

文章编号: 0254 - 5357(2009)05 - 0488 - 03

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定钼矿石中钴铬铜钼镍铅锡钨钇铋

赵庆令<sup>1</sup>, 李清彩<sup>1</sup>, 高玉花<sup>2</sup>

(1. 山东省鲁南地质工程勘察院, 山东 兖州 272100; 2. 山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013)

**摘要:** 采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-柠檬酸处理样品, 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钼矿中钴、铬、铜、钼、镍、铅、锡、钨、钇、铋、锌 10 个元素, 筛选了不同溶矿方法和仪器参数条件。测定的相对标准偏差 (RSD,  $n = 11$ ) 均小于 3.0%, 经国家一级钼矿标准物质分析验证, 结果与推荐值吻合。

**关键词:** 电感耦合等离子体发射光谱法; 多组分同时测定; 钼矿石

中图分类号: O657.31; P578.91 文献标识码: B

## Determination of Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, W, Y and Zn in Molybdenum Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

ZHAO Qing-ling<sup>1</sup>, LI Qing-cai<sup>1</sup>, GAO Yu-hua<sup>2</sup>

(1. Lunan Geo-engineering Exploration Institute, Yanzhou 372100, China;

2. Shandong Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Jinan 250013, China)

**Abstract:** The quantitative analysis of 10 elements including Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, W, Y and Zn in molybdenum ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) with mixed acid sample pretreatment was performed. The sample pretreatment parameters and instrument operation condition were optimized. The method has been verified by determination of these components in molybdenum ore National Standard Reference Materials and the results are in agreement with certified values with precision of less than 3.0% RSD ( $n = 11$ ).

**Key words:** inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES); simultaneous determination of multi-component; molybdenum ores

钼矿石分析的目的在于研究矿物的组成, 查明某些元素的赋存状态, 帮助判断矿物形成的时间、温度、压力及其他形成条件, 另外对于发现新矿物、研究矿床远景和综合利用具有重要意义。重量法、滴定法、比色法、极谱法、原子吸收光谱法等方法进行多元素测定, 分析步骤繁琐, 效率低, 耗时长<sup>[1]</sup>; 电感耦合等离子体质谱法和中子活化法目前多应用于科学研究<sup>[2-3]</sup>; 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 灵敏度高, 精密度好, 可多元素同时测定, 已被广泛应用于不同领域各种类型样品的分析测定<sup>[4]</sup>。

本文采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-柠檬酸处理样品, 最大限度减少碱熔或传统酸溶矿样方法引入的干扰<sup>[5-6]</sup>; 选择最佳的消解方法、分析谱线、背景扣除位置、射频功率、载气流量等条件<sup>[7-11]</sup>; 制定了 ICP-AES 法直接测定钼矿石样品中 Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Sn、W、Y、Zn 等 10 个元素的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

ICP-AES Thermo 6300 全谱直读光谱仪 (美国 Thermo 公司), CID (电荷注入检测器), 高盐雾化器, iTEVA 操作软件。仪器工作条件见表 1。

表 1 ICP-AES 仪器工作条件

Table 1 Optimal operating conditions for ICP-AES determination

参数	设定值	参数	设定值
垂直观测高度	15 mm	发射功率	1350 W
蠕动泵流速	75 r/min	载气压力	0.24 MPa
冷却气流量	一般	积分时间	7 s
辅助气流量	1.0 L/min	冲洗时间	30 s
重复测量次数	3 次	稳定时间	5 s

收稿日期: 2008-12-07; 修订日期: 2009-02-26

作者简介: 赵庆令 (1983 -), 男, 山东单县人, 工程师, 从事仪器分析研究工作。E-mail: zqlzb@126.com。

## 1.2 主要试剂和材料

HCl、HNO<sub>3</sub>、HF、HClO<sub>4</sub>均为优级纯;50 g/L 柠檬酸溶液;二次纯化水(电阻率≥18 MΩ·cm)。

高纯氩气(质量分数  $w > 99.99\%$ )。

## 1.3 样品分解

称取0.2500 g 试样置于聚四氟乙烯坩埚中,用几滴水湿润,加10 mL HCl,盖上坩埚盖后,置于控温电热板(带凹槽)上于110℃加热1 h;取下坩埚盖,分别加入3 mL HNO<sub>3</sub>及5 mL HF,盖上坩埚盖于110℃加热2 h;取下坩埚盖,加入1 mL HClO<sub>4</sub>,盖上坩埚盖后升温至130℃并保持1 h;取下坩埚盖,升温至200℃左右,蒸至湿盐状;取下坩埚加入2 mL 王水溶解盐类,再于200℃蒸至湿盐状;取下聚四氟乙烯坩埚稍冷后(70~80℃),加入1 mL 50 g/L 柠檬酸溶液和2 mL 王水浸取盐类,移至25 mL 塑料比色管中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,静置后待测。

## 1.4 仪器标准化

采用50 g/L 柠檬酸和 $\varphi = 8\%$ (体积分数,下同)的王水溶液为空白溶液,混合标准1和混合标准2的各元素浓度见表2(50 g/L 柠檬酸和8%的王水体系),将待分析各元素的标准储备溶液稀释不同倍数,配制绘制标准曲线用的标准溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶矿试剂及溶矿条件的选择

由于待测样品 Mo、W 含量高,虽然碱熔法能将样品分解完全,但考虑其引入大量基体元素如 Na、K 等,并且操作步骤繁琐<sup>[5]</sup>,本实验不采用。

本方法采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 消解样品,并分次加入不同的酸分解样品,操作简便,易于流程化,分解效果比较理想。使用此混合酸消解样品要注意安全,一般先加少许水润湿试样,再顺序加 HCl、HNO<sub>3</sub>、HF,最后加 HClO<sub>4</sub>。

### 2.2 介质酸的选择

试样经混合酸消解,采用无机酸浸取盐分,长时间静置样液后容易析出沉淀,不利于准确测定。本文采用1 mL 50 g/L 柠檬酸溶液和2 mL 王水浸取盐类浸取盐分<sup>[6]</sup>,使微溶的 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 转变为易溶的络合物(静置120 h 依然清亮),并且对被测元素的发射强度及信噪比影响并不明显。

### 2.3 分析线的选择

首先通过观察 iTEVA 软件自带的元素谱线相互干扰功能表,分别选择2~3条相互干扰小的灵敏分析谱线进行图谱分析,进而选择最优的分析谱线。确定的各元素分析谱线见表2。

### 2.4 干扰元素的影响及消除

本文选择的待测元素的分析谱线在分析条件下,部分元素的分析谱线背景干扰比较明显,在测量时用 iTEVA 分析软件进行自动背景校正可消除干扰,校正模式见表2。

## 2.5 仪器工作参数的选择

### 2.5.1 射频功率

固定其他仪器参数,将射频功率从950~1500 W 逐渐升高,几乎所有的谱线强度都随功率的增大而增强;但功率过大也会带来背景辐射增强,信噪比变差,检出限反而不能降低<sup>[7]</sup>。在测定较难激发的 W 207.911 nm、Zn 213.856 nm、Cr 267.716 nm 等谱线时,宜选用1350 W 的功率;其他待测谱线宜选用低的功率(950~1150 W)。本文选择射频功率为1350 W。

### 2.5.2 载气流量

载气压力大小直接影响雾化气提升量,雾化效率、雾滴粒径、气溶胶在通道中的停留时间等<sup>[11]</sup>。固定其他仪器条件,从0.14~0.28 MPa 逐渐改变载气压力,发现不同元素谱线随载气压力变化的影响不尽相同(图1)。对于“较难”激发元素谱线的测定可选用较小的雾化压力,使气溶胶在通道中停留时间较长,更有利于激发发射;对于易激发又易电离的 Cu 324.754 nm、Y 371.030 nm 等元素谱线测定,可选用较高的雾化压力,使气溶胶在通道中停留时间较短,且雾化效率更高,可获得更低的检出限和精密度。考虑要满足10个元素谱线有尽量好的信噪比,本文选择折中条件为0.24 MPa。

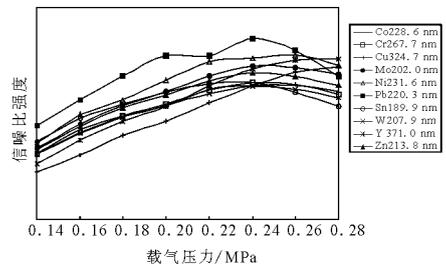


图1 载气压力和信噪比强度的关系

Fig. 1 Relationship between carrier gas pressure and signal to noise ratio

### 2.6 检出限

在仪器最佳条件下,对试剂空白溶液连续测定12次,以3倍标准偏差计算方法检出限( $L_D$ ),结果见表2。

表2 待测元素的分析谱线、背景校正模式、混合标准浓度和检出限  
Table 2 The analytical spectral lines, background correction modes, concentration of mixed standards and detection limits of the elements

元素	$\lambda/\text{nm}$	背景校正模式	低浓度标准	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		检出限 $L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
				混合标准1	混合标准2	
Co	228.616	右		0.1	1	0.08
Cr	267.716	左		0.1	1	0.13
Cu	324.754	左、右	50 g/L	1	50	0.60
Mo	202.030		柠檬酸	10	200	0.07
Ni	231.604	左、右	和 8%	0.1	1	0.08
Pb	220.353	左、右	的王水	0.5	5	0.27
Sn	189.989		溶液	0.5	5	0.26
W	207.911			1	50	0.16
Y	371.030	左		0.1	1	0.06
Zn	213.856			1	50	0.05

## 2.7 准确度和精密度

按照本方法制定的分析步骤,对钼矿石国家一级标准物质 GBW 07238 和 GBW 07239 重复测定 11 次,测定值与标准值一致,方法对大多数元素的精密度(RSD)小于3.0%(表3)。

表3 准确度和精密度试验

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

组分	GBW 07238			GBW 07239		
	标准值 $w_B/$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	本法 $w_B/$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	RSD/%	标准值 $w_B/$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	本法 $w_B/$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	RSD/%
Co	11.8 ± 2.0	11.06	1.08	13.5 ± 0.8	14.03	0.94
Cr	(24)	26.21	0.78	(35)	32.68	0.66
Cu	93.6 ± 12.3	89.86	1.11	48.6 ± 5.7	51.82	1.11
Mo	15100 ± 200	15070	0.32	1100 ± 100	1102	0.47
Ni	17.8 ± 2.2	18.98	1.30	20.9 ± 3.9	18.85	1.19
Pb	18.7 ± 3.2	16.44	2.25	26.1 ± 5.0	29.76	2.19
Sn	86.7 ± 4.6	81.83	0.59	33.2 ± 5.1	35.49	0.67
W	3600 ± 300	3533	0.38	1000 ± 100	1017	0.33
Y	11.4 ± 1.2	11.56	0.59	34.2 ± 2.2	34.23	0.55
Zn	65.5 ± 11.2	71.74	0.41	120 ± 10	110.0	0.26

## 3 结语

电感耦合等离子体发射光谱法测定钼矿石中多元素,具有准确度高、分析时间短、易于流程操作等特点,适于大批量钼矿石样品中 Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Sn、W、Y、Zn 等 10 个元素的分析。

## 4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3版. 北京:地质出版社,1991: 888-999.
- [2] 汪明启. 国际勘查地球化学现状和发展趋势[J]. 地球科学进展,2005,20(4):477-478.
- [3] 江蓝. 国内外地质实验测试技术装备的跟踪及发展趋势[J]. 岩矿测试,2007,26(6): 472-476.
- [4] 何晋浙. ICP-AES 法在元素分析测试中的应用技术[J]. 浙江工业大学学报,2006,34(1): 539-541.
- [5] 周天泽,邹洪. 原子光谱样品处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:21-38.
- [6] 赵德平,吴继华,阮鸿兴. 钼矿石中钼的化学物相分析[J]. 云南冶金,2000,29(5):48-50.
- [7] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社,2004:211.
- [9] 龚迎莉,汪双清,沈斌. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定沉积岩中 15 个元素[J]. 岩矿测试,2007,26(3): 230-232.
- [10] 王松君,常平,王璞珺,侯天平. 电感耦合等离子体发射光谱法直接测定黄铜矿中多元素[J]. 岩矿测试,2004,23(3): 228-230.
- [11] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005:140-144.

## 《分析化学》2010 年征订启事

邮发代号 12-6

本刊承办广告业务

《分析化学》(ISSN 0253-3820, CODEN FHHHDT, CN 22-1125/O6)是中国科学院和中国化学会共同主办的专业性学术期刊,主要报道我国分析化学创新性研究成果,反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有研究快报、特约来稿、研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生。本刊也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊,1999 年荣获首届国家期刊奖,2000 年获中国科学院优秀期刊特别奖,2001 年入选“中国期刊方阵”高知名度、高学术水平的“双高”期刊,2002 年又荣获第二届国家期刊奖和第三届中国科协优秀科技期刊奖。论文已被包括美、英、日、俄的国内外 30 余种刊物和检索系统收录。根据中国科技信息研究所 2008 年发布的“中国科技期刊引证报告”获悉,本刊影响因子居中国科技期刊化学类第一,本刊逐年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA)摘引量最大的 1000 种期刊(简称“CA 千种表”)中,并居我国入选“CA 千种表”期刊的前列。从 1999 年

第 27 卷第 1 期开始被美国科学信息研究所(Institute for Scientific Information)正式收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index Expanded, SCIE,也称为 SciSearch),同时还被收入《Research Alert》和《Chemistry Citation Index》等 ISI 系列。2008 年 SCI 影响因子为 0.633。

本刊为月刊,160 页(大 16 开),由科学出版社出版。国内单价 15.00 元,全年 180.00 元。邮发代号 12-6,全国各地邮局订阅,国外代号 M336,中国国际书店订购。漏订读者可与编辑部联系。

编辑部地址:吉林长春市人民大街 5625 号(邮编 130022)

电话:(0431)85262017/85262018

传真:(0431)85262018

E-mail: fhxh@ciac.jl.cn

网址: http://www.analchem.cn

广告代理:北京行胜言广告有限公司

电话:010-51289220/52086537

广告经营许可证号:第 2200004000094 号