

文章编号: 0254-5357(2015)03-0297-05

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.03.006

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

夏 辉^{1,2}, 王小强^{1,2}, 杜天军^{1,2}, 赵亚男^{1,2}, 王书勤^{1,2}, 杨惠玲^{1,2}
(1. 河南省有色金属地质勘查总院, 河南 郑州 450052;
2. 河南省有色金属深部找矿勘查技术研究重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘要: 快速、准确测定多金属矿中的主次量元素需要根据多金属矿的具体类型选择不同的预处理方法。本文采集我国典型区域的铅锌、锡、钼、钒和铜镍等 5 种多金属矿, 对比了盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸五酸微波消解和硝酸微波消解的溶样效果, 应用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定铜铅锌锡钨钼锰钛钒 9 种元素。通过国家标准物质分析验证, 五酸微波消解的溶样时间较长, 但一次可测定铜铅锌钼钨钼锰钛钒 6 种元素; 硝酸微波消解的溶样时间短, 但一次只能测定铜铅锌钼 4 种元素; 两种方法的准确度和精密度高(RSD < 5%), 检出限低(5.3 ~ 30 mg/kg), 均适合在地质行业推广应用。而由于锡钨钛 3 种元素不能完全被酸溶解, 上述两种消解方法均不适合。

关键词: 多金属矿; 主次量元素; 盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸微波消解; 硝酸微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O657.31; P575 **文献标识码:** B

当前我国矿产资源产量增量大大低于消费量的增长, 并且由于对矿产资源的过度开采, 高品位矿床已几乎枯竭, 低品位矿以及复杂多金属矿的综合利用越来越受到人们的重视, 快速、准确测定多金属矿的分布情况对矿产资源的评价、开采以及冶炼工艺的控制都具有十分重要的意义^[1]。我国多金属矿产资源的典型特点是共(伴)生组分多, 开发利用价值大, 伴生矿品位低, 多金属矿种类繁多, 元素彼此之间存在基体和光谱干扰。因此, 避免元素之间的干扰, 建立适用于快速、准确地测定不同类型多金属矿的主次量元素(包括低品位的伴生元素)是分析工作中的重要难点。

多金属矿一般需要分析铜铅锌银钨钼锡铁钴镍锰钒等元素, 这些元素的测定主要应用分光光度法、原子吸收光谱法、滴定法、重量法、极谱法等传统的分析方法^[2], 操作繁琐、耗时长, 难以满足行业快速检测的要求; 样品前处理一般采用电热板酸溶和马弗炉高温碱熔, 流程繁琐, 耗时长^[3-6]。微波消解前处理技术具有溶样快速和处理彻底等优点, 近年来

结合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)应用于测定矿石中多元素得到了广泛应用^[7-9], 例如, 张翼明等^[10]测定硫化矿中的金, 金献忠等^[11]采用碱熔测定锰矿石中主次量与痕量元素, 胡德新等^[12]测定高碳铬铁样品中的硅、锰和磷, 均取得了满意效果。

本文根据我国多金属矿石的品位变化大、共生组分多、矿种类型多等特点, 选定了不同地区 5 种类型多金属矿, 包括: 铅锌多金属矿(河南洛宁)、锡多金属矿(云南马关)、钼多金属矿(内蒙毛登)、钒多金属矿(河南西簧)、铜镍多金属矿(甘肃金昌地区金川), 对比了盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸五酸微波消解和硝酸微波消解方法的溶样效果, 建立了采用微波消解前处理, ICP-OES 测定铜、铅、锌、钼、锰和钒的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICAP 6300 Radial 全谱直读等离子体发射光谱

仪(美国 ThermoFisher 公司)。仪器工作条件为:射频功率 1150 W,辅助气(Ar)流速 1.0 L/min,雾化器压力 0.20 MPa,蠕动泵转速 30 r/min,长波曝光时间 5 s,短波曝光时间 15 s,积分时间 1~20 s,自动积分。

ETHOS T 密闭微波消解仪(意大利 Milestone 公司);AE-100 型全自动电子分析天平(梅特勒托利多仪器上海有限公司)。

高纯氦气(质量分数大于 99.99%)。

1.2 标准溶液和主要试剂

铜铅锌锡钨钼锰钛钒标准储备溶液:100 mg/L(中国计量科学研究院)。

铜铅锌锡钨钼锰钛钒标准工作溶液:用 100 mg/L 标准储备溶液逐级稀释,配制成浓度分别为 0.00、1.00、5.00、20.0、50.0 mg/L 系列标准工作溶液,介质为 10% 盐酸,同时配制空白溶液。

内标溶液:20 mg/L 的 Co 溶液和 1 mg/L 的 Eu 溶液,介质为 5% 盐酸,采用在线三通加入内标溶液。

盐酸、硝酸、过氧化氢、高氯酸、硫酸:分析纯。

实验用水为去离子交换水(电阻率≥18 MΩ·cm)。

1.3 实验方法

1.3.1 五酸微波溶样

准确称取 0.1500 g 样品于微波消解罐中,用水润湿,依次加入 4.5 mL 盐酸、1.5 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,拧紧安全阀后将消解罐置于微波消解仪中,按照表 1 消解系统的最佳分析条件消解,溶解完全后取出,将溶液完全转移至 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 2 mL 硫酸和 2 mL 高氯酸,在电加热板上赶尽白烟,用 20 mL 50% 盐酸浸取,转移至 100 mL 容量瓶中,冷却,定容,摇匀,转至 ICP-OES 测定。

表 1 微波消解仪工作参数

步骤	升温时间 (min)	保持时间 (min)	温度 (℃)	功率 (W)	压力 (kPa)
1	5	0	140	1000	自动
2	10	0	220	1000	自动
3	0	20	220	1000	自动

1.3.2 硝酸微波溶样

准确称取 0.1500 g 样品于微波消解罐中,用水润湿,依次加入 6 mL 硝酸、2 mL 双氧水,拧紧安全阀后将消解罐置于微波消解仪中,按照消解系统的最佳分析条件消解,溶解完全后取出,将溶液完全转移至 100

mL 容量瓶中,补加 10 mL 50% 盐酸,冷却,定容,摇匀,放置溶液上部澄清后待 ICP-OES 测定。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线及内标元素的选择

通过对样品溶液的光谱扫描,比较了图谱、信号强度和背景影响,选择出背景低、信噪比高、干扰小的谱线为待测元素的分析谱线(表 2)。

表 2 元素谱线扣背景模式

元素	分析谱线 (nm)	扣背景模式	元素	分析谱线 (nm)	扣背景模式
Cu	324.754	右	Ti	336.121	左,右
Mn	257.610	左,右	V	309.311	右
Mo	202.030	左,右	W	239.709	左
Pb	220.353	左,右	Zn	213.856	左,右
Sn	189.989	左,右	Eu	381.967	左,右

铜:谱线 Cu 324.754 nm 左边的 Co 324.718 nm 和 Fe 324.739 nm 造成干扰,但是可以通过选择右边扣背景消除。

钼:可以选择 202.030 nm 和 281.615 nm 作为分析谱线。尽管 281.615 nm 的信号强度优于 202.030 nm,但是一般野外采集的原矿中 Al 的含量比较高,而 Al 281.619 nm 谱线对其产生严重重叠,而且无法通过选择扣背景方式消除,因此本文选择钼谱线 202.030 nm。

钛:通过扫描钛所有的分析谱线发现,仪器推荐的第三条谱线 336.121 nm 信号高于仪器首推谱线 334.941 nm,而且钛的自身谱线 334.904 nm 干扰仪器首推谱线,因此本文选择钛谱线 336.121 nm。

钒:扫描钒谱线 310.230 nm 和 309.311 nm 信号基本相同,前者受样品中 Ca 310.236 nm 干扰,造成扫描峰形不对称,干扰较为严重,无法消除;后者尽管受 Mg 309.299 nm 干扰,但可以通过仪器右扣背景模式消除。

钨:Co 239.739 nm 干扰 W 239.709 nm 谱线,可以通过左扣背景模式来消除。

锌:扫描锌的各级谱线强度,发现 202.548 nm 的信号强度最强,但是受 Co 202.575 nm、Mg 202.580 nm 和 W 202.608 nm 干扰,因此选择第二信号强度高的谱线 213.856 nm。

本文采用内标法、高盐雾化器和氦气加湿器,可以很好地抵消由于仪器工作条件和基体效应、雾化

效率等发生变化而造成的非光谱干扰。内标元素选择要求样品不含有或者痕量含有该元素,内标元素的信号值高,并且内标元素对被测元素的光谱干扰较少。依据这三个原则,本文选择 Co 和 Eu 作为内标,浓度值分别为 20 mg/L 和 1 mg/L,介质为 5% 的盐酸。实验发现,钒钛磁铁矿中 Co 是伴生元素,例如 GBW07225 (钒钛磁铁矿) 中 Co 的含量值为 0.016%,因此对于河南西簧钒多金属矿中元素的测量,不宜使用 Co 作为内标。而 Eu 作为 5 种类型多金属矿多元素测定的内标元素,具有光谱干扰少、信号值高等优点,浓度为 1 mg/L 即可满足测试要求。

2.2 基体元素的干扰及消除

使用 X 射线荧光光谱法对以上 5 种典型样品进行了半定量分析,发现这些多金属矿石的主要化学成分有 19 种: Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 BaO 、 PbO 、 SnO 、 WO_3 、 V_2O_5 和 MoO_3 。以上各组分的最高含量分别不高于 20%、2%、3%、5%、1%、20%、1%、1%、10%、1%、1%、2%、1%、2%、5%、1%、1%、1%和 2%。按上述比例匹配基体元素配制混合溶液,各个元素的浓度 (mg/L) 分别为: 1000、100、150、250、50、1000、50、50、500、50、50、100、50、100、250、50、50、50 和 100。在仪器最佳和光谱谱线最优条件下测定该混合溶液中的各金属元素,其加标回收率均为 97% ~ 103%。实验结果表明上述混合溶液中的 19 种元素彼此之间不存在基体元素干扰。

2.3 酸度的选择

本文方法 1.3.1 节五酸微波溶样法是采用高温蒸干,再用 20 mL 的 50% 盐酸浸取,然后定容至 100 mL,样品溶液的酸度为 10%,方法 1.3.2 节硝酸微波溶样的样品的酸度为 10%,两种方法处理样品的浓度与标准工作曲线的溶液的酸度是一致的,从而消除酸度对元素测定结果的不利影响。从本文的测定结果来看,样品溶液的酸度定为 10% 是可行的。

2.4 两种样品前处理方法的准确度及溶样效果比较

图 1a 所示结果表明:采用五酸微波消解,铜、铅、锌、锰、钼、钒 6 种元素溶样效果好,而对于钨、锡、钛 3 种元素的溶样效果较差。图 1b 结果表明:采用硝酸微波消解,铜、铅、锌、钼 4 种元素的准确度较好;而钨、锡、钛、钒、锰的准确度较差。这说明硝酸微波消解对于铜、铅、锌、钼的溶解效果较为彻底;但对于钨、锡、钛、钒、锰仍无法彻底溶解。事实上,五酸和硝酸微波溶样法各有优缺点,前者溶样时间较长,但溶解后样品溶液透亮;后者溶样时间短,但

溶样效果不彻底。两种方法均对于铜、铅、锌、钼的溶样效果好,而对于钨、锡、钛较差。但是五酸微波溶样对于锰、钒的溶样效果要优于后者。

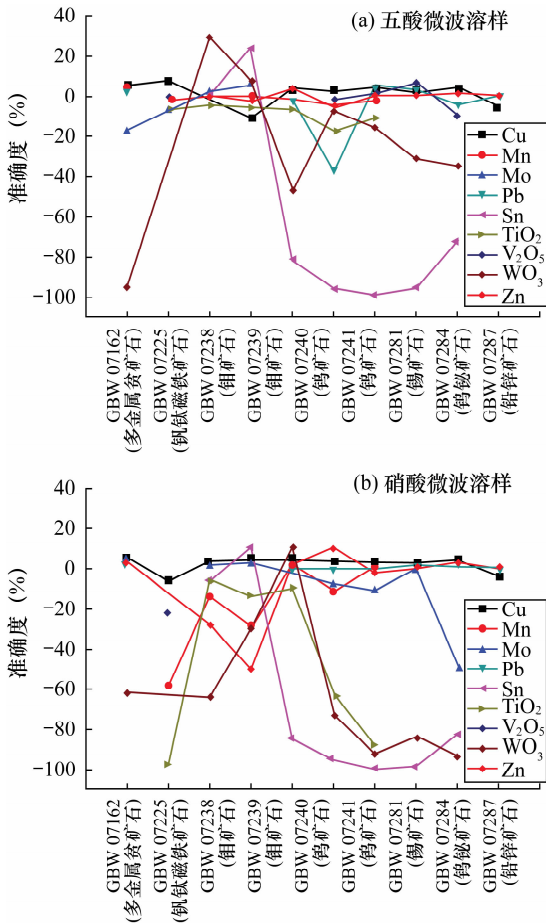


图 1 五酸(a)和硝酸(b)微波溶样法分析结果

Fig. 1 Analytical results of microwave digestion with five mixed acids (a) or nitric acid (b)

2.5 方法线性范围和检出限

在仪器最佳工作条件下测定标准曲线溶液,在 0.00 ~ 50.0 mg/L 浓度范围内,锡钨铜钼铅锌锰钛钒标准曲线呈线性,其相关系数均为 0.9995 以上。

在仪器最佳工作条件下,按 1.3.1 和 1.3.2 实验方法对空白溶液连续测定 12 次,测定值的标准偏差的 3 倍乘以方法的稀释因子计算方法检出限。铜、铅、锌、钼、锰、钒的检出限 (mg/kg) 分别为 5.3、30、7.4、5.3、19、15。采用两种溶样方法均对于钨、锡、钛 3 种元素无法测定溶解,因此计算其检出限没有意义。本文方法测定铜、铅、锌、钼、锰、钒的检测限均小于《大洋多金属结核化学分析方法》(GB/T 20259—2006) 和《锰矿石 铁、硅、铝、钙、钡、镁、钾、

铜、镍、锌、磷、钴、钒、砷、铅和钛含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(GB/T 24197—2009) 国家标准方法中测定最低值,体现出本文方法测定这5种元素的检出限低的优点。

2.6 方法精密度

按1.3节两种实验方法独立处理并测定5种类型多金属矿的典型样品中铜、铅、锌、钼、锰的含量($n=12$),计算测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于5%,证明方法的精密度较好。

2.7 方法研究展望

如上文所述,即使采用五酸微波消解法和硝酸微波消解法对样品进行前处理,仍然不能实现锡、钨、钛的准确测定。那么如何解决多金属矿中锡、钨、钛元素的溶解不彻底的问题,如何应用ICP-OES一次性准确测定出多金属矿中铜、铅、锌、钨、钼、锡、钒、钛和锰9种元素,以及如何处理钨、钼、锡3种元素在酸性溶液中沉淀的问题,这些都将是我們下一步需要重点研究和解决的问题。

3 结论

将微波消解技术和ICP-OES技术有效结合,通过对比盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸五酸溶样和硝酸溶样的前处理效果,建立了适用于测定不同类型多金属矿的分析方法。对于铅锌多金属矿、锡多金属矿、钼多金属矿、钒多金属矿以及镍铜多金属矿,应用五酸微波消解ICP-OES可准确测定铜、铅、锌、钼、锰、钒6种元素,应用硝酸微波消解ICP-OES可测定铜、铅、锌、钼4种元素。两种方法均具有准确度高、精密度高($RSD < 5\%$)、检出限低($5.3 \sim 30 \text{ mg/kg}$)、一次性测量元素多等技术优点,适合在地质行业推广及应用。但对锡、钨、钛元素由于不能完全被酸溶解仍无法准确测定。

本研究选取了我国典型区域的铅锌、锡、钼、钒和铜镍这5种多金属矿,类型仍然不够全面,如我国还有攀枝花钒钛磁铁多金属矿、金川钴镍多金属矿等,对于这些其他类型的多金属矿的多元素分析尚需要进一步探索研究。

4 参考文献

- [1] 蒯丽君,樊兴涛,詹秀春,等. 酸消解-车载偏振能量色散X射线荧光法现场测定祁曼塔格多金属矿中高品质铜铅锌[J]. 岩矿测试,2013,32(4):538-546.
- Kuai L J, Fan X T, Zhan X C, et al. On-site Analysis of Cu, Pb and Zn in Polymetallic Ores from Qimantage Area

by Vehicle-loaded Polarized Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer with Acid Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4):538-546.

- [2] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:185-325.
- The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition: Volume III) [M]. Beijing: Geological Press, 2011:185-325.
- [3] 王虹,冯宇新,苏明跃,等. 火焰原子吸收光谱法测定红土镍矿中的铬[J]. 冶金分析,2007,27(9):54-56.
- Wang H, Feng Y X, Su M Y, et al. Determination of Chromium in Laterite-Nickel Ore by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(9):54-56.
- [4] 高亮. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿中硅钙铝锰钛铬镍钴[J]. 冶金分析,2013,33(2):51-54.
- Gao L. Determination of Silicon, Calcium, Magnesium, Aluminium, Manganese, Titanium, Chromium, Nickel and Cobalt in Laterite-Nickel Ore by Alkali Fusion-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2):51-54.
- [5] 汤淑芳,符斌,李华昌. 矿物分析及进展[J]. 分析试验室,2004,23(3):82-92.
- Tang S F, Fu B, Li H C. Development of Mineral Analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2004, 23(3):82-92.
- [6] Al-Harashsheh M, Kingman S, Somerfield C, et al. Microwave-assisted Total Digestion of Sulphide Ores for Multi-element Analysis [J]. Analytical Chemical Acta, 2009, 638:101-105.
- [7] 陈安明. 电感耦合等离子体发射光谱法测定低合金钢中的痕量硼[J]. 理化检验(化学分册),2007,43(8):644-646.
- Chen A M. Determination of Boron in Low-alloy Steel by ICP-AES [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2007, 43(8):644-646.
- [8] Thangavel S, Dash K, Dhavale S M, et al. Determination of Traces As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in High-purity Nickel Using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) [J]. Talanta, 2015, 131:505-509.
- [9] 黎香荣,陈永欣,刘顺琼,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的主次要元素[J]. 冶金分析,2012,32(8):38-41.
- Li X R, Chen Y X, Liu S Q, et al. Determination of Major and Minor Elements in Polymetallic Ore by Inductively

- Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(8): 38-41.
- [10] 张翼明, 张立锋, 周凯红, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定硫化矿中金[J]. 冶金分析, 2014, 34(12): 44-47.
- Zhang Y M, Zhang L F, Zhou K H. Determination of Gold in Sulphide Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12): 44-47.
- [11] 金献忠, 陈建国, 梁帆, 等. 碱熔融-ICP-AES 法对锰矿石中主量、次量与痕量元素的同时测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 150-156.
- Jin X Z, Chen J G, Liang F, et al. Determination of Major, Minor and Trace Elements in Manganese Ores by Alkali Fusion-ICP-AES [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(2): 150-156.
- [12] 胡德新, 肖葵, 王向东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定高碳铬铁中硅锰磷[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 208-211.
- Hu D X, Xiao K, Wang X D, et al. Determination of Silicon Manganese and Phosphorus in High Carbon-Chrome Iron by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry after Microwave Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 208-211.

Determination of Multi-elements in Polymetallic Ores by ICP-OES with Mixed Acids and Nitric Acid Microwave Digestion

XIA Hui^{1,2}, WANG Xiao-qiang^{1,2}, DU Tian-jun^{1,2}, ZHAO Ya-nan^{1,2}, WANG Shu-qin^{1,2}, YANG Hui-ling^{1,2}
(1. General Institute for Nonferrous Metals and Geological Exploration of Henan Province, Zhengzhou 450052, China;
2. Key Laboratory of Deep Ore-prospecting Technology Research for Non-ferrous Metals of Henan Province, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Different pretreatment methods should be used for quick and accurate determination of major and minor elements in different types of polymetallic ores. In this study, five types of polymetallic ores including Pb-Zn, Sn, Mo, V, and Cu-Ni polymetallic ores were collected from typical metallogenic areas of China. Comparison of microwave digestion using mixed acids of hydrochloric-nitric-perchloric-hydrofluoric-sulphuric acids with digestion using nitric acid only was performed. Nine elements, Cu, Pb, Zn, Sn, W, Mo, Mn, Ti, and V were determined by the Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry technique. Analytical results of National Standards Reference indicate that digestion with a mixture of five acids has a long digestion time and can simultaneously determine the 6 elements of Cu, Pb, Zn, Mo, Mn, and V. Digestion with nitric acid needs only 1 h and can determine 4 elements, Cu, Pb, Zn, and Mo. Two methods have good accuracy and precision (RSD < 5%) and low detection limits of 5.3-30 mg/kg, which are suitable for application in geological analyses. However, neither of these two methods are suitable for analyzing Sn, W, and Ti, because these elements cannot be digested completely by acids.

Key words: polymetallic ore; major and minor elements; hydrochloric acid-nitric acid-perchloric acid-hydrofluoric acid-sulphuric acid microwave digestion; nitric acid microwave digestion; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry