

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2016.01.015

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定碳酸盐型石墨中硅、铁、铝等 9 种元素

石华 陶丽萍 安国荣

(青海省地质测试应用中心, 西宁 810008)

摘要 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定碳酸盐型石墨中硅、铁、铝等 9 种元素的方法。样品在 105 °C 烘干, 放置于铂金坩埚中 950 °C 分解, 再经过偏硼酸锂熔融, 冷却后用 HCl (1+1) 提取, 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定其中的 Si、Ca、Mn、Mg、Ti、K、Na、Al、Fe 9 种元素。实验表明, 9 种元素的检出限在 1~50 $\mu\text{g/g}$ 。加标回收率在 98.5%~102%。方法适用于碳酸盐型石墨中各元素的分析。

关键词 碳酸盐型石墨; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 检出限

中图分类号: O657.31; TH744.11 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2016)01-0059-03

Determination of Nine Elements in Carbonate Graphite Ores by ICP-AES

SHI Hua, TAO Liping, AN Guorong

(Qinghai Provincial Geological Test Application Center, Xining, Qinghai 810008, China)

Abstract A method for the determination of nine elements such as Si, Fe, Al, etc in carbonate graphite ores was developed by ICP-AES. The sample was heated at 105 °C and decomposed in a platinum crucible at 950 °C, then it was melted by lithium metaborate. After cooling, the sample was extracted by 50% HCl. The solution was used for the determination of the above-mentioned nine elements. The results indicated that the detection limits were 1~50 $\mu\text{g/g}$ with 98.5%~102% recovery. The proposed method can be suit for elements analysis in carbonate graphite ores.

Keywords carbonate graphite ores; ICP-AES; detection limit

0 前言

近年来石墨价格一路高涨, 新的石墨矿不断上马, 旧的矿产不断扩产, 高纯度的石墨矿产有限, 很多石墨矿含碳酸盐。“GB/T3521—2008”中没有关于 Si、Ca、Mn、Mg、Ti、K、Na、Al、Fe 元素的分析方法, 其它可以借鉴的方法只有硅酸盐的全分析, 但硅酸盐和石墨矿的基体不同, 石墨矿中有主要基体碳。

因此寻找一种可以克服碳的影响又能一次分析出多种元素的方法就很有必要性了。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法具有一次性分析元素多, 测试范围宽, 应用领域广的特点^[1-5]。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

PE7300V 型等离子光谱仪(美国 PE 公司); 射频

收稿日期: 2015-10-10 修回日期: 2015-11-26

作者简介: 石华, 男, 高级工程师, 主要从事地质样品实验测试研究。E-mail: s h i h u a@163.com

功率 1 250 W, 泵速 75 r/min, 辅助气流速 0.5 L/min, 尾吹气流 0.2 L/min。

HNO₃、H₂SO₄、HCl 均为优级纯(北京化学试剂研究所); 偏硼酸锂(优级纯); Si、Ca、Mn、Mg、Ti、K、Na、Al、Fe 标准储备溶液(1 000 mg/L, 国家有色金属以及电子材料分析测试中心提供); 蒸馏水为电阻率小于 18 MΩ·cm 的去离子水。

1.2 样品的处理

称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)样品置于铂金坩埚中, 待马弗炉温度升到 950 °C 后, 把样品放到马弗炉中灼烧 30 min, 取出铂金坩埚冷却至室温, 把铂金坩埚中剩余样品倒入石墨坩埚中, 再加入 1.0 g 偏硼酸锂, 搅拌均匀后放入 800 °C 马弗炉中熔融 10 min, 取出石墨坩埚趁热把样品倒入放有 25 mL HCl(1+1)的烧杯中, 把溶液移入 100 mL 比色管中, 加入 1 mL Cd 标准溶液定容, 摇匀, 与标准溶液一起上仪器测定。同时进行空白实验。

2 结果与讨论

2.1 人造金刚石最佳灰化温度实验

称取 1.0 g(精确至 0.000 1 g)样品放在铂金坩埚中, 在不同温度下进行实验, 得到结果见表 1。

表 1 不同灰化温度实验

Table 1 Experiments of different ashing temperature

实验温度/°C Experimental temperature	实验结果 Experimental results
700	灰化不完全
800	灰化不完全
850	灰化不完全
900	2 h 反应完全
950	30 min
1 000	10 min

由表 1 可见, 选择 950~1 000 °C 的温度, 30 min 的熔样时间是最合适的。

2.2 ICP-AES 仪器参数优化选择

由于是多元素分析, RF 功率只能选择适中的功率 1 250 W, 泵速可以在 50~125 r/min 之间选择, 不产生根本性影响, 只是影响分析速度, 所以选择一个中间的值, 辅助气体流速在 0~1 L/min 之间做了实验, 在 0.5 L/min 时有最高的灵敏度和最低的记忆效应。所以实验选择辅助气流速 0.5 L/min。各元素的分析线选择见表 2。

2.3 干扰实验

方法中偏硼酸锂的干扰较为明显, 在标准溶液

中也加入 1.0 g 偏硼酸锂, 可以匹配干扰。通过测试分析发现各元素间无明显干扰, 其余元素的干扰可以通过扣除空白的方式来解决。

表 2 元素分析线的选择

Table 2 Selection of element analytical lines

元素 Elements	分析线/nm Analysis line
Si	251.1
Ca	317.9
Mn	255.2
Mg	285.2
Ti	331.1
K	760.0
Na	589.8
Al	308.9
Fe	259.9

2.4 元素的检出限

方法的检出限以样品空白连续测试 11 次的标准偏差的 3 倍所对应的质量浓度为方法的检出限。各元素的检出限见表 3。

表 3 各元素的检出限

Table 3 Detection limit for each element

元素 Elements	检出限/(μg·g ⁻¹) Detection limit
Si	85
Ca	45
Mn	2.0
Mg	20
Ti	5.0
K	25
Na	100
Al	100
Fe	10

2.5 加标回收实验与精密度实验

为了验证方法的可靠性, 进行了加标回收实验。按照实验条件, 准确加入测定值 3 倍以内的待测元素, 结果列于表 4。

结果表明, 各种杂质元素的加标回收率在 98.5%~102.2%, 结果可靠, 能满足分析测试的需求。

把同一样品在相同条件下重复 11 次, 得到各元素的相对标准偏差(RSD)在 0.45%~2.0%, 结果可靠。

3 结论

本实验通过高温除去碳基体影响, 偏硼酸锂熔融, HCl(1+1)提取, ICP-AES 法测定 Si、Ca、Mn、

Mg、Ti、K、Na、Al、Fe 的含量,做了最佳灰化温度实验、干扰实验、检出限实验、加标回收实验,建立一个简单的测试碳酸盐型石墨中多种元素的测定方法。

表 4 加标回收实验结果

Table 4 Recovery tests of the method

元素 Elements	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ Measured value	加入量/ μg Addition	回收值/ μg Recovery value	回收率/% Recovery	RSD/%
Si	85 510	50 000	50 400	100.8	0.45
Ca	102 000	100 000	98 500	98.5	1.2
Mn	205	10	9.85	98.5	1.4
Mg	12 400	5 000	4 940	98.8	0.58
Ti	780	500	499	99.8	1.6
K	1 100	500	501	100.2	2.0
Na	1 650	500	50	100	1.0
Al	10 400	5 000	5 110	102.2	0.69
Fe	6 580	2 000	1 980	99.0	1.7

参考文献

- [1] 国家技术监督局. GB/T 3521—2008 石墨化学分析方法[S]. 北京:国家标准出版社,2008.
- [2] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2011,1(4):15-18.
- [3] 王艳君,蒋晓光,张彦甫,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铜磁铁矿中铜、锰、铝、钙、镁、钛和磷的含量[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2015,5(3):64-69.
- [4] 张爱冰,魏金武,王燕,等. 顺序扫描 ICP-AES 法测试高纯石墨中 14 种杂质元素的方法研究[J]. 青岛海洋大学学报(*Journal of Qingdao Ocean University*),2003,33(4):609-614.
- [5] 贾静,张英新,童坚,等. 冷凝回流三酸体系消解-ICP-AES 法测定高纯石墨中的痕量杂质元素[J]. 质谱学报(*Journal of Mass Spectrometry*),2009,30(4):325-329.