

文章编号:1000-7571(2005)02-0042-05

ICP-MS 法测定钨精矿中杂质元素

黄冬根¹, 廖世军¹, 章新泉², 童迎东²

(1. 华南理工大学应用化学系, 广东广州 510640; 2. 江西省分析测试中心, 江西南昌 330029)

摘要:用 ICP-MS 法同时测定钨精矿中 Sn, P, Ca, Nb, Ta, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Mn, Bi, Fe, Sb 14 种杂质元素含量。钨精矿试样经 NaOH-Na₂O₂ 碱熔后, 加入硝酸, 钨以钨酸的形式从溶液中沉淀而分离, 消除了钨基体的干扰。在样品溶液中加入内标元素⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl, 采用内标法进行校正, 有效克服了基体效应、接口效应及仪器波动所产生的影响; 通过优化仪器工作参数, 选择适当待测元素的同位素, 有效地克服了因质谱干扰所带来的影响。该方法加标回收率为 90.5%~101.5%, 相对标准偏差为 1.2%~7.8%, 分析结果与国家标准方法结果相吻合, 具有快速、简便、准确等特点, 可用于钨精矿及钨产品中杂质元素分析。

关键词:ICP-MS; 钨精矿; 杂质元素; 内标法

中图分类号:O657.31 文献标识码:B

钨精矿中杂质元素含量的准确测定, 对钨精矿的利用有较大价值。钨精矿中杂质元素有相应的标准分析方法^[1], 其测定结果准确, 但操作步骤多, 不同元素的测定采用不同的溶样方法及其前处理, 分离干扰元素之后, 用容量法、分光光度法、原子吸收法、极谱法等对元素逐一进行分析, 花费时间长, 试剂用量大, 成本高。余国华^[2]用化学光谱法测定了高纯钨中 Fe, Ni, Cu 等 15 种杂质元素; 杨秀环^[3]等用 ICP-AES 法直接测定钨产品中 Al, Ca, Fe 等 15 个杂质元素; Yang XH^[4]等用 ICP-AES-CCDS 法测定了钨产品中 Al, Co, Mo 等 15 个杂质元素。ICP-AES 法中钨的谱线非常丰富, 对 Bi, Pb 和 Sb 的测定会产生严重干扰^[3], 且钨在仪器中记忆效应严重, 清洗困难。本文在石英坩埚中于 600 °C 用 NaOH-Na₂O₂ 熔融钨精矿, 用硝酸使钨以钨酸形式沉淀而分离, 以⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl 为内标, 采用基体匹配, 内标校正法, 用 ICP-MS 仪测定了钨精矿中 Sn, P, Ca, Nb, Ta, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Mn, Bi, Fe, Sb 14 种杂质元素。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Sciex Elan 250 型 ICP-MS(加拿大 SCIEX 公司)。仪器工作参数见表 1。

1.2 试剂

实验用水:经阴离子、阳离子、混合离子交换的高纯水, 电阻 18 MΩ·cm; 超纯硝酸(亚沸蒸馏提纯); NaOH, Na₂O₂(分析纯); 硝酸钠基体溶液: 1.0 g/L, 用分析纯硝酸钠配制成溶液;

Sc, In, Tl 标准内标储备液:1.00 g/L, 用高纯 Sc, In, Tl 的氧化物配制成体积分数 1% 的硝酸溶液; 然后稀释成含 Sc, In, Tl 浓度各为 100 mg/L 标准混合内标工作溶液, 1% (体积分数) 硝酸介质。

Sn, P, Ca, Nb, Ta, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Mn, Bi, Fe, Sb 单一标准储备液:1.000 g/L, 用光谱纯或基准试剂配制成体积分数 1% 的硝酸溶液, 然后配制成含各元素浓度都是 100.0 mg/L, 硝酸体积分数为 1% 的标准混合系列储备液, 再稀释成各元素浓度 10.0 mg/L, 硝酸体积分数为 1% 的标准混合系列工作液。

标准曲线系列:用标准混合工作液稀释成各待测元素的浓度分别为 0.50, 1.00 μg/mL 系列标准曲线溶液, 加入内标元素, 并使内标元素的浓度都是 1.0 mg/L; 加入硝酸钠基体溶液, 使硝酸

收稿日期:2004-02-27

钠的浓度是 650 mg/L, 硝酸体积分数为 1%。

表 1 仪器主要工作参数的设置

Table 1 Operation parameter setting for ICP-MS apparatus

电感耦合等离子体 ICP		质谱仪 MS		测量方式 Measure mode
正向功率	1.2 kW	CEM 电位	-4.4 kV(DC)	分辨率(10%峰高): 0.8 amu
反向功率	<5 W	偏转电位	3 250 V(DC)	扫描方式: 跳峰
冷却气流量	1.2 L/min			测量方式: M
雾化气流量	0.85 L/min		B: 3.9 V(DC); P: -5.9 V(DC);	测量时间: 0.05 s
辅助气流量	1.44 L/min	离子透镜电位	E1: 16.9 V(DC);	重复次数: 3 次
样品提升量	0.75 L/min		E2: -130 V(DC)	循环时间: 1 s

1.3 实验方法

试样在 105~110 °C 烘 2 h, 再在干燥器中冷却到恒重。称取 0.100 0 g 试样于 30 mL 刚玉坩埚中, 加入 0.2 g Na₂O₂ 和 0.1 g NaOH 粉末, 先在低温电炉上加热烘焙, 再在 600 °C 马弗炉中熔融 15~20 min, 取出, 稍冷。将坩埚置于盛有 30 mL 水的 250 mL 烧杯中, 待熔块溶解后用水洗出坩埚, 加入 30 mL HNO₃ (1+1) 待颗粒状物质溶解完后, 在沸水浴上蒸发至体积约 40 mL, 过滤到 100 mL 容量瓶中, 用硝酸 (1+1) 洗涤沉渣, 每次 5 mL 直至刻度。从容量瓶中移取 5.0 mL 试液到 A 容量瓶中, 加入 1.00 mL 内标液, 用体积分数为 1% 硝酸稀释到刻度。同时配制空白溶液。A 容量瓶中溶液、空白溶液与标准溶液一起, 用 ICP-MS 仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 仪器工作参数的优化

ICP-MS 仪器的工作参数, 尤其是正向功率、雾化器气流速、离子透镜电位、CEM 电位等设置十分重要。这些参数对信号响应及对氧化物离子 (MO⁺), 氢氧化物离子 (MOH⁺) 和双电荷离子 (M₂⁺) 的产率有很大的影响。经正交法优化选定, 得到一组所有待测元素都有较大响应的参数, 具体数据见表 1。

2.2 谱线干扰与测定同位素的选择

用 ICP-MS 法进行分析时, 会造成潜在的离子干扰, 用体积分数为 1% 硝酸 + 650 mg/L 硝酸钠溶液在 m/z = 0~260 区间进行扫描, 发现形成许多离子峰, 如 m/z = 31 (¹⁴N¹⁶O¹H), 40 (⁴⁰Ar), 44 (²⁸Si¹⁶O), 55 (²³Na¹⁶O₂⁺), 56 (⁴⁰Ar¹⁶O), 63 (²³Na⁴⁰Ar), 80 (⁴⁰Ar₂) 等, 会影响 P, Ca, Mn, Fe,

Cu 等元素测定。在综合考虑同位素丰度灵敏度及准确度的基础上, 实验选用的同位素见表 2。

2.3 基体效应、接口效应及其校正

ICP-MS 分析过程中, 基体效应、接口效应始终存在。基体分离是克服基体效应最有效的方法, 可以有效降低测定过程中离子强度, 得到较低的测定下限。本文试验是在硝酸 (1+1) 介质中, 使钨以钨酸的形式沉淀而被分离, 减少了重质量数基体干扰, 生成的轻质量数元素钠基体, 采用内标元素校正的方法加以克服。配制各待测元素浓度都是 0.500 0 mg/L 标准溶液 4 份, 一组标准系列溶液中不加硝酸钠基体溶液, 另一组标准系列溶液中加入硝酸钠基体溶液并使其浓度为 650 mg/L, 测定结果列于表 2。从表 2 可以看出: 当待测液中基体硝酸钠浓度为 650 mg/L 时, 对测定元素产生抑制作用, 经用内标元素校正后, 可以得到克服。

2.4 内标元素的选择及加入方式

ICP-MS 分析中, 分析信号会随时间而发生漂移, 而且分析样品时基体效应使被测信号受到抑制或增强, 有时仪器运行发生瞬间波动。当在分析液中加入内标元素时, 被测元素与内标元素的信号同时发生变化, 但两者的比值基本保持不变。本文选用 ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl 三元素作内标, 其中 Sc 用来校正质量数小于 100 的元素, In 用来校正质量数为 100~130 的元素, Tl 用来校正质量数大于 130 的元素, 有些元素采用二个甚至三个内标元素进行校正。内标元素加入到样品溶液中, 内标元素与待测元素均匀地进入喷雾器内, 测定溶液的体积准确度要求不高, 可减少样品前处理时间。从表 2 可以看出, 加入内标元素后, 测定元素的精度有明显改善。

表 2 被测元素同位素的选择及内标对测定的校正

Table 2 Selection of isotopes of measured elements
and correction of internal elements for analytical values

测定元素 Element determined	同位素 Isotope	丰度 Abundance	未加内标的测定值		加入内标(⁴⁵ Sc, ¹¹⁵ In, ²⁰⁵ Tl)的测定值	
			Found without internal element		Found with internal element	
			基体(NaNO ₃)浓度(mg/L)		基体(NaNO ₃)浓度(mg/L)	
			0	650	0	650
Sn	¹¹⁸ Sn	24.03	0.497	0.465	0.501	0.498
P	³¹ P	100.0	0.508	0.478	0.498	0.497
Ca	⁴³ Ca	0.145	0.496	0.483	0.503	0.498
Nb	⁹³ Nb	100.0	0.510	0.467	0.501	0.499
Ta	¹⁸¹ Ta	99.99	0.506	0.473	0.500	0.498
Mo	⁹⁸ Mo	23.78	0.496	0.469	0.498	0.498
Cu	⁶⁵ Cu	30.91	0.497	0.486	0.500	0.498
Pb	²⁰⁸ Pb	52.3	0.504	0.478	0.502	0.500
Zn	⁶⁶ Zn	27.87	0.505	0.484	0.497	0.495
As	⁷⁵ As	100.0	0.496	0.458	0.498	0.494
Mn	⁵⁵ Mn	100.0	0.503	0.481	0.500	0.498
Bi	²⁰⁹ Bi	100.0	0.497	0.483	0.501	0.498
Fe	⁵⁷ Fe	2.19	0.495	0.453	0.496	0.496
Sb	¹²¹ Sb	57.25	0.504	0.476	0.503	0.498

* 各分析元素的标准浓度都是 0.500 0 mg/L。

2.5 钨对测定的影响

在 0.5 mg/L 的 ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl 溶液中, 它们的测定计数分别是 27×10^4 , 58×10^4 , 32×10^4 ; 而在浓度为 40 mg/L 的钨溶液中, 它们的测定计数分别降为 21×10^4 , 42×10^4 , 26×10^4 , 分别降低了 78%, 72%, 82%, 可见基体钨对元素的测定有较大的抑制作用, 加入内标可以进行有效的校正, 但是会提高检测限, 降低灵敏度。另外钨在仪器中的记忆效应严重, 清洗困难。

2.6 钨酸沉淀分离酸度的影响

2.6.1 对钨分离的影响

在硝酸介质中, 钨以钨酸的形式沉淀比较完全, 同时也是 ICP-MS 分析的适宜介质。结果表明, 当硝酸浓度为 7.0~7.5 mol/L 时, 滤液中钨的浓度小于 1.2 mg/L。

2.6.2 对分析元素的影响

在钨酸沉淀分离过程中, 如果酸度太低, 钼会以钼酸, 钽以钽酸, 铌以铌酸的形式部分沉淀, 与钨酸一同析出; 锡和锑则会发生水解而部分沉淀析出。实验中, 当钨在硝酸(1+1)介质沉淀时, Mo, Nb, Ta, Sn, Sb 不会产生沉淀而被分离, 加标回收率大于 91%, 见表 3。

2.7 待测元素的检测限

对分析样品的试剂空白连续测定 11 次, 检出限即为 11 次测定结果的标准偏差的 3 倍。表 3

给出了用 Na₂O₂-NaOH, HNO₃ 处理钨精矿样品时, Sn, P, Ca, Nb, Ta, Mo 等 14 种元素的检测限。

2.8 分析方法的验证

2.8.1 回收试验

称取同一样品 A, B 两份(重量相同), A 份用本文的方法直接进行测定; B 份在溶样之前加入 200 μg Sn, Ca, Cu, Pb, Zn, Mn, Bi, Fe 8 种待测元素, 加入 20 μg P, Nb, Ta, Mo, As, Sb 6 种元素, 后面的试验步骤与 A 份完全相同, 用 ICP-MS 进行测定。测定结果见表 4, 加标回收率是 90.5%~101.5%。在硝酸(1+1)介质中, 并经过微沸处理后, 钨以钨酸凝胶的形式沉淀完全, 被测元素不与钨酸发生共沉淀, 经过 7~9 次洗涤后与钨酸分离完全。

2.8.2 对比试验

采用同一样品, (1)按本文的方法进行测定; (2)按钨精矿国家标准方法(GB6150-1985)进行分析, 分析结果见表 4。从表 4 可以看出, 两种分析方法所得结果相吻合。

2.8.3 方法的精密度

采用 ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl 三元素内标后, 每一测定元素可用二个甚至三个内标元素进行校正, 不同的内标得到的结果差别小, 所以不仅改善了测定精度, 而且准确度也得到明显提高。7 次平均结果的 RSD 为 1.2%~7.8%, 见表 4。

表 3 对比试验、加标回收试验结果和元素的检测限

Table 3 Comparison of results, recoveries of standard addition and detection limit

测定元素 Element determined	国标法结果 (w/%) Found with GB6150 - 1985	本法结果 (w/%) Found with this method	空白值 (ng/mL) Blank	加入量 (μg) Added	回收量 (μg) Recovered	回收率 (%) Recovery	RSD (%) (n=7)	检测限 ($\mu\text{g/L}$) Detection limit
Sn	0.517	0.520	1.87	200.0	185.0	92.5	2.5	0.56
P	0.043	0.045	25.00	20.0	19.1	95.5	3.8	7.60
Ca	0.535	0.528	13.70	200.0	193.0	96.5	2.8	4.80
Nb	0.050	0.052	0.46	20.0	18.6	93.0	4.8	0.14
Ta	0.073	0.076	0.38	20.0	18.7	93.5	5.2	0.11
Mo	0.103	0.095	2.70	20.0	18.1	90.5	5.6	0.81
Cu	0.219	0.226	16.00	200.0	198.0	99.0	2.8	4.80
Pb	0.132	0.128	1.70	200.0	197.0	98.5	3.4	0.68
Zn	0.158	0.154	24.0	200.0	202.0	101.0	4.5	7.20
As	0.095	0.083	6.00	20.0	18.5	92.5	7.8	2.70
Mn	1.250	1.254	5.20	200.0	198.0	99.0	1.2	1.56
Bi	0.121	0.126	0.21	200.0	195.0	97.5	2.4	0.10
Fe	1.840	1.852	30.00	200.0	203.0	101.5	1.8	10.05
Sb	0.072	0.076	1.400	20.0	18.7	93.5	4.8	0.63

表 4 钨精矿样品的分析结果

Table 4 Analytical results of tungsten concentrate samples

w/%

测定元素 Element determined	本法测定值 Found by this method		相对标准偏差 (%) RSD		国标法测定值 Found by GB6150 - 1985	
	No.1	No.2	No.1	No.2	No.1	No.2
Sn	0.520	1.124	2.5	2.0	0.522	1.128
P	0.045	0.095	3.8	3.5	0.045	0.093
Ca	0.528	1.247	2.8	2.3	0.532	1.251
Nb	0.052	0.121	4.8	4.6	0.050	0.119
Ta	0.076	0.094	5.2	5.1	0.078	0.095
Mo	0.095	0.126	5.6	5.4	0.093	0.124
Cu	0.226	0.296	2.8	2.7	0.225	0.294
Pb	0.128	0.189	3.4	3.2	0.125	0.186
Zn	0.152	0.175	4.5	4.3	0.154	0.177
As	0.083	0.153	7.8	7.2	0.090	0.150
Mn	1.254	0.962	1.2	1.8	1.255	0.965
Bi	0.126	0.085	2.4	3.5	0.124	0.084
Fe	1.852	1.912	1.8	1.7	1.887	1.910
Sb	0.076	0.117	4.8	4.5	0.080	0.115

3 试样分析

用本文所采用的仪器和方法,对多家公司钨精矿样品进行全分析(按国标指定项目进行),现将其中 3 个样品分析结果列于表 3、表 4,相对标准偏差是 1.2%~7.8%,两种分析方法所得结果相吻合。

4 结论

用过氧化钠,氢氧化钠溶解钨精矿,用硝酸使钨生成钨酸沉淀,通过控制沉淀酸度,既可以使钨沉淀完全,同时也可避免其他待测元素发生水解现象而沉淀损失。经分取稀释后,分析液中的总溶解性固体大约是 650 mg/L 左右,通过基体匹配及正确地选择内标元素后,有效地克服了因基

体效应带来的测量偏差;正确选择测量同位素,最大程度地减少了测定过程中的谱线干扰。该方法具有简单、快速、准确的特点,能准确测定钨精矿及钨产品中的杂质成分含量。

参考文献:

- [1] GB6150.1~19-1985,钨精矿化学分析方法[S].
[2] 余国华,陈 觉.高纯钨中杂质元素的化学光谱法测

定[J].稀有金属材料与工程,1994,23(5):64.

- [3] 杨秀环,汪 丽,唐宝英,张展霞,等. ICP-AES直接测定钨产品中杂质元素[J].光谱学与光谱分析,1998,18(5):576.
[4] Yang X H, Wei J F, Liu H T, et al. Direct determination of trace elements in tungsten products using ICP-OES [J]. Spectrochimica Acta, Part B-Atomic Spectroscopy, 1998,53(10):1405.

Determination of impurity elements in tungsten concentrates by ICP-MS

HUANG Dong-gen^{1*}, LIAO Shi-jun¹, ZHANG Xin-quan², TONG Ying-dong²

(1. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Analysis and Testing Center of Jiangxi, Nanchang 330029, China)

Abstract: The contents of impurity elements of Sn, P, Ca, Nb, Ta, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Mn, Bi, Sb and Fe in tungsten concentrates were determined directly by ICP-MS. After the samples were completely liquated by Na₂O₂-NaOH, tungsten was precipitated in the form of H₂WO₄ and separated from the solution of nitric acid. Adding internal standard elements of ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl to the sample solution, the effects of matrix and interface, and the fluctuation of instrument have been overcome effectively by use of matrix match and internal standard calibration method. By choosing the optional operation parameters and appropriate isotopes of determining element, the influence of mass spectrum interference has been conquered effectively. The effect of acidity on the separation of tungsten and the elements determined has been tested. The recovery for standard addition was 90.5% - 101.5%, and the relative standard deviation was 1.2% - 7.8%. This method is simple, rapid and accurate, and it can be used in the determination of tungsten concentrates and tungsten products.

Key words: ICP-MS; tungsten concentrate; impurity; internal standard method