

ICP-AES 同时测定钼矿石中多种元素

张世涛^① 徐艳秋 王宇

(辽宁省地质矿产研究院 沈阳市北陵大街 29 号 110032)

摘要 采用碱熔酸化和 ICP-AES 同时测定钼矿石样品中 Mo、SiO₂、P₂O₅、CaO、Fe₂O₃、S、Cu、Pb、Zn、Sn、As 等多种元素,检出限分别为 0.1 μg/g、0.005%、0.03%、0.003%、0.001%、5 μg/g、0.5 μg/g、0.7 μg/g、0.3 μg/g、1.5 μg/g、1 μg/g;RSD 为 1.2%—3.8%。该法准确,快速,简便,结果令人满意。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法,钼矿石,多种元素。

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2006)05-1042-04

1 前言

随着我国冶金工业及航天技术的迅猛发展,生产中对钼的需求量逐年增加,钼矿石成为地质找矿中的热点。因此,对钼矿石中技术要求的化学元素进行分析测定尤为重要。但是,由于矿石成分复杂、共存元素干扰、熔样过程繁琐等因素的存在。使得对钼矿石中元素分析应用常规的检测方法只能单个元素逐个测定,分析速度慢,效率低,成本高。电感耦合等离子体-原子发射光谱法,具有灵敏度高,分析速度快,稳定性好且能同时测定多种元素等特点,被广泛应用于各行各业分析测试中。本文采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法,研究了大量基体对 Mo、SiO₂、P₂O₅、CaO、Fe₂O₃、S、Cu、Pb、Zn、Sn、As 元素的光谱干扰及基体效应,并选择了最佳的激发条件,采用基体匹配法消除了基体的干扰。为分析钼矿石中主次元素的含量提供了一种方便快捷的途径。

2 实验方法

2.1 仪器及其主要工作参数

IRIS Intrepid II XSP 全谱直读等离子体发射光谱仪(美国热电公司)。

仪器最佳工作条件列于表 1。

表 1 ICP-AES 最佳工作条件

高频功率 (kW)	等离子气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	雾化器压力 (MPa)	蠕动泵转速 (rpm)	积分时间 (s)
1.15	15	0.5	0.22	120	长波 > 238nm 5 短波 < 238nm 10

2.2 试剂与标准溶液

盐酸(分析纯);过氧化钠(分析纯);氢氧化钠(分析纯);实验用水为二次去离子水。

各单个元素的标准储备液均用其相应的光谱纯氧化物(化合物)或高纯度的金属配制。

^① 联系人,电话:(024)86232743;手机:(0)13109855860;E-mail:zst_1216@sina.com

作者简介:张世涛(1981—),男,沈阳市人,助理工程师,理学学士,主要从事光谱仪器及其他仪器分析的研究及应用。

收稿日期:2006-06-14;接受日期:2006-07-05

SiO₂、CaO、Fe₂O₃ 标准储备液,浓度为 10.0mg/L,Mo、P₂O₅、S、Cu、Pb、Zn、Sn、As 等单元素标准储备液,浓度为 500μg/mL,用时按比例稀释。

2.3 样品处理

称取 0.2000g 试样(精确至 0.0001g)于 20mL 刚玉坩埚中,加入 Na₂O₂ 约 1.0g(另加入 NaOH 少许),搅匀后,再加 1.0g Na₂O₂ 覆盖于样品表面。置于 700℃ 高温炉中熔融 10—15min 后,取出坩埚,稍冷后放至预先准备好的 200mL 烧杯中,盖上表皿,由烧杯咀处迅速加入 10mL 浓盐酸,待剧烈反应后,洗出坩埚,加入适量的水,使盐类充分溶解,待其冷却后转入 100mL 容量瓶中,稀释至刻度,静置待测,为原液,用来测定 Cu、Pb、Zn、Sn、As。从原液中准确移取 5mL,用二次去离子水定容至 100mL,用来测定 Mo、SiO₂、CaO、Fe₂O₃、P₂O₅、S。按上述相同方法制备二个空白。

3 结果与讨论

3.1 谱线的选择

由于钼矿石的成分复杂,基体干扰和元素间的光谱干扰普遍存在,因此应以谱线灵敏、干扰少和无重叠的原则选择谱线,其中,大量存在的 Fe 对 Sn 283.99nm 产生严重的光谱干扰,而 Sn 189.98nm 处没有光谱干扰,大量存在的 Cu 对 P 213.61nm 和 214.91nm 产生严重的光谱干扰,而 P 177.4nm 处却无光谱干扰。实验中选用紫外区谱线 P 177.4nm, S 180.73nm, As 189.04nm 和 Sn 189.98nm 作为分析线,避免了基体中大量存在的 Fe、Cu、Ca 等元素的光谱干扰。通过用纯氩吹扫 ICP 光路的办法消减空气中的氧气对紫外线的吸收,获得了较高的灵敏度。分析元素的谱线列于表 2。

表 2 元素分析谱线

元素	Mo	Si	Fe	Ca	P	S	Cu	Pb	Zn	Sn	As
波长(nm)	202.0	251.6	271.4	393.3	177.4	180.7	324.7	220.3	213.8	189.9	189.0
级次	166	133	123	85	188	185	103	152	157	176	177

3.2 试样分解

钼在地壳中的含量数为 $3 \times 10^{-4}\%$,多数以硫化物形式存在。其主要矿物是辉钼矿 MoS₂,钼的氧化矿物有:钼铅矿 PbMoO₄、钼华 MoO₃、铁钼华 Fe₂O₃ · 3MoO₃ · 7H₂O、钼钨钙矿 Ca(Mo, W)O₄ 等。

钼的硫化矿物能被硝酸和王水分解。钼的氧化矿物溶于硝酸和盐酸,所有矿物均可用碱熔。常用的熔剂有氢氧化钠、过氧化钠,碳酸钠-过氧化钠等。

本实验选用在刚玉坩埚中过氧化钠-氢氧化钠熔融,盐酸提取,控制一定的酸度。在同一份试液中,可同时测定 Mo、Si、Fe、Ca、P、S、Cu、Pb、Zn、Sn、和 As 等多种元素。盐酸提取的关键是迅速提取,较大的酸度一次性过量使其呈酸性,否则,将造成硅胶析出,使硅的测量结果偏底。

3.3 基体干扰的消除

钼矿石成分复杂,含有大量的 Na、Si、Fe、Ca 等元素,基体效应明显存在,对待测元素的发射强度有明显的影响,使 Cu、Pb、Zn、Sn、As 等被测元素的背景增加,影响测定结果的准确度,采用在标准中加入与样品含量相近的钠、铁等基体,使其基体匹配,消除其对测定的影响。对于高含量的元素 Mo、SiO₂、P₂O₅、CaO、Fe₂O₃、S 等要采用逐级稀释的方法使其总盐量保持在 1mg/mL 左右,在此稀溶液中基体干扰往往是无足轻重的。

3.4 检出限

将按与试样同步处理的空白溶液,平行测定 10 次,3 倍标准偏差作为方法的理论检出限,试验

结果列于表 3。

表 3 元素检出限

元素	Mo	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	S	Cu	Pb	Zn	Sn	As
检出限(μg/g)	0.1	0.005 ^①	0.001 ^①	0.003 ^①	0.03 ^①	5	0.5	0.7	0.3	1.5	1

①代表百分含量。

3.5 方法准确度与精密度

选用 3 种国家一级标准物质进行 10 次同时分析测定,计算出相对标准偏差及相对误差,结果列于表 4。

表 4 方法的准确度与精密度试验结果

元素	Mo	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	S	Cu	Pb	Zn	Sn	As
GBW 07238 钼矿石											
测定平均值	1.13 ^①	34.36 ^①	21.55 ^①	31.69 ^①		1.57 ^①	94.5	19.3	66.3	88.9	1.8
标准值	1.15 ^①	34.10 ^①	21.34 ^①	31.44 ^①		1.64 ^①	93.6	18.7	65.5	86.7	1.6
RSD(%)	1.6	1.2	2.3	1.4		2.7	1.5	3.2	1.4	2.7	3.8
RE(%)	-1.74	0.76	0.98	0.80		-4.27	0.96	3.21	1.22	2.54	12.5
GBW 07285 钼矿石											
测定平均值	5.31 ^①					4.25 ^①	321	1929	251	12.5	17.6
标准值	5.17 ^①					4.06 ^①	310	2000	240	14.8	18.8
RSD(%)	1.3					2.5	1.6	2.9	1.2	2.6	3.2
RE(%)	2.71					4.68	3.55	-3.55	4.58	-15.5	-6.38
GBW(E) 070034 钼精矿											
测定平均值	47.46 ^①	9.34 ^①		2.71 ^①	359	32.26 ^①	6012	501		8.4	3.26
标准值	47.23 ^①	9.56 ^①		2.56 ^①	370	32.51 ^①	5900	510		9.7	3.05
RSD(%)	1.3	1.4		1.3	2.4	2.6	1.5	2.7		2.8	3.3
RE(%)	0.49	-2.30		5.86	-2.97	-0.77	1.90	-1.76		-13.4	6.89

①代表百分含量。

4 结论

ICP-AES 同时测定钼矿石中多种元素的含量,方法快速、准确度高、灵敏度好,用于标准样品和实际样品的分析,结果令人满意,并且大大提高了钼矿石的检测质量和劳动生产率。

参考文献

- [1] 邱德仁. 原子光谱分析[M]. 上海:复旦大学出版社,1999.
- [2] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘察样品分析方法[M]. 北京:地质出版社,2004.
- [3] 朱明华. 仪器分析[M]. 第三版. 高等教育出版社,2002.
- [4] 李连仲. 岩石矿物分析[M]. 第三版. 北京:地质出版社,1991.
- [5] 沈效东,于晓梅,郑建明等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中微量硫的研究[J]. 分析科学学报,1993,9(9):35—38.
- [6] 刘先国,方金东. 电感耦合等离子体发射光谱法测定硅铁矿中微量元素[J]. 岩矿测试,2002,21(1):63—65.
- [7] Ramsey M H, Potts P J, Webb P C *et al.* An Objective Assessment of Analytical Method Precision: Comparison of ICP-AES and XRF for the Analysis of Silicate Rocks[J]. *Chem. Geol.*, 1995, 124(1—2): 1—19.

Simultaneous Determination of Multielement in Molybdenum Ores by ICP-AES

ZHANG Shi-Tao XU Yan-Qiu WANG Yu

(The Geology and Mineral Institute of Liaoning, Shenyang 110032, P. R. China)

Abstract The contents of Mo, SiO₂, P₂O₅, CaO, Fe₂O₃, S, Cu, Pb, Zn, Sn, As in molybdenum ores were determined simultaneously by ICP-AES with alkali fusion, and acidulation. The detection limit for them are 0. 1μg/g, 0. 005%, 0. 03%, 0. 003%, 0. 001%, 5μg/g, 0. 5μg/g, 0. 7μg/g, 0. 3μg/g, 1. 5μg/g, 1μg/g, respectively. The RSD is in the range of 1. 2%—3. 8%. This method is accurate, quick and convenient, and the results are satisfactory.

Key words ICP-AES, Molybdenum Ores, Multielement.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月 ——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊1994—2003年每年第1期)、特别是其中第4—7项要求,做到“齐、清、定”(“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如2—8个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2个月)。

来稿请用Word或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsys@263.net; 2) gpsys81@citiz.net; 3) gpss@chinajournal.net.cn; 4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后10日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部