

文章编号: 0254 - 5357(2010)04 - 0377 - 06

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定铜矿石中银铜铅锌

徐进力, 邢 夏, 张 勤, 白金峰

(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要: 采用硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸消化处理样品, 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定了铜矿石中的银、铜、铅和锌。较系统地研究了仪器的最佳化工作参数, 采用基体匹配和校正因子相结合的办法校正样品的基体干扰和光谱干扰。方法检出限为: 银 $3.15 \mu\text{g/g}$, 铜 $4.00 \mu\text{g/g}$, 铅 $12.0 \mu\text{g/g}$, 锌 $6.00 \mu\text{g/g}$ (稀释因子 500), 精密度 ($\text{RSD}, n=12$) 在 $0.38\% \sim 4.55\%$ 。方法经国家一级多金属矿石标准物质验证, 测定值与标准值吻合, 结果准确可靠。

关键词: 铜矿石; 银; 铜; 铅; 锌; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O657.31; P578.11

文献标识码: B

Direct Determination of Silver, Copper, Lead and Zinc in Copper Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

XU Jin-li, XING Xia, ZHANG Qin, BAI Jin-feng

(Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: Copper ore samples were digested with $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$ mixed acid and silver, copper, lead and zinc in sample solutions were then directly determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The determination parameters were systematically studied and optimized. Matrix matching and correction factor methods were used for the correction of matrix effect and spectral interference. The detection limits of the method (dilution factor = 500) were $3.15 \mu\text{g/g}$ for Ag, $4.00 \mu\text{g/g}$ for Cu, $12.0 \mu\text{g/g}$ for Pb and $6.00 \mu\text{g/g}$ for Zn. The reliability of the method has been tested by determination of these elements in polymetallic ore National Standard Reference samples and the results are in agreement with the certified values with precisions of $0.38\% \sim 4.55\% \text{ RSD} (n=12)$.

Key words: copper ore; silver; copper; lead; zinc; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

铜矿石是重要的矿石品种之一, 其中含有大量有价值的多金属矿。准确了解这些主要元素的含量, 具有十分重要的意义。在矿石样品的分析中, 国家标准方法主要是采用原子吸收光谱法^[1-3]测定各元素的含量。原子吸收光谱法具有一定的缺陷, 线性范围较窄, 不能进行多元素同时测定等。利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 直接测定, 具有线性范围宽、灵敏度高、多元素同时测定等优点^[4]。在样品的分析测试中, ICP-AES 法

已得到广泛的应用^[5-12]; 但是利用 ICP-AES 法同时测定铜矿石中的银、铜、铅和锌, 文献报道较少。本文选择操作方便的 ICP-AES 同时测定铜矿石中的银、铜、铅和锌, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体全谱直读光谱仪 (美国 Thermo 公司)。仪器工作参数为: 功

收稿日期: 2010-01-12; 修订日期: 2010-04-06

作者简介: 徐进力 (1982-), 男, 河南信阳人, 助理工程师, 从事地球化学样品分析工作。E-mail: 13833667427@139.com。

率 1050 W;辅助气流速 0.4 L/min;雾化器压力 165 Pa;长波曝光时间 5 s;短波曝光时间 8 s。

待测元素波长:Ag 328.0 nm, Cu 324.7 nm, Pb 220.3 nm, Zn 206.2 nm。

1.2 标准和主要试剂

标准储备溶液(1 mg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

HCl (12 mol/L)、HNO₃ (16 mol/L)、HClO₄、HF 均为优级纯。

去离子水(电阻率 18 MΩ·cm)。

1.3 样品分解步骤

准确称取 0.2000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加少量水润湿;先加入 5.0 mL 的 HCl,将样品放置于 200℃ 的电热板上加热蒸干,然后关闭电源冷却,依次加入 5.0 mL HNO₃、10.0 mL HF、2.0 mL HClO₄,继续加热至 HClO₄ 白烟冒尽,放置冷却片刻后加入新配制的王水 35 mL,在电热板上加热至样品全部溶解,然后用约 10 mL 去离子水冲洗杯壁,低温加热几分钟;取下烧杯,冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的优化

本实验用于优化仪器工作参数的溶液如下。

A: $\varphi = 30\%$ (体积分数,下同)的王水空白溶液;

B: 银铜铅锌混合标准溶液 (Ag 1 μg/mL, Cu 1 μg/mL, Pb 2 μg/mL, Zn 2 μg/mL);

C: 国家一级矿石标准物质 GBW 07164、GBW 07170 (按照样品分解步骤制备成溶液), 稀释因子为 100、250、500、1000。

2.1.1 功率的选择

按照实验方法,固定仪器其他工作参数,只改变功率的大小,记录混合标准溶液(B)中各元素相应的信号强度。从图 1 可以看出,随着功率的增大,Ag 和 Cu 的信号强度变化不大;当功率小于 1000 W 时,Pb 和 Zn 的信号强度随功率的增大而增大,当功率大于 1000 W (最大功率为 1500 W) 时,其强度基本稳定。本方法选定功率为 1050 W。

2.1.2 雾化器压力的选择

按照实验方法,固定仪器其他工作参数,只改变雾化器压力的大小,记录混合标准溶液(B)中各元素相应的净强度。从图 2 可以看出,雾化器压力的变化对 4 个元素的强度影响比较大。当雾化器

压力增大时,各个元素的强度都先增加后降低;但是各个元素的最大强度对应的雾化器压力却不相同。当雾化器压力在 145 ~ 186 Pa 时,Ag、Pb 和 Zn 强度均达到最大,此时 Cu 的强度却随着雾化器压力的增加继续增大;当雾化器压力在 207 ~ 248 Pa 时,Cu 的强度达到最大,而 Ag、Pb 和 Zn 的强度却迅速下降。由于 Cu 的灵敏度较高,综合以上因素,本方法选择雾化器压力为 165 Pa。

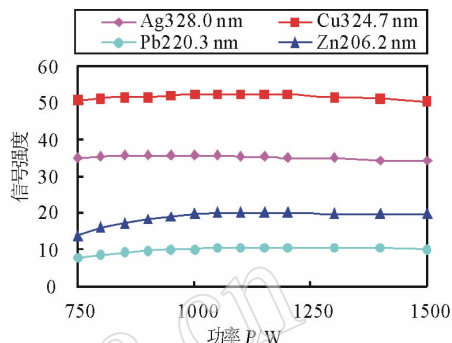


图 1 功率变化对混合标准溶液(B)中 Ag、Cu、Pb、Zn 的信号强度影响

Fig. 1 Effect of power on the signal intensity of Ag, Cu, Pb, Zn in mixed standard solution (B)

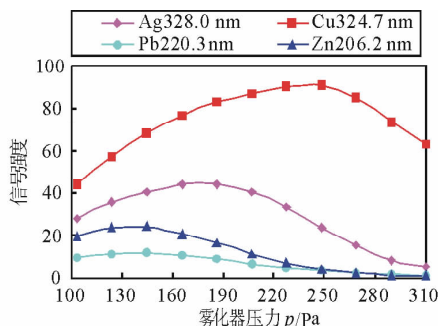


图 2 雾化器压力变化对混合标准溶液(B)中 Ag、Cu、Pb、Zn 的信号强度影响

Fig. 2 Effect of nebulizer pressure on the signal intensity of Ag, Cu, Pb, Zn in mixed standard solution (B)

2.1.3 辅助气流速的选择

按照实验方法,固定仪器其他工作参数,只改变辅助气流速,记录混合标准溶液(B)中各元素相应的净强度。从图 3 可以看出,辅助气流速的变化对各元素的强度影响相对较小,其中 Ag 和 Cu 的强度随着辅助气流速的增大基本不发生变化;而 Pb 和 Zn 的强度随着辅助气流速的增大有所减小的

趋势。当辅助气流速在 0.2 ~ 0.6 L/min 时,Pb 和 Zn 强度较大,且 Ag 和 Cu 的强度也能满足测定的要求,所以本方法选择辅助气流速为 0.4 L/min。

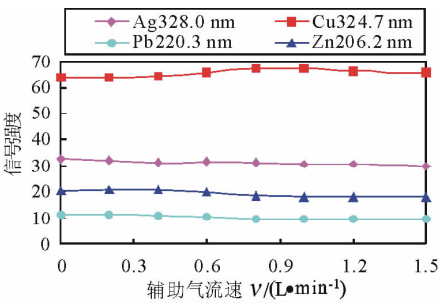


图 3 辅助气流速变化对混合标准溶液(B)中 Ag、Cu、Pb、Zn 的信号强度影响

Fig. 3 Effect of auxiliary gas flow rate on the signal intensity of Ag, Cu, Pb, Zn in mixed standard solution (B)

利用不同稀释因子的国家一级矿石标准物质 GBW 07164 和 GBW 07170 的样品溶液(C),进行功率、雾化器压力和辅助气流速的最佳化条件实验,得到的结果与混合标准溶液(B)结果保持一致。同时对空白溶液(A)进行测定,空白值也满足实验的要求。

2.1.4 曝光时间

在 ICP - AES 中,曝光时间是指 ICP - AES 光谱仪在快速曝光的过程中,在所有元素上所用的总曝光时间,它将决定每进行一次测定所用的总的分析时间。本方法选用混合标准溶液(B)以及国家一级矿石标准物质 GBW 07170 制备成的样品溶液进行测定,固定所有仪器参数,只改变曝光时间,每改变一次,连续测定 12 次,计算相应的相对标准偏差(RSD)。表 1 结果表明,曝光时间对元素的灵敏度基本没有影响,对精密度的影响较大;短波元素的曝光时间达到 5 s,长波元素的曝光时间达到 3 s 时,测定的精密度已经大大改善,且随着曝光时间的增加,测定的精密度进一步改善;但是随着曝光时间的增加,样品的分析时间也越来越长,这对测定样品的长期稳定性是不利的。因此,本方法选定短波曝光时间为 8 s,长波曝光时间为 5 s,即能满足测定精密度的要求。

2.2 干扰问题的研究

2.2.1 光谱干扰和基体干扰^[13]

在 ICP-AES 分析中,ICP 光源从本质说是由一个高温光源和一个高效雾化器系统所组成。从 ICP 问世至今的大量实践证明,这种光源所进行的

分析之所以具有较高精密度和准确度,和 ICP 光源中的干扰较小是分不开的。但是这并不是说它不存在干扰的问题,在样品分析过程中主要的干扰来源于光谱干扰和基体干扰。

表 1 曝光时间与精密度关系

Table 1 The relationship between exposure time and precision

样品溶液	测定元素	波长 λ/nm	RSD/%									
			1 s	2 s	3 s	4 s	5 s	6 s	8 s	10 s	15 s	20 s
混合标准溶液(B)	Ag	328.0	0.92	1.61	0.84	0.63	0.60	0.33	0.42	0.66	0.50	0.44
	Cu	324.7	0.83	1.14	1.09	0.90	0.60	0.26	0.31	0.20	0.24	0.53
	Pb	220.3	1.91	1.30	1.47	1.43	1.28	0.70	0.83	0.63	0.39	0.89
	Zn	206.2	1.39	1.58	1.54	1.29	0.73	0.94	0.75	0.73	0.21	0.68
GBW 07170	Ag	328.0	1.17	0.83	0.48	0.52	0.23	0.54	0.38	0.40	0.28	0.37
	Cu	324.7	0.90	1.08	1.07	0.97	1.00	0.96	0.82	1.18	0.78	1.14
	Pb	220.3	3.60	3.71	2.28	2.87	1.66	1.35	1.02	1.40	1.08	0.86
	Zn	206.2	0.90	0.96	0.90	1.18	0.62	0.36	0.55	0.52	0.42	0.48

光谱干扰主要表现在谱线或线翼重叠干扰和背景增强、背景位移干扰。按照实验方法,选择待测元素谱线附近的一些元素,例如稀土元素以及钨、钼、铋、钽、铀等,配制含单一元素的标准溶液,浓度均为 10 μg/mL,介质为 10% 的王水。经过测定,同时观察各个干扰元素的谱图,发现这些干扰元素对待测元素的光谱干扰非常小,而且这些元素在铜矿石的样品溶液中的含量往往较低,所以光谱干扰可以忽略不计。但是在样品溶液中基体元素对待测元素的干扰是比较严重的,主要表现在基体元素对分析信号的干扰和长时间测定时基体元素沉积在雾化器和炬管上,从而产生的堵塞使信号发生漂移,所以在分析矿石样品时都要求待测定的样品溶液加以稀释,以减少基体元素对待测元素的干扰。

本方法中主要考虑来自于常量元素的基体干扰,例如 K、Na、Ca、Mg、Al、Fe、Cu、Pb、Zn。配制含单一元素的标准溶液,其中 K、Na、Ca、Mg、Al、Pb、Zn 浓度均为 100 μg/mL,Cu 浓度为 400 μg/mL,Fe 浓度为 1 mg/mL,介质均为 30% 的王水。选择 Ag、Cu、Pb、Zn 这 4 个元素不同灵敏度的谱线各 2 ~ 3 条,分别对上述标准溶液进行测定,并记录下各个基体元素对测定元素所产生的浓度值(μg/mL),计算出相应的干扰系数。结果见表 2。

按照实验方法,将国家一级矿石标准物质 GBW 07164 和 GBW 07170 制备成样品溶液各一份,上机测定,同时观察各个元素的谱图变化,并记录各个元素所产生的强度值和背景值,然后计算出

其信噪比(强度值/背景值),结果见表 3。

从表 2 和表 3 结果可以看出,各基体元素对 Ag 的干扰较小,但是 Ag(338.2 nm)的信噪比较小,影响测定结果的准确度;Ca、Mg、Pb 和 Zn 对 Cu(221.4 nm 和 224.7 nm)的干扰较大,不利于 Cu 的测定;Pb(216.9 nm 和 283.3 nm)受到各个基体元素的干扰均较大,且信噪比较小,影响测定结果的准确度。通过对各个干扰元素的干扰系数和测定元素的信噪比的比较,可以选择受到干扰较小、信噪比高、灵敏度适中的谱线作为待测元素的谱线。在本实验中选择各个待测元素的谱线为:Ag 328.0 nm,Cu 324.7 nm,Pb 220.3 nm,Zn 206.2 nm 和 213.8 nm。

表 2 基体元素的干扰系数

Table 2 Interference coefficients of matrix elements

测定 元素	波长 λ/nm	干扰系数(×10 ⁻⁴)									
		Zn	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Pb	
Ag	328.0	1.10	0.10	0.20	0.20	0.10	-0.40	1.40	0.50	0.60	
Ag	338.2	0.50	0.07	0.10	0.09	0.10	-0.20	0.50	0.20	0.20	
Cu	221.4	0.50	0.30	2.00	0.50	-1.30	0.09		-4.80	-4.10	
Cu	224.7	0.60	0.20	0.20	-0.30	0.60	0.70		1.40	-3.20	
Cu	324.7	0.30	0.10	0.30	0.05	0.60	-0.40		0.20	0.40	
Pb	216.9	-20.00	-0.40	11.00	5.00	9.20	20.00	-45.90		31.00	
Pb	220.3	0.30	0.40	0.20	0.20	-0.90	1.70	4.50		8.20	
Pb	283.3	-0.10	4.00	2.00	-2.00	-1.20	14.00	1.90		-12.70	
Zn	206.2	0.90	0.60	1.00	0.60	1.10	0.80	-16.20	-0.70		
Zn	213.8	1.30	0.80	1.00	-0.70	1.30	1.50	-6.70	0.50		

表 3 样品溶液中各元素的信噪比^①

Table 3 The s/N ratio of the various elements in sample solution

测定 元素	波长 λ/nm	信噪比		测定 元素	波长 λ/nm	信噪比	
		GBW 07164	GBW 07170			GBW 07164	GBW 07170
Ag	328.0	7.7	3.2	Pb	216.9	1.0	6.7
Ag	338.2	1.4	1.0	Pb	220.3	2.2	50.0
Cu	221.4	25.0	50.0	Pb	283.3	1.6	7.1
Cu	224.7	100.0	100.0	Zn	206.2	14.3	100.0
Cu	324.7	100.0	14.3	Zn	213.8	50.0	100.0

① 稀释因子为 500。

2.2.2 稀释倍数

利用实验方法,将国家一级矿石标准物质 GBW 07164、GBW 07170 分别制备成稀释因子为 100、250、500、1 000 的样品溶液各一份,每一份样品溶液连续测定 12 次,并记录各元素的测定值,通过计算得出分析结果的相对误差,结果见表 4。随着稀释倍数的逐渐增大,测定结果的相对误差越来越小;但是当稀释倍数达到 1000 倍时,相对误差又变大。这是由于当稀释倍数较小时,样品中基体元

素的浓度较高,产生的干扰较大,导致背景升高,而且样品溶液中待测元素的浓度也相对较高,测定时超出线性范围,从而影响测定结果的准确度,相对误差增大;当稀释倍数过大时,含量较低的元素灵敏度往往达不到要求,使待测元素的分析信号减弱,也会影响测定结果的准确度,相对误差增大。在本实验方法中,选定的样品稀释倍数为 500 倍。

表 4 不同稀释倍数的样品溶液分析^①

Table 4 Analytical results of Ag, Cu, Pb, Zn in sample solutions with different dilution factors

样品溶液	稀释因子	元素	w _B /%		相对误差 RE/%
			测定值	标准值	
GBW 07164	100	Ag	908	1010	-10.10
		Cu	2.40	2.80	-14.29
		Pb	0.042	0.056	-25.00
		Zn	0.106	0.143	-25.87
	250	Ag	1035	1010	2.48
		Cu	2.84	2.80	1.43
		Pb	0.051	0.056	-8.93
		Zn	0.135	0.143	-5.59
	500	Ag	1056	1010	4.55
		Cu	2.92	2.80	4.29
		Pb	0.053	0.056	-5.36
		Zn	0.142	0.143	-0.70
	1000	Ag	1089	1010	7.82
		Cu	3.02	2.80	7.86
GBW 07170	100	Pb	0.060	0.056	7.14
		Zn	0.156	0.143	9.09
	250	Ag	308	(319)	-3.45
		Cu	6.46	12.59	-48.69
		Pb	1.89	2.24	-15.63
		Zn	0.89	1.21	-26.45
	500	Ag	354	(319)	10.97
		Cu	10.60	12.59	-15.81
		Pb	2.29	2.24	2.23
		Zn	1.16	1.21	-4.13
	1000	Ag	356	(319)	11.60
		Cu	12.34	12.59	-1.99
		Pb	2.31	2.24	3.12
		Zn	1.21	1.21	0.00
		Ag	362	(319)	13.48
		Cu	12.71	12.59	0.95
		Pb	2.42	2.24	8.04
		Zn	1.28	1.21	5.79

① Ag 的质量分数为 μg/g。表中带括号的数据为参考值。

2.3 线性范围

从干扰研究的结果中可以选出各个元素的工作谱线,同时建立相应的标准曲线,得出各个元素

的线性范围,结果见表 5,其中 Zn(213.8 nm)一般用于测定低浓度的样品溶液。

表 5 元素的标准曲线

Table 5 The calibration curves of the elements

元素(分析线)	线性方程	线性范围	相关系数 R
		$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	
Ag(328.0 nm)	$y=59.431x+1.1914$	0~5	1.0000
Cu(324.7 nm)	$y=64.166x+65.755$	0~200	0.9996
Pb(220.3 nm)	$y=6.1582x+20.379$	0~1000	0.9997
Zn(206.2 nm)	$y=10.801x+17.438$	0~300	0.9996
Zn(213.8 nm)	$y=157.91x+118.1$	0~50	0.9992

2.4 方法技术指标

2.4.1 检出限

按照样品分解步骤制备 12 个样品空白溶液,同时在空白溶液中分别加入相同含量的基体元素(K、Na、Ca、Mg、Al、Fe)进行测定,计算标准偏差(σ),以 3σ 计算,同时考虑稀释因素(稀释因子 500)得到方法检出限,结果见表 6。

表 6 方法检出限^①

Table 6 Detection limits of the method

元素 (分析线)	分次测定值 $w_B/\%$			标准偏差 (σ)	检出限(3σ) $L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Ag (328.0 nm)	-1.5300	-0.1094	-0.7103	1.0484	3.15
	0.1093	-0.9293	-0.5468		
	-1.8580	-1.7490	0.1639		
	0.7106	-1.2020	-3.0060		
Cu (324.7nm)	0.0007	0.0006	0.0004	0.00013	4.00
	0.0004	0.0004	0.0005		
	0.0004	0.0004	0.0002		
	0.0003	0.0004	0.0004		
Pb (220.3 nm)	-0.0002	0.0004	-0.0001	0.0004	12.00
	0.0001	-0.0002	0.0000		
	-0.0006	0.0006	0.0008		
	-0.0002	-0.0001	0.0005		
Zn (206.2 nm)	0.0006	0.0004	0.0002	0.0002	6.00
	0.0002	0.0003	0.0002		
	0.0003	0.0001	0.0005		
	0.0004	0.0001	0.0001		

① Ag 的质量分数为 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4.2 方法精密度

选择国家一级矿石标准物质 GBW 07162 (GSO1)、GBW 07163 (GSO2)、GBW 07165 (GSO4)、GBW 07170 各称取 12 份,按照本文拟定的分析

方法分解样品并测定 Ag、Cu、Pb、Zn 的含量,计算相应的相对标准偏差(RSD)。由表 7 测定结果可以看出,各元素的精密度(RSD)在 0.38%~4.55%,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[14]的要求。

表 7 方法精密度^①

Table 7 Precision test of the method

标准物质 编号	元素	$w_B/\%$							RSD/%	
		分次测定值							平均值	
GBW 07162	Ag	18.1	16.3	17.8	16.9	16.4	18.2	17.2	4.55	
		17.1	16.3	17.4	16.5	18.5	17.4			
	Cu	0.277	0.276	0.272	0.272	0.277	0.271	0.274	0.70	
		0.275	0.275	0.275	0.274	0.273	0.273			
	Pb	0.421	0.419	0.419	0.416	0.408	0.410	0.417	1.12	
		0.421	0.416	0.414	0.419	0.425	0.420			
	Zn	0.858	0.848	0.850	0.841	0.831	0.832	0.846	1.13	
		0.842	0.854	0.841	0.840	0.857	0.858			
	Ag	226.1	226.0	219.0	220.3	224.1	221.3	222.9	1.21	
		227.1	225.0	222.4	220.1	221.2	221.9			
	Cu	1.05	1.05	1.05	1.04	1.04	1.05	1.04	0.51	
		1.04	1.05	1.05	1.04	1.04	1.05			
GBW 07163	Pb	2.13	2.13	2.14	2.14	2.13	2.16	2.14	0.38	
		2.13	2.13	2.14	2.15	2.14	2.14			
	Zn	4.19	4.21	4.22	4.20	4.24	4.21	4.21	0.41	
		4.20	4.22	4.23	4.24	4.19	4.22			
	Ag	148.1	147.7	149.6	149.0	149.8	151.7	149.5	1.45	
		147.3	151.3	150.0	153.8	150.4	145.8			
	Cu	0.093	0.093	0.095	0.093	0.094	0.094	0.094	1.07	
		0.093	0.096	0.095	0.095	0.096	0.093			
	Pb	5.10	5.11	5.18	5.15	5.14	5.18	5.16	0.65	
		5.15	5.20	5.19	5.21	5.19	5.19			
	Zn	12.83	12.86	12.99	12.92	12.95	12.96	12.94	0.46	
		12.89	13.02	12.91	13.01	12.96	12.99			
GBW 07165	Ag	365	354	352	348	356	361	355	1.43	
		367	351	355	355	354	354			
	Cu	11.92	11.75	11.95	11.88	12.12	12.05	11.95	1.01	
		11.96	11.74	11.95	12.08	11.93	12.06			
	Pb	2.22	2.20	2.21	2.20	2.20	2.21	2.21	0.76	
		2.23	2.21	2.23	2.19	2.17	2.21			
	Zn	1.14	1.14	1.14	1.14	1.13	1.14	1.14	0.53	
		1.15	1.14	1.14	1.14	1.13	1.14			
GBW 07170	Ag	148.1	147.7	149.6	149.0	149.8	151.7	149.5	1.45	
		147.3	151.3	150.0	153.8	150.4	145.8			
	Cu	0.093	0.093	0.095	0.093	0.094	0.094	0.094	1.07	
		0.093	0.096	0.095	0.095	0.096	0.093			
	Pb	5.10	5.11	5.18	5.15	5.14	5.18	5.16	0.65	
		5.15	5.20	5.19	5.21	5.19	5.19			
	Zn	12.83	12.86	12.99	12.92	12.95	12.96	12.94	0.46	
		12.89	13.02	12.91	13.01	12.96	12.99			
	Ag	365	354	352	348	356	361	355	1.43	
		367	351	355	355	354	354			
	Cu	11.92	11.75	11.95	11.88	12.12	12.05	11.95	1.01	
		11.96	11.74	11.95	12.08	11.93	12.06			
	Pb	2.22	2.20	2.21	2.20	2.20	2.21	2.21	0.76	
		2.23	2.21	2.23	2.19	2.17	2.21			
	Zn	1.14	1.14	1.14	1.14	1.13	1.14	1.14	0.53	
		1.15	1.14	1.14	1.14	1.13	1.14			

① Ag 的质量分数为 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4.3 方法验证

为了验证方法的准确性,按照本文制定的方法步骤测定了国家一级矿石标准物质中的 Ag、Cu、Pb、Zn,每样平行 3 份,取其平均值,表 8 的结果表明测定值与标准值非常吻合,证明方法是可靠的。

表 8 标准物质分析^①

Table 8 Analytical results of Ag, Cu, Pb, Zn in National Standard Reference materials

标准物质 编号	元素	$w_B/\%$		相对误差 RE/%
		分次测定值	标准值	
GBW 07162	Ag	17.2	18.3	-6.01
	Cu	0.274	0.264	-3.79
	Pb	0.42	0.43	-2.33
	Zn	0.85	0.83	2.41
GBW 07163	Ag	223	220	1.36
	Cu	1.04	1.05	0.95
	Pb	2.14	2.17	-1.38
	Zn	4.21	4.26	-1.17
GBW 07164	Ag	1033	1010	2.28
	Cu	2.78	2.80	0.71
	Pb	0.054	0.056	-3.57
	Zn	0.134	0.143	-6.29
GBW 07165	Ag	149	148	0.68
	Cu	0.094	0.096	2.08
	Pb	5.13	5.13	0.00
	Zn	12.9	13.9	-7.19
GBW 07170	Ag	351	(319)	10.03
	Cu	12.75	12.59	1.27
	Pb	2.21	2.24	-1.34
	Zn	1.14	1.21	-5.79

① Ag 的质量分数为 $\mu\text{g/g}$;带括号的数据为参考值;超出线性范围的元素的样品溶液稀释 5 倍。

3 结语

采用电感耦合等离子体发射光谱法可以快速、准确测定铜矿石中银、铜、铅和锌的含量。本方法选用的样品处理过程简单,不需单元素分别处理,节省了样品处理时间,提高了工作效率,同时通过选取合适的测定谱线和正确的背景扣除方法,可以获得满意的测定结果。该方法已用于实际样品分析,结果准确可靠。

4 参考文献

[1] GB/T 14353.1—93,铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法[S].

[2] GB/T 14353.2—93,铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法[S].

[3] GB/T 14353.3—93,铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法[S].

[4] 辛仁轩.电感耦合等离子体光源:原理、装置和应用[M].北京:光谱实验室编辑部,1984:165-193.

[5] 陈永欣,吕泽娥,刘顺琼,崔翔,谢毓群.电感耦合等离子体发射光谱法测定铜精矿中银砷铅锌[J].冶金分析,2007,26(6):497-499.

[6] 高建文,董淑珍,张春田,宋伟,石军成,刘四清.ICP-AES方法同时测定铜精矿中十三种成分[J].光谱实验室,1998,15(1):47-55.

[7] 冯宝艳.ICP-AES法测定铜精矿中As、Sb、Bi、Ca、Mg、Pb、Co、Zn和Ni[J].分析试验室,2008,27:67-68.

[8] 熊晓燕.ICP-AES法测定黄铜中的铅铁铋镍铝锡[J].广东有色金属学报,2004,14(2):145-147.

[9] 马新蕊.电感耦合等离子发射光谱测定硫铁矿中的铁、硫、铜、锌、砷、铅[J].云南化工,2008,35(3):58-59.

[10] 师世龙.ICP-AES在锌合金分析中的应用[J].光谱实验室,2006,23(2):216-219.

[11] 周伟,贾云海.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌及锌合金16种元素[J].冶金分析,2007,27(10):27-30.

[12] 陈振宁,陈瑶.电感耦合等离子体发射光谱分析中基体干扰校正方法的研究[J].分析化学,1993,21(7):800-803.1

[13] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第二分册)[M].3版.北京:地质出版社,1991:61-66.

[14] DZ/T 0130.3—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].