

等离子光谱法分析黄铁矿的研究

曾慧芳 何红蓼 王伟莹 袁玄晖

(中国地质科学院岩矿测试技术研究所)

本项工作试图利用等离子光谱分析的特点, 制定一个用样量少, 分析速度快, 分析成本低和测定元素多的黄铁矿单矿物分析方法^[1,2]。由于黄铁矿单矿物中铁的干扰严重, 几项易挥发元素的检出限较差, 所以还需保持必要的取样量。

实验部分

1. 工作条件

光量计: Jarrell—Ash Mark III 1160
Plasma ATOMCOMP
雾化器: 高盐雾化器, 附蠕动泵。

溶液提升率: 2.8ml/min。

积分时间: 第一流程 9 秒 取 2 次平均值。

第二流程 6 秒 取 2 次平均值。

其他各项略去。

2. 标准溶液:

(1) 单个元素的标准贮备液用光谱纯、高纯金属或氧化物及优级纯试剂配制。

Fe—10mg/ml, 其他元素为 1mg/ml。

(2) 标准组合溶液: 按分析流程配制不同系列。每个系列有一个低点标准, 其中包括所有被测元素及样品溶液中存在的干扰元素, 它们的含量配制为 0 或实际测定限。高点标准内的元素项目同低点标准内的元素项目, 但须按互不干扰的原则分成几组, 但不能超过六组。除 Fe 为自然黄铁矿 (In、Tl 测定系列的 Fe 量为 250ppm) 外,

其他元素含量为 5 μ g/ml, 测定高量 Fe 系列的每个标准溶液内加入内标元素 Sc 5 μ g/ml。各系列标准组合液内应加入各自的匹配基物, 如 HNO₃、H₂SO₄ 或 Na⁺ 等。

(3) 交换树脂

树脂柱: 南开 1 号强酸性阳离子交换树脂, 60—100 目。以 5N HNO₃ 25ml 淋洗一次, 然后用水洗至中性, 备用。下次使用前以 0.2N HNO₃ 25ml 平衡一次。

树脂床: 0.8 × 14cm

5% 磺基水杨酸溶液: 5g 磺基水杨酸溶于 80ml 水中, 用 2M NaOH 溶液调节 pH 至 1.90, 用水稀释至 100ml。

3. 硫的影响及其消除。黄铁矿中硫的含量为 50% 左右, 样品经酸溶或碱熔, 硫被氧化成硫酸根。硫酸根的存在对某些元素的测定有一定影响, 应予以消除。可在标准溶液中匹配相应成分的硫酸而得到解决。

4. 铁的有关问题。黄铁矿中铁的含量高达 45% 左右。当没有适当谱线测定高含量时, 可在预测最高含量以下的小范围内, 密

集配制 10 个左右铁的标准溶液。按有关程序求出校正值, 以此测定高含量铁, 铁的高点标准直接采用已知的黄铁矿。为了减少求值的波动, 选用 Sc 作内标以提高测定精度^[3]。大量铁的存在对测定痕量稀有、分散元素、特别是 Ga 有极不利的影响, 故务必除去。

5. 分析元素波长、样品测定限及精度 (表 1、2)

6. 样品分析: 称取 100mg 样品, 加 3:1 HNO₃ 5ml 于水浴上分解, 蒸干后加 HNO₃ 0.3ml, 加少量水, 置于水浴上加热至溶液清澈, 过滤, 残渣 (A) 保留。滤液体积约为 30ml, 酸度约为 0.2N。将滤液移至树脂柱, 承接流出液并用 0.2N HNO₃ 100ml 洗提柱上的 Ge、Tl、Se、Te、Mo、As 及部分 P、Bi、Sb。用 25ml 水洗一次, 流出液和洗提液定为 (B)。继用 0.5N HCl 100ml 洗提 In, 部分 P、Bi、Cd 和 Sb, 用 25ml 水洗一次, 洗提液定为 (C)。(C) 液用 HNO₃ 赶 HCl 5 次,

(B)、(C) 合并测定上述元素。树脂柱上所留其他元素, 用 6N HNO₃ 100ml 全部洗脱, 再用 25ml 水洗一次, 洗提液为 (D)。树脂最后用水洗至中性备用。最后残渣 (A) 经逆王水溶解, 所得溶液与除去过多 HNO₃ 的 (D) 液合并, 使体积精确保持为 50ml (E)。准确取 25ml (E) 液, 在水浴上蒸至近干, 加 1ml HNO₃ 和少量水加热溶解盐类, 移至 10ml 比色管中, 加入 25 μ g Sc, 用水稀释至 5ml 待测。若所得 Ga 低于 5ppm, 则将另外 25ml (E) 液的酸度调至 0.2N, 再流经阳离子树脂柱, 用 pH 1.90 的 5% 磺基水杨酸 100ml 洗提 Fe, 用水 75ml 和 0.2N HNO₃ 50ml 洗去柱上残留的磺基水杨酸及钠离子, 洗提液弃去。最后用 6N HNO₃ 100ml 洗提 Ga, 25ml 水洗一次。树脂再生平衡后使用。

若要求测定 Al、Ti、V、Sn、Ba 等元素含量, 可采用碱熔法。残渣 (A) 在瓷坩埚中灰化, 移入 10ml 石墨坩埚中, 用 NaOH 加

表 1. Fe、Co、Ni 等元素的波长、测定限(ppm)及精度

Table 1. Wave length, detection limits and precision of determination of elements

元 素	波 长 (nm)	酸 溶 法		碱 熔 法		背 景 扣 除
		测 定 限	RSD%	测 定 限	RSD%	
Fe	259.940	2	1.6	1	2.3	扣两边 扣左边
Ca	317.933	8	2.5	8	3.9	
Mg	279.079	8	1.8	8	1.8	
Cu	324.754	1	1.9	1	5.5	
Al	308.215	—	—	10	4.1	
Ti	334.941	—	—	3	10.9	
Zn	213.856	2	7.3	1	4.1	
Pb	220.353	10	3.1	10	3.5	
Co	228.616	1	7.3	1	3.8	
Ni	231.604	3	7.4	3	4.2	
Ag	338.289	1	2	1	6.4	扣两边 扣右边
Sb	206.833	5	4.1	5	4.2	
Bi	223.061	5	7	5	4.2	
Mn	257.610	5	1.4	5	2	
As	193.696	5	0.9	5	1.4	
V	292.402	—	—	3	8.5	
P	214.914	50	4	50	6.5	
Cr	267.716	1	1.6	2	5.6	
Mo	202.030	5	—	5	11.4	
Ga	294.364	5	—	5	—	
Cd	228.802	1	11	1	18.9	
Sn	189.980	—	—	10	5.7	
Ba	493.409	—	—	1	—	
Sc(内标)	361.384					

注：表 3 所列检出限是根据含 10% HNO₃，0.1% H₂SO₄ 和 Fe 4000 ppm 溶液在各分析元素通道上 10 次测得值的标准偏差值求出。碱溶法再加入 NaOH 5 mg/ml。样品测定限系检出限乘以稀释因数。

表 2. 分离后所测定元素的波长测定限及精度

Table 2. Wave length, detection limits and precision of determination after separation

元 素	波 长 (nm)	样品测定限(ppm)	RSD%
In	230.606	3	13
Ge	209.426	2	13
Tl	190.864	5	10.6
Se	196.026	1	4.4
Te	238.578	5	3.7
Cd	228.802	0.5	13
Bi	223.061	1	7
As	193.696	1	
P	214.914	5	
Mo	202.030	0.5	5
Ga	294.364	1—2	7.5

注：所列检出限系由 10% HNO₃，3% H₂SO₄ 溶液十次测得值的标准偏差值求得。样品测定限所用稀释因数为 25。

表 3. 黄铁矿样品分析结果(ppm)
Table 3. Analytical results of pyrite

元 素	ICP—光谱 酸溶 + 分离	ICP—光谱 碱熔 + 分离	化 学 方 法	火花源质谱	直流电弧光谱法
Fe	41.99%	42.22%	42.80%		
Ca	14388	14788	15208		
Mg	6626	6619	7712		
Cu	5647	5317	6300		
Al	—	1358	—		
Ti	—	308	—		
Zn	335	347	480		410
Pb	203	221	220		202
Co	22.4	20.5	—		
Ni	15.3	16	—		
Ag	54	60	67	59.3	49
Sb	142	144	—		180
Cd	2.5	2.5	20	4.2	1.1
Bi	90	91	—	116	82
Mn	1349	1430	1471		
As	1342	1342	1700		1325
V	—	13	—		
P	512	512			
Cr	121	132			
Mo	9.8	10.4		27	13.3
In	4.12	4.12	5.5	3.9	3.2
Sn		27.7		25	24
Ge	<2	<2		2.3	<1
Se	32.1	32.1	31	30.5	
Te	48.2	48.2	70	48.5	
Ga	<3	<3		4.0	4
Tl	<5	<5		0.68	<1

Na₂O₂熔融, 样品与熔剂比为1:2, 炉温 650℃, 熔融20分钟, 冷却后放置烧杯中, 加少量水在电热板上加热煮沸 赶尽 H₂O₂, 稍冷加HNO₃中和后再补加 1 ml HNO₃, 此液与 (D) 液合并, 按前述手续进行测定。

分析结果

1. 方法精度: 重复取样11份, 按上述方法测定, 所得各元素的变动系数: 10ppm以下一般为0.85—1.15%, 10ppm以上一般为0.95—1.03%。

2. 方法的准确度: 因为没有黄铁矿单矿物的标准样品, 只能与化学法、直流电弧

光谱法及火花质谱法部份元素的测定结果作对比, 见表 3。

讨论

1. 关于组合标准低点的选定: 标准化时低点的准确性对痕量元素的测定有着重要意义。ICP法的两点标准化采用酸空白的溶液作低点时, 对检出限差的元素, 不能反映出真实的低点强度值, 影响痕量元素测定的准确度。本法根据元素测定限的浓度确定标准化低点, 可使两点标准化更准确。

2. 关于铁标准高点的选定: 以人工合成标准作铁的标准时, 发现样品结果偏低。可能是人工标准用三氧化二铁配制, 而黄铁

矿中的价态比较复杂。为此,本法采用有已知结果的天然黄铁矿中的铁作标准高点,这样就取得了相互一致的分析结果。

3. 关于镓的分离: Fe对Ga有干扰,而 Fe^{+3} 与Ga的分离又极为困难,用磺基水杨酸淋洗有较好的效果。镓在盐酸、硝酸溶液中被阳离子交换树脂吸附。因 Cl^- 影响Ge的测定,故采用硝酸作洗提剂。

参考文献

- [1] 殷宁万等,《岩石矿物及测试》,4卷,2期,65页,1984。
- [2] Church S. E., *Geostandards Newsletter*, Vol. 5, No. 2, 133—160, 1981。
- [3] Schmidt G. J., Slavin W., *Anal. Chem.*, 54, p2491, 1982。

A Study on The Analysis of Pyrite Minerals by ICP-OES

Zeng Huei-fang Yuan Xuan-hui

This study deals with the use of plasma direct reader for simultaneous multi-element analysis of pyrite minerals. 100mg of sample was dissolved in nitric acid and filtered. 11 trace elements iron (mostly are volatile) in the filtrate, which were suffered from iron interference were determined after passing through cation exchange column. Filtered residue was attacked by either method depending on demands. (1) $\text{HNO}_3 + \text{HCl}(3+1)$ was used for pure pyrite and (2) alkali fusion was used when total contents of aluminum, titanium and tin were required. The resulting solution was combined with the eluted solution of some other 17 elements retained on the column and then analyzed in a separate procedure.