熔样过程中会引入大量碱金属盐类, 溶液盐度较高, 影响雾化效率。王水酸溶对主量元素溶解效果不佳, 不能完全溶出; 盐酸-硝酸-氢氟酸敞口酸溶体系会有氢氟酸残留, 对等离子体发射光谱仪矩管造成不利影响。本文采取氢氟酸-硝酸-高氯酸敞口酸溶方式处理样品, 相较四酸溶样方式用酸量更小, 所得溶液澄清, 溶解完全, S在溶样过程中的溶解效果也较好^[20]。HF与样品中的 SiO_2 反应形成 SiF_4 逸出, 有效破坏样品的晶格结构, 利于其他元素的溶出且可降低溶液盐度, 硝酸可有效溶解盐类且黏度较小, 对待测元素的谱线强度影响较小^[21], 高氯酸沸点较高不仅能提高溶样体系温度促使样品溶解完全, 且可赶尽氢氟酸, 避免腐蚀进样系统和矩管。

2.2 分析谱线优化

共存元素产生的光谱信号可能与待测元素发生光谱重叠, 分析谱线的选择直接关系到测定元素受共存元素激发引起的光谱干扰程度^[22]。通过对样品溶液的测定, 对比光谱扫描的谱线峰图、激发强度、背景干扰等, 优选出信噪比高、干扰小的谱线作为待测元素的分析谱线(表3)。

表3 检出限与标准曲线相关系数

Tab.3 Detection limit and correlation coefficient of the standard curve

元素	Al	Mn	K	Na	Ca	Mg	S
分析谱线/nm	396.153	257.610	766.490	589.592	422.673	285.213	181.972
检出限/%	0.002 5	0.000 3	0.001 1	0.000 8	0.001 5	0.002 8	0.004 1
标线相关系数	0.999 1	0.999 9	0.999 2	0.999 4	0.999 6	0.999 2	0.999 8

2.3 方法检出限

相同测试条件下连续测定方法流程空白溶液11份, 以3倍标准偏差计算出方法检出限(氧化物计)为0.000 3%~0.004 1%(表3)。王小强^[17]等采取过氧化钠碱熔样品于ICP-OES测定多金属矿中的主次量成分, 方法检出限为0.000 7%~0.099 5%。秦明等^[19]报道了采用微波消解方式处理样品于ICP-OES测定多金属矿中的10种主次元素, 方法检出限为0.000 2%~0.008 5%。本方法检出限与前人实验结果基本处于同一水平, 实验结果良好, 完全满足测定铝等主量元素的检出限要求。

2.4 方法准确度和精密度

选取国家标准物质GBW07162、GBW07163按照本文方法处理并测定平行样品10份, 计算其相对

误差和相对标准偏差(表4),方法相对标准偏差(RSD)为0.82~7.93,相对误差(RE)在8.33%以内,实验结果满足地质矿产行业标准^[23]的技术要求。

表4 准确度与精密度 /%

Tab.4 Accuracy and precision tests of the method /%

元素	GBW07162				GBW07163			
	标准值	测定平均值	相对误差	RSD	标准值	测定平均值	相对误差	RSD
Al ₂ O ₃	14.10	14.23	0.92	0.82	11.20	11.31	0.98	0.95
MnO	0.12	0.12	0.00	1.99	0.49	0.47	4.08	0.88
K ₂ O	3.85	3.82	0.78	1.75	3.10	3.13	0.97	2.11
Na ₂ O	0.68	0.65	4.41	5.68	0.24	0.26	8.33	6.41
CaO	1.52	1.53	0.66	3.25	4.70	4.73	0.64	2.89
MgO	1.55	1.54	0.65	1.87	1.39	1.41	1.44	3.83
S	2.67	2.69	0.75	5.23	6.74	6.78	0.59	7.93

3 结论

建立了一种氢氟酸-硝酸-高氯酸敞口酸溶样品,ICP-OES同时测定多金属矿中铝锰钾钠钙镁硫含量的方法,就制样方法和仪器条件的优化选择进行了探讨。氢氟酸-硝酸-高氯酸敞口酸溶是一种较为常用的消解方式,所得样品溶液澄清,溶解完全,制备过程简单,样品溶液可于ICP-OES进行多元素同时测定。文中优化了各测定元素的分析谱线,测定结果准确,与经典化学方法相比分析效率更高,硫的理论测定下限为0.013%,对于检出上限还需在以后的工作中深入研究。本文方法实验结果各项技术指标较好,能够满足多金属样品的分析需求。

参考文献:

- 马永吉,刘晨曦,杨高杰,等.内蒙古朔根乌拉地区金属矿成矿规律及矿产预测[J].地质调查与研究,2015,152(04):265-272.
- 岩石矿物分析编委会编著.岩石矿物分析(第四版第三分册)[M].北京:地质出版社,2011.
- 刘江斌,黄兴华,武永芝,等.X射线荧光光谱法同时快速测定多金属矿样品中的铜、铅、锌、钼、钨和硫等元素[J].光谱实验室,2012,29(3):1555-1558.
- 刘宇,魏双.高压消解-电感耦合等离子体质谱法测定钼矿中钼含量[J].地质调查与研究,2018,41(03):232-234.
- 阮桂色.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J].中国无机分析化学,2011,1(4):15-18,28.
- 孙爽.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J].世界有色金属,2017,(23):233-235.
- Yilmaz V, Arslan Z, Hazer O, et al. Selective solid phase extraction of copper using a new Cu(II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)[J].Microchemical Journal, 2014, 114:65-72.
- Ebrahimi- Najafabadi Heshmatollah, Pasdaran Ardalan, Rezaei Bezenjani Rasoul, et al. Determination of toxic heavy metals in rice samples using ultrasound assisted emulsification microextraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy.[J]. Food chemistry, 2019, 289.
- Peng Zhang-kuang, Liu Zhi-na. Accurate Determination of Boron Content in Halite by ICP-OES and ICP-MS.[J]. International journal of analytical chemistry, 2019.
- 张超,李享.电感耦合等离子体发射光谱法测定镍矿石中镍铝磷镁钙[J].岩矿测试,2011,30(4):473-476.
- 王树英,左文家,郭雅尘,等.电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰石中5种氧化物含量[J].中国无机分析化学,2019,9(3):17-22.
- 温宏利,马生凤,马新荣,等.王水溶样-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铁铜铅锌硫化物矿石中8个元素[J].岩矿测试,2011,30(5):566-571.
- 黎香荣,陈永欣,刘顺琼,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中主次量元素[J].冶金分析,2012,32(8):38-41.
- 夏辉,王小强,杜天军,等.五酸和硝酸微波消解法结合ICP-OES技术测定多金属矿中多种元素的对比研究[J].岩矿测试,2015,34(3):297-301.
- 李清彩,赵庆令,荀红梅.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中砷镉钨铋[J].冶金分析,2015,35(2):61-64.
- 马生凤,温宏利,马新荣,等.四酸溶样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁、铜、锌、铅等硫化物矿石中22个元素[J].矿物岩石地球化学通报,2011,30(01):65-72.
- 王小强,夏辉,秦九红,等.过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主次量成分[J].岩矿测试,2017,36(1):52-58.
- 李志伟,赵晓亮,李珍,等.敞口酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定稀有多金属矿选矿样品中的铌钽和伴生元素[J].岩矿测试,2017,36(6):594-600.
- 秦明,朱尧伟,班俊生,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中10种主次元素[J].化学分析计量,2019,28(2):45-49.
- 姜云军,李星,姜海伦,等.四酸敞口溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的硫[J].岩矿测试,2018(2):152-158.
- 聂西度,谢华林.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属镁中的杂质元素[J].冶金分析,2012,32(7):79-82.
- 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.
- DZ/T 0130-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

Determination of Al, Mn, K, Na, Ca, Mg, S in polymetallic ores by open acid solution–inductively coupled plasma emission spectrometry

WANG Li-qiang^{1,2}, WEI Shuang^{1,2}, WANG Jia-song^{1,2}, ZHENG Zhi-kang^{1,2},
ZHANG Nan^{1,2}, LIU Yi-bo^{1,2}

(1. *Tianjin Center Laboratory of Geofolical Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;*
2. *North China Center for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China*)

Abstract: Polymetallic ore deposits are mainly copper, lead and zinc deposits rich in a variety of nonferrous metals. It contains many kinds of minerals, which is of great significance to the evaluation and utilization of the ore by principal component analysis. Traditional chemical methods are often used in the determination of various indexes in the detection of main elements of polymetallic ores. An open acid solution-inductively coupled plasma emission spectrometry method for the determination of Al, Mn, K, Na, Ca Mg and Sulfur in polymetallic ores was developed. Hydrofluoric acid, nitric acid - perchloric acid exposure acid to dissolve the sample, using inductively coupled plasma emission spectrometer for measuring at the same time, the standard curve linear is good, the correlation coefficients are greater than 0.999 0%, and the method detection limit is 0.000 3% ~ 0.004 1%, The relative standard deviation (RSD) determination results is 0.82% ~ 7.93%. The method is accurate, reliable and can meet the demand of the analysis of geological samples. The test process is simple, and compared with the traditional analysis method, can save time efficiently meet the demand of the analysis of geological samples.

Key words: aluminum; manganese; potassium; sodium; calcium; magnesium; sulfur; opening acid dissolution; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

Determination of Boron in soils by microwave digester and ICP–OES

WEI Shuang^{1,2}, WANG Li-qiang^{1,2}, ZHENG Zhi-kang^{1,2}, ZHANG Nan^{1,2}, ZENG Jiang-ping^{1,2}

(1. *Tianjin Center Laboratory of Geofolical Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;*
2. *North China Center for Geoscience Innovation Precambrian Research Centre, China Geological Survey, Tianjin 300170, China*)

Abstract: Microwave digester-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was used to determine the content of Boron in soil. The pretreatment conditions and instrument parameters of microwave digester are selected and optimized. The detection limit of Boron is 0.093 ug/g. The results are satisfactory and can be applied to the determination of Boron in soil.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; Boron; soil