

文章编号: 0254-5357(2013)03-0431-05

敞开酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石和钼矿石中微量元素

黄光明, 蔡玉曼, 王冰, 乔爱香, 高孝礼, 江冶
(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 钨矿石和钼矿石具有丰富的共生或伴生元素,检测共生或伴生元素的含量有利于矿产资源的综合利用。在国家标准方法中钨矿石和钼矿石的共生或伴生元素含量是按元素分别检测,效率很低。本文在敞开体系中用盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸消解样品,以7%盐酸溶解盐类,电感耦合等离子体发射光谱同时测定钨矿石和钼矿石中铋、钴、铜、锂、镍、磷、铅、镉、钒、锌等10种微量元素。选定了各元素的分析谱线和光谱级次,采用离峰背景校正法消除背景干扰,干扰元素校正系数法消除元素间的谱线重叠干扰。方法检出限为1.43~18.8 μg/g,加标回收率为90%~110%。经钨矿石和钼矿石标准物质分析验证,测定结果与标准值基本吻合,方法精密度(RSD, $n=10$)小于8%。该方法克服了碱熔引入大量碱金属元素以及可能引入杂质的缺陷,又不用处理钨酸和钼酸沉淀,能快速测定钨矿石和钼矿石中微量共生或伴生元素。

关键词: 钨矿石; 钼矿石; 共生或伴生元素; 电感耦合等离子体发射光谱法; 干扰元素校正系数

中图分类号: P618.67; P618.65; O657.31 **文献标识码:** B

钨在地壳中的平均含量为1.3 μg/g,钨的主要矿物是黑钨矿和白钨矿。钼在地壳中的元素丰度约为3 μg/g,其中辉钼矿是最具有现实工业价值的钼矿物。钨矿石、钼矿石的共生和伴生元素较多,可以进行综合评价和利用^[1]。

测定钨矿石中W、钼矿石中Mo的消解方法有酸溶和碱熔两种类型,分解能力强的碱熔更为常用^[1]。酸消解测定钨矿石中的W加入磷酸,利用了磷酸的沸点高、分解能力强的特点^[2-3],但不能测定其中的P。目前利用国家标准方法分析钨矿石和钼矿石,其中共生或伴生元素的测定多采用不同的方法对单元素进行测定,如火焰原子吸收光谱法测定Cu^[4]、Co^[5]和Ni^[6],要根据含量决定称样量,在含量未知的情况下,往往要重新称样;极谱法测定Co^[5]和Ni^[6],流程长,操作繁琐;原子吸收光谱法测定Pb^[7]、Zn^[8]、Bi^[9],测定下限较高,不利于矿物和矿床研究。有文献报道了应用火焰原子吸收光谱法测定钨矿石中的Bi^[10]、Fe^[11],结果较好。而应用碱熔融钨矿石^[12]和钼矿石^[13]电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定多种组分,都将引入大量碱

金属或碱土金属离子,除了标准工作曲线要基体匹配外,还有可能引入杂质;四酸消解加酒石酸或柠檬酸络合微溶的H₂MoO₄和H₂WO₄,ICP-AES测定钨矿石或钼矿石中W、Mo、Cu、Pb等元素^[14-15],标准工作曲线也需要基体匹配。

本文用盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸消解样品,盐酸溶解盐类后直接用ICP-AES测定钨矿石和钼矿石中的Bi、Co、Cu、Li、Ni、P、Pb、Sr、V、Zn等10种元素,不引入其他试剂,减小了盐效应,降低了物理干扰,标准工作曲线不需基体匹配,选择适当的分析谱线,采用离峰背景校正法扣除背景干扰,通过仪器软件自带的元素谱线干扰功能表找到相应的干扰元素,求得干扰系数,扣除元素间的谱线重叠干扰,得到较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司),电荷注入检测器(CID),高盐雾化器,iTEVA操作软件。仪器工件

收稿日期: 2012-07-22; 接受日期: 2012-11-22
基金项目: 中国地质大调查项目(1212010816002)
作者简介: 黄光明,高级工程师,从事地质实验测试工作。E-mail: jsnjhgm@126.com。

条件见表 1。
高纯氩气(纯度 >99.99%)。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the instrument

工作参数	条件	工作参数	条件
频率	27.12 MHz	冲洗泵速	100 r/min
功率	1150 W	分析泵速	50 r/min
雾化气流量	0.7 L/min	长波段积分时间	5 s
辅助气流量	0.5 L/min	短波段积分时间	15 s
样品冲洗时间	10 s	垂直观测高度	12 mm
水洗时间	20 s	载气压力	0.22 MPa

1.2 主要试剂

盐酸、硝酸、氢氟酸为超级纯,高氯酸为优级纯。
超纯水(电阻率≥18 MΩ·cm)。

1.3 标准工作溶液

用基准物质、高纯金属或光谱纯金属氧化物制备各元素浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液,用标准储备液稀释成系列标准溶液,具体浓度见表 2,介质为 7% 的盐酸。

分别配制铁、钼、钛单元素标准工作溶液用于计算干扰系数,三个系列的浓度分别为 1、10、100、500、1000 mg/L,1、10、100 mg/L 和 0.5995、5.995、59.95 mg/L。

表 2 标准工作溶液浓度

Table 2 Concentration of calibration solutions

元素	$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Bi	0.05	0.5	5	25	50
Co	0.05	0.5	5	25	50
Cu	0.1	1	10	50	100
Li	0.05	0.5	5	25	50
Ni	0.05	0.5	5	—	—
P	0.05	0.5	5	25	50
Pb	0.05	0.5	5	25	50
Sr	0.02	0.2	2	10	20
V	0.05	0.5	5	25	50
Zn	0.05	0.5	5	25	50

1.4 样品消解

将 0.1000 g 样品置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 20 mL 盐酸,加盖于 220 ~ 240℃ 的有孔电热板上加热 30 min,取下冷却,用去离子水吹洗盖子内侧和烧杯内壁,再加 5 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸、1 mL 高氯酸,加盖置于电热板上加热并时常摇动至试料分解完全,用去离子水吹洗盖子内侧和烧杯内壁

并去盖,继续加热至高氯酸烟冒尽,取下稍冷,加入 3.5 mL 50% 盐酸并吹洗烧杯内壁,温热溶解盐类,取下,冷却至室温,移入 25 mL 塑料容量瓶(或比色管)中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 谱线选择和背景扣除模式

钨矿石、钼矿石中微量元素的含量通常很低,一般选择最灵敏线,例如选择最灵敏线的有 Bi 223.061 nm,Co 228.616 nm,Cu 324.754 nm,Li 670.784 nm,Pb 220.353 nm,Sr 407.771 nm。

某些微量元素的最灵敏线存在明显干扰,只能选择次灵敏或较灵敏并可以扣除干扰的谱线作为分析线。Ni 选择较灵敏线 231.604 nm,其最灵敏线 221.647 nm 的右背景有一个明显的 Mo 峰(Mo 221.661 nm)。V 选择较灵敏线 290.882 nm,其最灵敏线 309.311nm 左背景有一明显的 Al 峰(Al 309.271 nm)。P 选择次灵敏线 178.284 nm,其最灵敏线 177.495 nm 受 Cu 177.482 nm 的干扰。Zn 的最灵敏线 213.856 nm 与 Re 213.856 nm 完全重合,钼矿石中 Re 是重要的伴生元素,会使 Zn 的结果偏高,所以 Zn 选择次灵敏线 202.548 nm。各元素的测定波长和背景扣除模式见表 3。对含量高的元素只要考虑选择没有干扰或干扰微小的谱线作为分析线,例如 Fe 元素选择波长 271.441 nm 的谱线为分析线,Mo 采用 202.030 nm 分析线,能有效地避免谱线干扰。

表 3 各元素测定波长和背景扣除模式

Table 3 The determination wavelength and deducting background mode of elements

元素	波长 λ/nm	级次	左背景		右背景	
			位置	主要干扰/nm	位置	主要干扰/nm
Bi	223.061	451	2	—	×	Ti 223.094
Co	228.616	447	2 + 3	—	×	Mo 228.642
Cu	324.754	104	×	Fe 324.718	12	—
Fe	271.441	124	自动	—	自动	—
Li	670.784	50	自动	—	自动	—
Mo	202.030	467	自动	—	自动	—
Ni	231.604	445	2	—	×	Mo 231.645
P	178.284	489	自动	—	×	Na 178.304
Pb	220.353	453	1	—	×	W 220.379
Sr	407.771	83	自动	—	自动	—
Ti	323.452	104	自动	—	自动	—
V	290.882	116	自动	—	×	Mo 290.912
Zn	202.548	466	1	—	×	Co 202.575

注:iCAP 6300 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪的子阵列图中有 13 个格子,自左到右编为 1 ~ 13 个位置。有编码的位置为选定的格子。

2.2 待测元素的干扰系数

钨矿石、钼矿石的组分比较复杂,被测元素之间的谱线干扰仍然存在,需要计算干扰系数。方法如下:配制一定浓度的干扰元素溶液,测定此溶液,并根据待测元素和干扰元素的量,通过公式 $y = kx$ (式中: y —被干扰元素的浓度; x —干扰元素的浓度),求得干扰系数 k ,见表 4。被测元素所选择的分析线中钨的谱线干扰可以忽略。将干扰系数输入仪器软件中,自动求出待测元素的浓度。

表 4 干扰系数

Table 4 Interference coefficient of the elements							
被干扰元素	波长 λ/nm	级次	干扰元素	干扰元素 波长 λ/nm	干扰元素 的浓度 $\rho_B/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	被干扰元素 的浓度 $\rho_B/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	干扰 系数 k
Co	228.616	447	Ti	228.618	59.95	0.09	0.0015
Cu	324.754	104	Mo	324.762	100	0.026	0.00026
			Fe	324.739	100	0.002	0.00002
Fe	271.441	124	Co	271.442	10	0.68	0.068
Ni	231.604	445	Mo	231.645	100	0.09	0.0009
Ti	323.452	104	Ni	323.465	50	0.014	0.00028
Zn	202.548	466	Cu	202.548	50	0.35	0.007

2.3 方法检出限

同时处理 12 份流程空白,按分析手续处理后测定,以测定值标准偏差的 10 倍乘以方法的稀释因子计算方法检出限,由表 5 数据可见,方法检出限为 1.43 ~ 18.8 $\mu\text{g/g}$ 。

表 5 方法检出限

Table 5 Detection limits of the method			
元素	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	元素	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Bi	18.8	P	8.3
Co	1.43	Pb	17.9
Cu	5.88	Sr	2.23
Li	1.49	V	7.32
Ni	2.70	Zn	8.27

2.4 方法准确度和精密度

选取国家一级标准物质 GBW 07239、GBW 07241、GBW 07284、GBW 07285,按照样品消解的方法制备成溶液各 10 份,在上述给定的条件下测定并计算平均值。对有给定标准值的元素分别计算相对标准偏差(RSD)、相对误差(RE),没有给定标准值的元素计算 RSD,结果见表 6。可以看出,测定值的 $\text{RSD}(n = 10)$ 均小于 8%,说明方法精密度较好。GBW 07239 中的 Li、GBW 07241 中的 Pb、GBW 07284 中的 Ni、GBW 07285 中的 Bi 因为含量相对较

低,相对误差大于 10%。为使测定结果更加可靠,可以将 Li 和 Ni 的测定下限设定为检出限的 10 倍,其余元素的测定下限设定为检出限的 6 倍。若要求更低的测定下限,可应用其他仪器做进一步探讨。

表 6 方法准确度和精密度

Table 6 Accuracy and precision tests of the method					
标准物质 编号	元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		RE/%	RSD/%
		标准值	测量值		
GBW 07241 (钨矿石)	Bi	680	662	-2.65	1.1
	Cu	960	1047	9.07	0.9
	Li	300	296	-1.34	2.8
	P	-	52.8	-	2.5
	Pb	81.2	94.5	16.38	3.1
	Sr	-	18.8	-	3.2
GBW 07284 (钨铋矿石)	Zn	103	93	-9.71	3.8
	Bi	2600	2514	-3.31	6.4
	Co	13.2	12.8	-3.04	4.9
	Cu	1300	1399	7.62	5.8
	Li	180	196	8.89	5.7
	Ni	24.1	21	-12.87	7.9
	P	-	1996	-	4.8
	Pb	810	853	5.31	4.7
	Sr	-	39.84	-	5.2
	V	-	90	-	5.6
GBW 07239 (钼矿石)	Zn	320	304	-5.00	5.0
	Co	13.5	12.6	-6.67	2.9
	Cu	48.6	49.5	1.86	2.7
	Li	13	16.4	26.16	2.7
	P	-	1690	-	1.7
	Sr	-	24.4	-	1.8
	V	-	63.7	-	2.8
GBW 07285 (钼矿石)	Zn	120	114	-5	2.8
	Bi	66.8	58.4	-12.58	3.8
	Co	9.8	9.5	-3.07	6.6
	Cu	310	334	7.75	1.8
	Li	29	32.3	11.38	3.2
	P	-	650	-	1.7
	Pb	2000	1946	-2.7	2.1
	Sr	-	391	-	1.5
	V	-	61.6	-	2.5
	Zn	240	224	-6.67	2.2

2.5 加标回收试验

选取国家一级标准物质 GBW 07239、GBW 07241、GBW 07284、GBW 07285,按照样品消解的方法制备成相应的溶液各 4 份,其中一份用于测定本底值,另三份分别梯度加入相应的单元素标准溶液,测定各元素的回收率,结果见表 7。各元素的加标回收率均在 90% ~ 110% 之间。钨矿石、钼矿石在酸性体系中消解所生成的钨酸和钼酸并不能溶解完全,含量较高的试样会有钨酸或钼酸沉淀,但钨酸和

表 7 加标回收试验

Table 7 Recovery tests of the method

标准物质 编号	元素	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$				$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$			$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		
		本底值	加入量	测定值	回收率/%	加入量	测定值	回收率/%	加入量	测定值	回收率/%
GBW 07239	Bi	0.01	0.10	0.10	93.6	0.20	0.21	103	0.40	0.44	108
	Co	0.05	0.05	0.10	94.4	0.10	0.15	100	0.20	0.26	102
	Cu	0.20	0.20	0.40	100	0.30	0.51	106	0.40	0.63	110
	Li	0.06	0.05	0.11	105	0.09	0.16	104	0.19	0.26	106
	Ni	0.07	0.10	0.16	92.1	0.20	0.25	92.8	0.40	0.44	93.7
	P	6.77	10.0	17.0	102	15.0	22.1	102	20.0	27.4	103
	Pb	0.16	0.10	0.27	106	0.20	0.35	96.0	0.40	0.54	94.4
	Sr	0.09	0.10	0.20	108	0.20	0.31	107	0.40	0.53	109
	V	0.25	0.20	0.45	100	0.30	0.56	103	0.40	0.69	109
GBW 07241	Zn	0.48	1.00	1.40	91.7	1.50	1.89	93.4	2.00	2.35	93.0
	Bi	2.61	1.00	3.71	109	1.50	4.24	108	2.00	4.70	104
	Co	0.01	0.02	0.03	103	0.03	0.05	108	0.04	0.06	107
	Cu	4.16	2.00	6.22	103	3.00	7.42	109	4.00	8.48	108
	Li	1.19	0.93	2.14	102	1.39	2.66	105	1.86	3.20	108
	Ni	0.01	0.01	0.02	108	0.02	0.03	110	0.04	0.05	106
	P	0.21	0.22	0.44	104	0.44	0.69	109	0.87	1.16	109
	Pb	0.37	0.20	0.58	102	0.30	0.68	103	0.40	0.76	97.8
	Sr	0.07	0.10	0.18	105	0.20	0.28	106	0.40	0.51	109
GBW 07284	V	0.02	0.02	0.04	108	0.03	0.05	106	0.04	0.06	109
	Zn	0.39	0.20	0.61	108	0.30	0.70	104	0.40	0.78	97.9
	Bi	10.6	10.0	21.0	104	20.0	32.1	107	30.0	42.3	106
	Co	0.05	0.05	0.11	106	0.10	0.16	105	0.20	0.27	107
	Cu	5.77	10.0	16.4	106	15.0	22.1	109	20.0	27.2	107
	Li	0.79	0.93	1.80	108	1.39	2.30	108	1.86	2.79	107
	Ni	0.09	0.20	0.29	100	0.30	0.39	101	0.40	0.49	101
	P	8.18	10.0	18.6	104	15.0	24.1	106	20.0	29.25	105
	Pb	3.49	4.00	7.68	105	8.00	11.9	105	12.0	16.18	106
GBW 07285	Sr	0.15	0.10	0.25	97.3	0.20	0.37	109	0.40	0.59	109
	V	0.37	0.20	0.56	95.1	0.30	0.66	95.9	0.40	0.77	97.6
	Zn	1.28	2.00	3.27	99.4	3.00	4.29	100	4.00	5.26	99.4
	Bi	0.24	0.20	0.43	97.4	0.30	0.56	108	0.40	0.67	108
	Co	0.04	0.05	0.09	104	0.10	0.15	109	0.20	0.25	107
	Cu	1.35	1.00	2.42	107	2.00	3.53	109	4.00	5.69	109
	Li	0.13	0.09	0.23	109	0.14	0.28	107	0.19	0.32	107
	Ni	0.10	0.10	0.20	97.4	0.20	0.30	98.1	0.40	0.51	101
	P	2.63	5.00	7.78	103	10.0	13.6	110	20.0	24.4	109
GBW 07285	Pb	7.85	10.0	18.1	102	15.0	23.4	104	20.0	28.6	104
	Sr	1.52	2.00	3.34	90.7	3.00	4.68	105	4.00	5.72	105
	V	0.25	0.20	0.45	104	0.30	0.55	103	0.40	0.67	106
	Zn	0.92	2.00	2.92	100	3.00	3.93	100	4.00	4.91	99.7

钼酸的沉淀对被测元素的影响可以忽略。例如，GBW 07284 的 W 和 GBW 07285 的 Mo 的含量均较高,三个阶梯 10 个组分的加标回收率大于 100% 的数值均超过半数,说明钨酸和钼酸的沉淀对被测元素不产生吸附、共沉淀等影响。

3 结语

在敞开体系中用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸消解钨矿石和钼矿石,以盐酸溶解盐类后直接用等离

子体发射光谱同时测定 10 种微量的共生或伴生元素,标准工作曲线不用基体匹配,通过扣除相应的背景和谱线干扰,得到较为满意的结果,克服了碱熔引入大量碱金属元素以及可能引入杂质的缺陷,又不用处理钨酸和钼酸沉淀,能快速测定较低含量的微量元素,引入的影响因素少,方法简便实用,便于综合评价和利用。本法还可以进一步拓展被测元素的种类,或经过进一步稀释应用电感耦合等离子体质谱仪测定更低含量的痕量元素。

4 参考文献

[1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 317-319,338-340.

[2] 孟红,云作敏,金丽. 电感耦合等离子体发射光谱测定钨矿石中三氧化钨[J]. 湖南有色金属,2004,20(6): 38-40.

[3] 刁憬平,秦宗兴,高银香. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钨矿中的钨[J]. 化学工程与装备,2011(7): 180-181.

[4] GB/T 14352.3—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法第3部分:铜量测定[S].

[5] GB/T 14352.7—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法第7部分:钴量测定[S].

[6] GB/T 14352.8—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法第8部分:镍量测定[S].

[7] GB/T 14352.4—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法第4部分:铅量测定[S].

[8] GB/T 14352.5—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法第5部分:锌量测定[S].

[9] GB/T 14352.11—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法第11部分:铋量测定[S].

[10] 王燕平,陈青. 火焰原子吸收分光光度法测定钨矿石中铋[J]. 分析试验室,2000,19(2): 87-88.

[11] 吴志敏. 火焰原子吸收分光光度法测定钨矿石中铁[J]. 甘肃冶金,2009,31(1): 68-69.

[12] 张静. ICP-AES测定白钨矿中的十五种元素[J]. 岩矿测试,1991,10(1): 41-43.

[13] 张世涛,徐艳秋,王宁. ICP-AES同时测定钼矿石中的多种元素[J]. 光谱实验室,2006,23(5): 1042-1045.

[14] 吕振生,赵庆令,李清彩,葛童. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中8种成分[J]. 冶金分析,2010,30(9): 47-50.

[15] 赵庆令,李清彩,高玉花. 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钼铋[J]. 岩矿测试,2009,28(5): 488-490.

Simultaneous Determination of Trace Elements in Tungsten Ore and Molybdenum Ore with Open Acid Digestion by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

HUANG Guang-ming, CAI Yu-man, WANG Bin, QIAO Ai-xiang, GAO Xiao-li, JIANG Ye
(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: Tungsten and molybdenum ores have abundant paragenesis or associated elements. Detection of these elements is beneficial to the comprehensive utilization of mineral resources. At present, the contents of these elements are detected respectively by the national standard method of tungsten ore and molybdenum ore, which has a low efficiency. A method for the determination of trace elements in tungsten ore and molybdenum ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) is proposed. Tungsten ore and molybdenum ore samples were dissolved by HCl-HNO₃-HF-HClO₄ at normal pressure and extracted by hydrochloric acid (7% of HCl). The 10 trace elements of Bi, Co, Cu, Li, Ni, P, Pb, Sr, V and Zn were simultaneously measured by ICP-AES. Analytical wavelength and spectral level of elements were selected. The background interferences were eliminated with an off-peak background correction method, and the spectral overlapping interferences between elements were eliminated using an interference elements correction coefficients method. The detection limits were 1.43-18.8 μg/g and the recovery rates were 90%-110%. This method has been applied to the determination of tungsten ore and molybdenum ore national certified reference materials, and the results were in good agreement with the certified values with RSD (n=10) less than 8%. The method avoided the influence of adding a large amount of alkali metal elements and probably foreign matter with alkali fusion, without precipitation processing of tungstic acid and molybdic acid. It can be used to rapidly determine paragenesis or associated elements in tungsten ore and molybdenum ore.

Key words: tungsten ore; molybdenum ore; symbiosis or associated elements; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; interference element correction coefficient