

文章编号: 0254-5357(2015)01-0048-07

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.01.006

电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锌矿中 15 个主次量元素

孟时贤¹, 邓飞跃^{1*}, 杨 远¹, 苏卫汉², 闵晓芳¹, 雍伏曾¹

- (1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083;
2. 湖南省有色地质勘察研究院测试中心, 湖南 长沙 410007)

摘要: 铅锌矿多元素同时测定中, 样品预处理过程受多种不同因素的影响, 单因素试验往往无法同时为多因素实验提供合理的优化方案。本文采用盐酸-硝酸溶矿, 考察了样品预处理过程中混合酸配比、混合酸体积、消解时间及消解温度对消解效果的影响, 利用正交试验设计及极差分析确定了最优消解条件: 盐酸-硝酸混合酸配比 3: 1, 混合酸体积 10 mL, 消解时间 120 min, 消解温度 90℃, 用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铅锌矿中 15 个主次量元素(铅、锌、铜、锰、银、镓、铟等多种具有工业价值的元素, 快速、准确地测定这些主次量元素的含量对于成矿预测、矿产普查勘探研究及矿产资源综合利用具有重要的指导意义^[1])的含量。在最优条件下, 用富铅锌矿石国家标准物质(GBW 07165)进行试验, 大多数元素的精密度(RSD, $n=12$)和准确度小于 5%, 方法检出限为 0.0019~0.048 $\mu\text{g/g}$ 。基于铅锌矿主要是以硫化物形式存在, 采用一系列硫化物国家标准物质验证方法的准确度及可行性, 检测结果基本都在标准值的误差范围内。应用该方法分析湖南某矿区中大批量铅锌矿样品, 标样质量统计合格率为 100%, 密码质量统计合格率大于 97%。

关键词: 铅锌矿; 主次量元素; 正交试验; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P575.4; O657.31 **文献标识码:** B

铅锌矿石大部分是以硫化物形式存在, 常常赋存着铅、锌、铜、锰、银、镓、铟等多种具有工业价值的元素, 快速、准确地测定这些主次量元素的含量对于成矿预测、矿产普查勘探研究及矿产资源综合利用具有重要的指导意义^[1]。根据现行国家标准《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》(GB/T 14353—2010), 铅锌矿石中上述多种元素的检测均需独立地采用不同的溶样方法预处理, 且还需针对不同的元素含量水平, 分别采取原子吸收光谱法或经典化学分析方法进行测定, 步骤繁琐, 不易掌握, 耗时长, 在多目标地球化学样品测定的实际应用中已有明显的局限性。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)具有良好的分析性能, 被广泛应用于地质矿产样品的分析, 现已建立了多种硫化物矿石的 ICP-AES 分析方法, 如方铅矿^[2]、铅锌矿^[3-5]、砷矿石^[6]、硫化矿等^[7-8]。但这些方法在某种程度上均存在试剂用量多、环境影响大、分析手续较为繁琐、测定元素少、工作效率较低等方面的缺点。在样品预处理过程中虽

然进行了消解条件的优化, 但采用的主要是单因素试验法。当遇到样品预处理需优化的实验条件较多时, 单因素试验法往往无法合理地优化待考察的因素。

正交试验设计特别适于影响因素较多的实验, 通过合理地安排实验, 能够确定各因素的影响规律, 在较少的试验次数内得到较多的信息, 在寻找最佳分析条件时是一种有用的工具, 具有简单、可靠、准确等优点^[9]。本文利用正交试验设计试验方案, 以极差分析优化样品预处理过程中的消解条件, 包括混合酸配比、混合酸体积、消解时间及消解温度, 运用 ICP-AES 同时测定铅锌矿中 15 个主次量元素, 拟为一般铅锌矿石提供一种消耗试剂量少、环境友好、准确快捷的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作参数为: ICP 射

收稿日期: 2014-04-03; 修回日期: 2014-06-13; 接受日期: 2014-06-27

作者简介: 孟时贤, 硕士研究生, 主要从事原子光谱分析方法研究。E-mail: bsyfheg@163.com。

通讯作者: 邓飞跃, 副教授, 主要从事无机分析方法研究。E-mail: dengfeiyue@aliyun.com。

频功率 1300 W,等离子体气(氩气)流速 15 L/min,辅助气(氩气)流速 0.2 L/min,雾化气(氩气)流速 0.8 L/min,观测高度 15 mm,读数延迟 30 s,重复测定次数 6 次,泵速 1.5 mL/min。

EDH20 石墨智能样品处理器(美国莱伯泰科公司)。电子天平(感量 0.0001 g,上海精科天平厂)。

1.2 标准溶液和主要试剂

15 种元素校准标准溶液:浓度为 1000 mg/L(上海市计量测试技术研究院),使用时逐级稀释,其工作浓度如表 1 所示。

盐酸、硝酸(优级纯,上海国药集团化学试剂有限公司);高纯水(电阻率 > 18.2 MΩ · cm,重庆摩尔水处理设备有限公司);实验所用器皿用 20% 硝酸浸泡至少 24 h,高纯水冲洗干净后,烘干,备用。

表 1 各元素标准工作溶液浓度

Table 1 Concentration of the elements in standard solutions

标准溶液 编号	待测元素	浓度(mg/L)					溶液介质
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	
混合标准 1	Cu,Pb,Zn,As,Bi, Cd,Co,Mn,Ni	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20% 王水
混合标准 2	Ge,Sb	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20% 王水
混合标准 3	Ga,In	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20% 王水
混合标准 4	Cu,Pb	5.0	10.0	50.0	100.0	300.0	20% 王水
单元素标准 5	Ag	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20% 王水
单元素标准 6	Mo	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20% 王水
单元素标准 7	Zn	5.0	10.0	50.0	100.0	300.0	20% 王水 + 0.05% 硫酸

1.3 样品分解

样品置于 70℃ 烘箱中干燥 2 h,经破碎,半碎、细碎、棒磨后过 0.097 mm 筛子(160 目),干燥保存备用。

准确称取 0.1000 g(精确至 0.0001 g)样品于 100 mL 聚四氟乙烯消化罐中,加入少量水润湿并摇匀,先加入 7.5 mL 盐酸,盖上盖子,于已升至 90℃ 的石墨智能样品处理器中消解 60 min,再加入 2.5 mL 硝酸,60 min 后取下冷却至室温,直接用高纯水转移至 50 mL 容量瓶中(必须不断摇动,以防止氯化银析出),定容至刻度,摇匀,放置澄清后待测。同时做双份试剂空白。

1.4 样品测定

待 ICP – AES 仪器在最佳条件下稳定 30 min 后,先以配制的标准溶液建立工作曲线,再对样品溶液进行测定。在测定过程中,每测完一个样品,需用 5% 硝酸雾化冲洗后再进行下一个样品的测定。当

遇到 Pb、Zn 含量高的样品时,延长冲洗时间;每隔 10 个样品测定一个中间点标准溶液,以期对仪器稳定性和检测结果进行监控。

2 结果与讨论

2.1 混合酸的选择

马生凤等^[10]采用四酸溶样测定硫化物矿石中 22 个元素,其结果基本符合标准值,但样品消解过程复杂,试剂消耗量大且耗时。袁秀茹等^[11]采用盐酸 – 硝酸体系溶样,ICP – AES 测定铅锌矿中的铜、镍、铅、锌、钴,对国家一级标准物质进行测定,方法精密度(RSD, $n = 12$)均小于 6.9%。温宏利等^[12]亦采用盐酸 – 硝酸体系溶样,分析了 12 种硫化物矿石国家一级标准物质,除了单矿及其精矿中铅、锌不能准确测定外,硫化物矿石中其他元素(如 Cu、Pb、Zn、As、Ag、Cd、Hg 和 Mo)均能满足地质分析的需要,相对标准偏差 < 5%。袁秀茹等^[11]和温宏利等^[12]的研究在取得良好精密度和准确度的同时,缩短了分析时间,减少了试剂用量,可作为参考。本实验采取盐酸 – 硝酸混合酸的消解体系。

2.2 最佳消解条件的选择

已有研究证明,对于硫化物矿物的分析,混合酸配比、混合酸体积、消解时间及消解温度对消解的效果可能有影响,本文利用正交试验设计处理国家一级标准物质 GBW 07165(富铅锌矿石),选取这 4 种条件作为待考察的因素,同时每个因素选取 3 个水平进行比较,其“四因素三水平”正交试验方案及结果列于表 2、表 3、表 4。表 2 为各影响因素及其水平;表 3 为试验方案及各次试验的检测结果;表 4 为以 Ag 为例的极差分析结果。

表 2 正交试验设计条件

Table 2 The experiment conditions for orthogonal test design

样品预处理 影响因素	4 个因素 代号	水平 1	水平 2	水平 3
消解温度(℃)	A	70	90	120
盐酸 – 硝酸混合酸配比	B	1 : 3	1 : 1	3 : 1
盐酸 – 硝酸混合酸体积(mL)	C	7.5	5	10
消解时间(min)	D	30	60	120

正交试验结果的分析方法有两种,一种是直观分析,另一种是方差分析。由于本实验使用饱和试验,无法做 F 检验,故采用直观分析法。根据表 4 的极差值可知,混合酸配比(B)因素影响最大,其次是消解时间(D),最后是混合酸体积(C),而消解温

度(A)虽是较次要的因素,但也在很大程度上决定着消解的效果。采用综合平衡法选取优水平时,考虑各因素优水平的平均值应在标准值范围之内,因此选取最佳的消解条件为 A₂B₃C₂D₃,即盐酸 – 硝酸混合酸配比为 3 : 1,混合酸体积 10 mL,消解时间 120 min,消解温度 90℃。在最佳消解条件下,对 3 份国家一级标准物质 GBW 07165(富铅锌矿石)进行验证试验,测定结果列于表 5。验证试验的测定结果在标准值的范围之内,且大多数元素的相对标准偏差(RSD)小于 5%,说明本实验确定的最优消解条件行之有效。

表 3 正交试验设计及元素分析结果

Table 3 The experiment program and analytical results of the elements									
四因素 代号	试验编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
因素 A	1	1	1	2	2	2	3	3	3
因素 B	1	2	3	1	2	3	1	2	3
因素 C	1	2	3	2	3	1	3	1	2
因素 D	1	2	3	3	1	2	2	3	1

待测元素	元素含量测定值								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pb(%)	5.13	5.51	5.28	5.30	5.23	5.37	5.21	5.24	5.34
Zn(%)	13.2	13.6	13.7	13.3	13.3	13.9	13.5	13.2	12.5
Cu(%)	0.097	0.099	0.094	0.096	0.099	0.097	0.099	0.097	0.096
Mn(%)	0.064	0.068	0.066	0.063	0.066	0.066	0.066	0.065	0.065
As(%)	0.14	0.16	0.15	0.15	0.14	0.15	0.14	0.14	0.15
Ag(μg/g)	129	123	152	151	148	154	124	155	159
Bi(μg/g)	52.48	53.61	53.00	55.14	55.89	56.88	51.93	57.12	49.40
Cd(μg/g)	410	443	426	414	416	431	415	409	421
Co(μg/g)	3.80	5.47	5.18	4.83	6.01	5.63	5.26	4.96	5.36
Ni(μg/g)	18.07	16.13	18.49	11.38	17.43	17.23	18.03	17.33	18.04
Ga(μg/g)	55	61	62	63	61	64	64	66	67
In(μg/g)	31.5	33.7	30.6	34.2	33.5	33.2	32.8	34.8	33.0
Mo(μg/g)	-7.9	-6.8	-7.1	-7.2	-5.0	-4.9	-4.9	-4.5	-4.9
Ge(μg/g)	21	26	22	28	21	23	21	23	23
Sb(μg/g)	275	301	296	309	274	270	247	274	279

表 4 以 Ag 元素为例的正交试验分析结果

Table 4 The analytical results of Ag as example for orthogonal test				
项目	Ag 的测定值(μg/g)			
	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
K ₁	404	404	438	436
K ₂	453	426	433	401
K ₃	438	465	424	458
k ₁	135	135	146	145
k ₂	151	142	144	134
k ₃	146	155	141	153
极差	16	20	5	19

表 5 验证实验测定结果

Table 5 The analytical results of elements in GBW 07165 for validation test			
元素	测定平均值 (%)	标准值 (%)	RSD (%)
Pb	5.212	5.13 ± 0.08	0.83
Zn	13.81	13.9 ± 0.2	0.57
Cu	0.097	0.096 ± 0.007	0.74
Mn	0.067	0.066 ± 0.010	0.44
As	0.15	0.15 ± 0.02	0.73

元素	测定平均值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	RSD (%)
Ag	151	148 ± 6	0.78
Bi	56.84	(5)	6.00
Cd	416	400 ± 15	0.73
Co	5.34	—	3.01
Ni	19.51	—	4.48
Ga	60	62 ± 8	0.81
In	27.7	(7.5)	2.74
Mo	-8.9	(1.9)	4.63
Ge	24	25 ± 2	3.30
Sb	257	260 ± 33	0.43

2.3 分析谱线的选择

元素的分析线是根据元素谱线特征、元素间的干扰情况及该仪器对元素的检测灵敏度来确定的。通过扫描光谱图,少量元素有背景位移现象,可通过离峰扣背景法进行校正;一些元素的谱线受铁、锌、硅元素谱线干扰,选择干扰小且背景干净的谱线作为分析谱线。因此,各元素分析所选的谱线见表 6。

表 6 方法的元素波长、检出限及线性范围

Table 6 Wavelength, detection limit and linear ranges of method for elements			
元素	分析波长 (nm)	方法检出限 (μg/g)	测量线性范围 (mg/L)
Pb	220.353	0.043	0.22 ~ 300
Zn	206.200	0.0097	0.049 ~ 300
Cu	324.752	0.0065	0.033 ~ 300
Mn	257.610	0.0072	0.036 ~ 10
As	193.696	0.014	0.07 ~ 10
Ag	338.289	0.0092	0.046 ~ 10
Bi	223.061	0.0098	0.049 ~ 10
Cd	228.802	0.0019	0.0095 ~ 10
Co	228.616	0.0076	0.038 ~ 10
Ni	231.604	0.0027	0.013 ~ 10
Ga	294.364	0.0021	0.011 ~ 10
In	230.606	0.0034	0.017 ~ 10
Mo	204.597	0.0023	0.012 ~ 10
Ge	265.118	0.048	0.24 ~ 10
Sb	206.836	0.0086	0.043 ~ 10

注:测量线性范围下限按检出限值的 5 倍计算,上限由校准曲线最高点确定值,但实际比该值可能更宽。

2.4 方法检出限

在仪器最佳工作条件下,对试剂空白溶液进行 12 次测定,依据 IUPAC 的规定和有关建议^[13-15],以空白试验的 3 倍标准偏差所对应的含量作为检出限,结果列于表 6。各元素检出限均低于《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)对区域地球化学调查样品化学成分分析方法的要求。

2.5 方法精密度

在同一实验室用本实验方法对标准物质 GBW 07165(富铅锌矿石)独立进行 12 次测定,考察方法的精密度,结果见表 7。统计数据结果显示,大部分元素的相对标准偏差(RSD)和准确度(相对误差)都小于 10%。

表 7 方法精密度

Table 7 Precision tests of the method

元素	测定平均值 (%)	标准值 (%)	RSD (%)	相对误差 (%)
Pb	5.26	5.13 ± 0.08	1.3	2.5
Zn	13.6	13.9 ± 0.2	1.2	-2.3
Cu	0.105	0.096 ± 0.007	1.1	9.3
Mn	0.065	0.066 ± 0.010	1.2	-1.5
As	0.16	0.15 ± 0.02	1.3	7.3

元素	测定平均值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	RSD (%)	相对误差 (%)
Ag	148.3	148 ± 6	0.8	0.2
Bi	63	(5)	8.3	-
Cd	399	400 ± 15	1.4	-0.2
Co	6.3	-	7.2	-
Ni	21.7	-	3.1	-
Ga	64	62 ± 8	1.4	3.2
In	32	(7.5)	6.3	-
Mo	-8.7	(1.9)	4.7	-
Ge	26	25 ± 2	3.0	4.0
Sb	256	260 ± 33	1.3	-1.3

2.6 方法准确度

本实验的分析样品是铅锌矿,而铅锌矿主要以硫化物形式存在,故选取一系列以铅、锌为主要元素且含量不同的硫化物国家标准物质,以验证实验方法的准确度及可行性。

选用国家一级标准物质 GBW 07162(多金属贫矿石)、GBW 07163(多金属矿石)、GBW 07164(富铜银矿石)、GBW 07234(铜矿石)、GBW 07235(铅矿石)、GBW 07236(铅矿石)、GBW 07237(锌矿石)和 GBW 07286(铜铅锌矿石)进行分析测试(标准物质均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研

究所)。从表 8 分析结果可得知,在优化的实验条件下,铅、锌、铜等 15 个元素可以溶解在盐酸-硝酸消解体系中,大部分元素的测定值都在标准值的误差范围之内,说明该方法应用于分析一般硫化物矿石中这些元素,是可行的。

3 实际样品分析

应用本实验方法对湖南某矿区中大批量铅锌矿样品进行测定,随机选取 4 份,平行 6 次,用 ICP-AES 测定。同时用化学法做对比试验,对于铅、锌含量高的样品,采用经典的 EDTA 络合滴定法,平行两次,分析结果见表 9 和表 10。从表 9 测定值来看,对于主量元素的测定,样品经适当稀释后,本研究的 ICP-AES 方法的测定值与经典方法的测定值基本吻合。表 10 也说明样品 1、样品 2、样品 3 都具有一定的地质矿产开发价值。

表 9 ICP-AES 方法和化学法分析结果对比

Table 9 Comparison of analytical results by ICP-AES and chemical method

元素	样品 1		样品 2		样品 3	
	本方法 (n=6)	经典方法 (n=2)	本方法 (n=6)	经典方法 (n=2)	本方法 (n=6)	经典方法 (n=2)
Pb(%)	24.72	24.70	5.28	5.64	17.72	17.72
Zn(%)	13.87	14.10	15.56	15.98	28.08	28.22

表 10 实际样品测定结果

Table 10 Analytical results of elements in actual samples

元素	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4	
	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)
Pb	24.72	1.1	5.28	0.8	17.72	0.3	0.02	2.1
Zn	13.87	0.7	15.56	0.5	28.08	0.5	0.02	1.1
Cu	0.19	1.1	0.04	0.8	0.41	0.4	0.01	1.4
Mn	0.31	1.3	0.11	0.4	0.28	0.3	0.04	0.9
As	0.16	1.4	0.21	0.2	0.78	0.4	0.01	3.4

元素	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4	
	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)
Ag	2374	0.4	268	1.1	306	0.7	0.12	3.8
Bi	148	4.1	471	0.4	77	5.1	7.13	2.9
Cd	227	1.6	1828	0.8	3543	0.5	3.11	2.0
Co	43.45	1.5	3.95	0.3	13.95	0.6	35.41	0.5
Ni	27.77	1.9	12.15	7.2	19.58	2.2	167	0.4
Ga	65.91	2.9	19.76	6.9	40.52	4.9	33.65	3.4
In	77.79	1.5	82.83	1.8	103	2.7	3.29	4.6
Mo	27.23	2.1	3.18	3.9	8.39	5.4	71.13	1.5
Ge	0.87	1.4	4.08	3.8	12.19	1.9	3.63	5.7
Sb	3253	0.3	124	2.4	100	0.8	10.01	2.6

表 8 国家一级标准物质验证结果

Table 8 Analytical results of elements in national standard reference materials

GBW 07162			GBW 07163		GBW 07164		GBW 07234	
元素	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)
Pb	0.42	0.43 ± 0.02	2.24	2.17 ± 0.07	0.059	0.056 ± 0.005	13.6 × 10 ⁻⁴	(13.0 ± 2.1) × 10 ⁻⁴
Zn	0.86	0.83 ± 0.04	4.12	4.26 ± 0.15	0.148	0.143 ± 0.006	0.013	0.013 ± 0.001
Cu	0.262	0.246 ± 0.008	1.08	1.05 ± 0.03	2.85	2.80 ± 0.09	0.21	0.19 ± 0.01
Mn	0.095	0.091 ± 0.007	0.36	0.38 ± 0.04	0.239	0.241 ± 0.011	0.10	0.12 ± 0.01
As	0.044	0.043 ± 0.005	0.28	0.28 ± 0.03	0.022	0.026 ± 0.003	1.3 × 10 ⁻⁴	(1.5 ± 0.3) × 10 ⁻⁴
元素	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)
Ag	18.6	18.3 ± 1.3	239	220 ± 10	1097	1010 ± 20	0.76	0.70 ± 0.14
Bi	2.6	2.8 ± 0.5	81	75 ± 8	94	86 ± 16	0.42	0.43 ± 0.03
Cd	33	32 ± 2	176	172 ± 8	7.2	7.4 ± 0.8	-1.40	0.14 ± 0.03
Co	13.94	-	25.14	-	51.90	-	16.8	16.9 ± 0.9
Ni	23.66	-	41.23	-	50.77	-	5.1	5.6 ± 0.6
Ga	23.9	23.4 ± 2.6	27	26 ± 3	17	15 ± 2	23.8	22.6 ± 1.5
In	3.6	(1.5)	19	10 ± 2	3.4	3.3 ± 0.5	8.09	0.25 ± 0.05
Mo	26	28 ± 3	21	24 ± 5	142	137 ± 17	2.6	2.4 ± 0.3
Ge	2.6	2.9 ± 0.5	7.9	6.5 ± 1.8	6.2	3.3 ± 0.7	-7.78	0.93 ± 0.19
Sb	106	94 ± 5	619	(610)	101	95 ± 6	0.34	0.23 ± 0.04

GBW 07235			GBW 07236		GBW 07237		GBW 07286	
元素	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)
Pb	4.11	4.17 ± 0.05	0.61	0.61 ± 0.02	0.28	0.25 ± 0.01	1.24	1.27 ± 0.04
Zn	0.063	0.062 ± 0.002	0.101	0.092 ± 0.003	2.83	2.75 ± 0.04	2.52	2.51 ± 0.03
Cu	0.21	0.20 ± 0.01	0.035	0.035 ± 0.001	0.77	0.71 ± 0.01	0.22	0.22 ± 0.01
Mn	1.06	1.40 ± 0.03	1.17	1.53 ± 0.04	0.021	0.026 ± 0.002	2.94	-
元素	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)
As	82.5	85.1 ± 4.8	45.2	43.2 ± 3.1	11.5	12.4 ± 0.9	0.13 × 10 ⁴	(0.13 ± 0.01) × 10 ⁴
Ag	14.0	14.7 ± 0.1	5.5	5.6 ± 0.8	13.1	13.5 ± 0.8	43.0	42.4 ± 1.6
Bi	14.3	15.6 ± 1.1	14.9	12.5 ± 1.3	61.0	56.4 ± 3.5	8.56	0.91 ± 0.03
Cd	3.4	3.2 ± 0.2	2.6	2.6 ± 0.3	31.8	29.3 ± 1.0	0.015	0.015 ± 0.001
Co	11.6	14.7 ± 0.8	12.6	15.7 ± 1.0	9.4	8.7 ± 0.3	7.1	6.3 ± 0.3
Ni	28.2	27.7 ± 1.4	32.9	34.5 ± 1.6	5.4	5.5 ± 0.7	8.6	9.2 ± 0.9
Ga	17.2	16.7 ± 0.7	11.6	11.7 ± 0.7	8.2	8.0 ± 0.7	15.6	14.6 ± 0.7
In	1.43	0.12 ± 0.02	3.38	0.09 ± 0.04	-0.28	0.23 ± 0.03	2.44	-
Mo	-3.2	1.6 ± 0.2	1.7	1.3 ± 0.2	2.5	2.8 ± 0.3	0.025	0.023 ± 0.002
Ge	0.92	0.90 ± 0.12	1.02	0.93 ± 0.13	1.5	1.4 ± 0.2	-2.83	-
Sb	34.1	39.3 ± 1.0	11.0	12.0 ± 0.8	1.8	1.1 ± 0.3	28.5	38.0 ± 1.5

4 结语

采用正交试验设计及极差分析法,确定了应用 ICP – AES 同时测定铅锌矿中 Pb、Zn、Cu、Mn、As、Ag 等 15 个主次量元素含量的样品消解最佳实验条件。在最优实验条件下,通过标准物质验证,检测结果都在标准值的误差范围内,精密度和准确度都小于 10%,且大部分元素的精密度和准确度小于 5%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。应用该方法分析湖南某矿区中大批量铅锌矿样品,

标样质量统计合格率为 100%,密码质量统计合格率大于 97%,说明该方法可用于一般铅锌矿石的实际分析工作中,且操作简单快捷,试剂消耗量少,成本低,符合现代绿色环保的趋势。

本实验在采用正交试验设计优化消解条件时,假定各影响因素之间没有交互作用,但在实际分析中这些因素之间可能会存在一阶交互效应,从而影响消解条件的优化,在后续工作中值得进一步探索。

5 参考文献

- [1] 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,2011:54-87.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition: Volume III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011:54-87.
- [2] 王松君,常平,王璞珺,等. ICP-AES法测定方铅矿中多元素的方法研究[J]. 分析试验室,2007,26(3):39-42.
Wang S J, Chang P, Wang P J, et al. Study on Determination of Multi-elements in Galena by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(3): 39-42.
- [3] 王小强,候晓磊,杨惠玲. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铅锌矿中银铜铅锌[J]. 岩矿测试,2011,30(5):576-579.
Wang X Q, Hou X L, Yang H L. Simultaneous Quantification of Silver, Copper, Lead and Zinc in Lead-Zinc Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 576-579.
- [4] 韦新红,陈永欣,黎香荣,等. 微波消解-等离子体原子发射光谱法测定3种铅锌矿物中的10种组分[J]. 广西科学院学报,2012,28(3):194-196.
Wei X H, Chen Y X, Li X R, et al. Determination of 10 Components in Lead Ore, Lead Concentrates and Lead-Zinc Ore Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Microwave-assisted Digestion [J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2012, 28(3): 194-196.
- [5] 范丽新. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅锌混合精矿中的Cu, Cd, Fe, As, Ag, Al 6种元素[J]. 中国无机分析化学,2013,3(3):30-32.
Fan L X. Simultaneous Determination of Six Elements (Cu, Cd, Fe, As, Ag and Al) in Lead-Zinc Bulk Concentrate by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 30-32.
- [6] 马新荣,马生凤,王蕾,等. 王水溶矿-等离子体光谱法测定砷矿石和锑矿石中砷锑硫铜铅锌[J]. 岩矿测试,2011,30(2):190-194.
Ma X R, Ma S F, Wang L, et al. Determination of As, Sb, S, Cu, Pb, Zn in Arsenic Ore and Stibium Ore by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Aqua Regia Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(2): 190-194.
- [7] Harahsheh M A, Kingman S, Somerfield C, et al. Microwave-assisted Total Digestion of Sulphide Ores for Multi-element Analysis [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 638: 101-105.
- [8] 罗磊,付胜波,肖洁,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含重晶石的银铅矿中的铅[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 203-207.
- [9] 赵选民编著. 试验设计方法[M]. 北京:科学出版社, 2006:64-118.
Zhao X M. Experimental Design Methods [M]. Beijing: Science Press, 2006: 64-118.
- [10] 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(5): 566-571.
Ma S F, Wen H L, Ma X R, et al. Determination of 22 Elements in Iron, Copper, Zinc and Lead Sulphide Ores by ICP-AES with Four Acids Digestion [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, 30(5): 566-571.
- [11] 袁秀茹,谈建安,王建波,等. ICP-AES法测定铜镍矿、铅锌矿中铜、镍、铅、锌、钴[J]. 分析测试技术与仪器,2009,15(1):47-50.
Yuan X R, Tan J A, Wang J B, et al. Determination of Copper, Nickel, Lead, Zinc and Cobalt in Copper-Nickel Ore and Lead-Zinc Ore by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2009, 15(1): 47-50.
- [12] 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.
Wen H L, Ma S F, Ma X R, et al. Simultaneous Dtermination of 8 Elemental Components of Fe, Cu, Zn and Pb in Sulfide Ores by ICP-AES with Aqua Regia Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 566-571.
- [13] 王晓凤,刘鸿皋,王树松. 光谱分析中空白与检出限的讨论[J]. 光谱实验室,1998,2(2):77-79.
Wang X F, Liu H G, Wang S S. Discussion on Blank and the Detection Limit in Spectrum Analysis [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1998, 2(2): 77-79.
- [14] 冉敬,杜谷,杨乐山,等. 关于检出限的定义及分类的探讨[J]. 岩矿测试,2008,27(2):155-157.
Ran J, Du G, Yang L S, et al. Discussion on the Definition and Classification of Detection Limit [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(2): 155-157.
- [15] 高若梅,刘鸿皋. 检出限概念问题讨论——IUPAC及其检出限定义的综合探讨和实验论证[J]. 分析化学,1993,21(10):1232-1236.
Gao R M, Liu H G. Discussion of Concept of Detection Limit—The Definition, the Estimation and the Use of IUPAC and etc. Approaches [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1993, 21(10): 1232-1236.

Simultaneous Determination of 15 Elements in Lead-Zinc Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

MENG Shi-xian¹, DENG Fei-yue^{1*}, YANG Yuan¹, SU Wei-han², MIN Xiao-fang¹, YONG Fu-zeng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Analysis Center, Hunan Non-ferrous Geological Exploration Institute, Changsha 410007, China)

Abstract: The process of sample preparation is affected by many different factors in multi-element determination for lead-zinc ore. However, single-factor experiment design cannot provide a reasonable solution for the simultaneous optimization of multiple-factor experiments. In this study, minerals were dissolved by hydrochloric acid-nitric acid. The effect of digestion conditions was studied. Ratio and volume of the mixed acids as well as time and temperature of the digestion were optimized by orthogonal test and range analysis. The conditions of digestion were optimized as: ratio and volume of the mixed acids at 3 : 1 and 10 mL, respectively, time and temperature of the digestion of 120 min and 90℃, respectively. The contents of 15 major and trace elements (Pb, Zn, Cu, Mn, As, Ag, Bi, Cd, Co, Ni, Ga, In, Mo, Ge and Sb) were determined simultaneously by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). Under optimal conditions, the method was verified by certified national reference material GBW 07165. The results show that the precision (RSD, $n=12$) and accuracy are less than 5% for most elements, and the detection limit is 0.0019 – 0.048 $\mu\text{g/g}$. In addition, as the lead-zinc ore usually exists in the form of sulfide, the accuracy and feasibility of the method can be verified by a series of national standard sulfide materials. The results were consistent with the certified values within uncertainties. After using the proposed method to analyze large quantities of lead-zinc ore samples collected from Hunan, the qualification rates for standard samples and blind samples are 100% and 97%, respectively. This method optimizes the experimental conditions, and solves the complex problem of sample pretreatment. The method has many advantages, including low consumption of reagents, green environment and simultaneous determination of multi-elements, which indicates that it is an accurate and practical method to simultaneously determine the content of lead and zinc.

Key words: lead-zinc ore; major and trace elements; orthogonal test; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry