

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES) 测定铍铀伴生矿石中的铍

杜桂荣¹ 赵杰² 丁红芳¹ 刘扬¹ 王春叶¹

(1 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;

2 西安中核蓝田铀业公司, 西安 710500)

摘要 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定铍铀伴生矿石中的铍的方法,研究了酸溶-碱熔融法溶样过程中加入的焦硫酸钾,对ICP-OES法测定铍铀伴生矿石中的铍含量产生的基体干扰问题。主要阐述消除基体干扰的一些措施。从实验数据可知,控制称样量、焦硫酸钾加入量、定容体积和加标稀释倍数,能够有效消除焦硫酸钾对ICP-OES法测定结果的基体干扰,6次平行测定结果的相对标准偏差为3.4%,加标回收率为98.7%~104.4%,实验表明,方法准确、可靠。

关键词 铍;电感耦合等离子体原子发射光谱法;标准加入法;酸溶-碱熔融;铍铀伴生矿

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0030-04

Determination of Beryllium in Beryllium Associated Uranium Ore by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

DU Guirong¹, ZHAO Jie², DING Hongfang¹, LIU Yang¹, WANG Chunye¹

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;

2. Xi'an Lantian Uranium Co., Ltd., CNNC, Xi'an, Shaanxi 710500, China)

Abstract In this study, an inductively coupled plasma optical emission spectrometric method for determining beryllium in beryllium associated uranium ore was established. Matrix interference from potassium pyrosulfate, which was added to the digestion solution with alkali fusion and acid dissolution, was investigated, and measures to eliminate the matrix interference were discussed. The results showed that sample weight, potassium pyrosulfate adding amount, constant volume and dilution ratio should be control to effectively eliminate the matrix interference. The relative standard deviation was 3.4% ($n=6$). The recovery was 98.7%~104.4%. The proposed method is reliable, accurate, and has been proved by practical application.

Keywords beryllium; ICP-OES; standard addition; acid soluble; alkali melting; beryllium associated uranium ore

0 前言

新疆雪米斯坦火山岩白杨河特大型铍铀伴生矿

床正在进行开发利用。开发利用离不开对矿石中的铍含量进行测定。有关矿石中铍的测定方法,现行的国家标准为“GB/T 17414.1—2010 铍矿石化学

收稿日期:2014-07-11 修回日期:2015-03-17

基金项目:中国核工业集团公司地矿事业部2013年度自主研发项目“铍铀矿石综合回收试验研究及分析方法建立”资助

作者简介:杜桂荣,女,高级工程师,主要从事分析检测研究。E-mail: duguirong741027@163.com

分析方法 第 1 部分:铍量测定 埃利罗菁 R 光度法”、“GB/T 17414. 2—2010 铍矿石化学分析方法 第 2 部分:铍量测定 催化极谱法”。采用分光光度法测定,一方面操作繁杂,另外,伴生的铀对显色产生干扰,影响铍的测定结果。采用极谱法,需具备示波极谱仪。经调研,有关铍的测定方法还有:荧光光谱法、流动注射化学发光法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[1-4]、离子色谱法、微电极传感器法等。本研究采用电感耦合等离子体原子发射光谱法检测,借鉴“GB/T 17414. 1—2010 铍矿石化学分析方法 第 1 部分:铍量测定 埃利罗菁 R 光度法”^[5]中的溶样方法,测定过程中发现,该溶样方法中加入的焦硫酸钾量直接影响 ICP-OES 法的测定,需要对溶样方法和测定方法进行局部的修正和完善。

1 实验部分

1.1 实验仪器及主要试剂

5300DV 型等离子体发射光谱仪(PE 公司),以 Optima 5300 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪为例的工作参数见表 1。

表 1 仪器操作条件

Table 1 Operating conditions of the instrument

参数	设定值
ICP 功率/W	1 300
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.2
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.8
泵速/(L·min ⁻¹)	1.5
延迟时间/s	20
扫描次数/次	2

硫酸、氢氟酸、盐酸、焦硫酸钾均为优级纯试剂,实验用水为去离子水。

铍标准溶液(1 000 μg/mL,核工业北京化工冶金研究院研制)。

1.2 实验方法

称取 0.1~1.0 g(精确至 0.000 1 g)矿石置于铂坩埚中,加适量水润湿,加 1 mL 硫酸(1+1)、5 mL 氢氟酸,置控温电热板上蒸发至近干,再加 5 mL 氢氟酸,继续蒸发至 SO₃ 白烟冒尽,冷却后加入 0.5~3.0 g 焦硫酸钾,在 700 ℃高温炉熔融 15 min,冷却。向铂坩埚中加入 10 mL 盐酸(1+1),置电热板上加热提取,移入 100 mL 烧杯中,用水洗净坩埚,盖上表面皿,煮沸 5 min,充分溶解熔融物,取下冷却。将溶液转入 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,用水

稀释至刻度,混匀。

平行分取 6 份适量溶液置于 10 mL 容量瓶中,分别加入 0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5 mL 铍标准溶液(10 μg/mL 或 1.0 μg/mL),采用标准加入法于电感耦合等离子体发射光谱仪上选择谱线 313.107 nm 测定系列校准溶液,同时测定试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 焦硫酸钾的用量

向 7 个铂坩埚中加入 0.3 mL 铍标准溶液(100 μg/mL),分别加入 0.2,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 g 焦硫酸钾于铂坩埚中,在 700 ℃高温炉熔融 15 min,冷却。向铂坩埚中加入 10 mL 盐酸(1+1),置电热板上加热溶解,移入 100 mL 烧杯中,用水洗净坩埚,盖上表面皿,煮沸 5 min,充分溶解熔融物,取下冷却。将溶液转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

配制标准工作曲线:0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5 μg/mL。ICP-OES 法对 7 个试液进行测定,测定结果见表 2。

表 2 焦硫酸钾的用量对测定结果的影响

Table 2 Effect of potassium pyrosulfate amount on determination results

项目	试液 1	试液 2	试液 3	试液 4	试液 5	试液 6	试液 7
焦硫酸钾加入量/g	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
焦硫酸钾浓度/(g·L ⁻¹)	2	5	10	15	20	25	30
铍理论浓度/(μg·mL ⁻¹)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
铍测定值/(μg·mL ⁻¹)	0.30	0.35	0.41	0.52	0.73	0.69	0.81

实验表明:焦硫酸钾的浓度大于 2 g/L 时,对蒸馏水体系的校准曲线,ICP-OES 法测定具有一定的影响,故此,应以仪器检出限为依据,尽可能降低焦硫酸钾的浓度,并采取标准加入法校准曲线的办法,降低焦硫酸钾基体干扰。

2.2 仪器检出下限

配制标准工作曲线:0.00,0.01,0.02,0.03,0.04,0.05 μg/mL。将空白溶液测定 11 次,净强度分别为:-7,1321,2598,3943,5264,6579……,净强度标准偏差的 3 倍所对应的浓度即为检出下限。仪器检出下限为 0.000 5 μg/mL。

2.3 铍含量、称样量与焦硫酸钾加入量之间的关系经过大量实验可知,本方法首先应预知矿石中

铍的大致含量范围,结合所用的光谱仪检测铍元素的检出限,确定矿石称样量、焦硫酸钾的加入量、定

容体积、稀释倍数以及加标点等。其中铍含量、称样量与焦硫酸钾加入量之间的关系见表 3。

表 3 铍含量、称样量与焦硫酸钾加入量之间关系

Table 3 Relationship among beryllium content, sample weight and adding amount of potassium pyrosulfate

项目	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
铍含量/%	<0.005	>0.005~0.01	>0.01~0.05	>0.05~0.1	>0.1~1
称样量/g	1.0	0.5	0.2	0.1	0.02
焦硫酸钾加入量/g	3.0	2.0	1.0	0.5	0.1
定容体积/mL	50	50	50	50	100
铍浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	<1.0	>0.5~1.0	>0.4~2.0	>1~2	0.2~2.0
标准加入稀释倍数	1/25	0.5/10	1/10	1/10	1/10
稀释后铍浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	<0.04	>0.025~0.05	>0.04~0.2	>0.1~0.2	0.02~0.2
加标点/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.01	0.01	0.05	0.10	0.02
	0.02	0.02	0.10	0.15	0.10
	0.05	0.05	0.20	0.20	0.20
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
铍(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)加标量/mL	0.25	0.10	0.50	1.00	0.20
	0.50	0.20	1.00	1.50	1.00
	1.25	0.50	2.00	2.00	2.00
稀释前焦硫酸钾浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	60	40	20	10	1
稀释后焦硫酸钾浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.4	2.0	2.0	1.0	0.1

2.4 方法精密度实验

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)铍铀伴生矿石,加入 0.5 g 焦硫酸钾熔融,定容为 50 mL,其它同实验方法。分取 4 份 1 mL 溶液于 4 个 10 mL 容量瓶中,分别加入 0.0,0.10,0.15,0.20 mL 的铍标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),定容摇匀后上机测定。

平行测定 6 次,测定结果为:540,536,543,541,534,537 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。测定结果相对标准偏差为 3.4%。

2.5 方法准确度实验

因为目前没有铍铀伴生矿石标准物质,方法的准确度评定从以下两方面加以说明。一是加标回收实验测定结果,二是由同一矿石的不同称样量的测定结果。

2.5.1 加标回收实验

准确称取 0.100 0 g 铍铀伴生矿石,加入 0.5 mL 铍标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),加入 0.5 g 焦硫酸钾熔融,其它同实验方法,定容为 50 mL。分取 4 份 1 mL 溶液于 4 个 10 mL 容量瓶中,分别加入 0.0,0.10,0.15,0.20 mL 的铍标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),定容摇匀后测定。矿石中铍含量以精密度实验 6 次测定结果平均值计,即 538 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。测定结果为 106 $\mu\text{g}/50\text{mL}$,重复以上实验 2 次,计算得加标回收率为 98.7%~104.4%。

2.5.2 不同称样量的测定结果

分别称取不同质量的矿石样品 5 个进行铍含量

测定,测定结果见表 4。

表 4 不同称样量测定结果

Table 4 Analytical results of different sample weight

项目	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
称样量/g	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
大致铍量/ μg	50	150	250	350	500
焦硫酸钾加入量/g	0.5	1.0	2.0	2.0	3.0
定容体积/mL	50	50	50	50	50
铍浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0
焦硫酸钾浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	20	40	40	60
稀释倍数	1/10	0.5/10	0.2/10	0.2/10	0.2/10
稀释后铍浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.1	0.15	0.1	0.14	0.2
稀释后焦硫酸钾浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.0	1.0	0.8	0.4	1.2
加标点/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.05	0.10	0.05	0.10	0.10
	0.10	0.15	0.10	0.15	0.20
	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
铍(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)加标量/mL	0.50	1.00	0.50	1.00	1.00
	1.00	1.50	1.00	1.50	2.00
	2.00	2.00	2.00	2.00	3.00
测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	539	546	541	532	538
相对标准偏差/%			5.07		

3 结论

酸溶-碱融法溶解铍铀伴生矿石中的铍,加入的焦硫酸钾基体严重影响 ICP-OES 法的测定结果。依据矿石中铍的大致含量和光谱仪测定铍元素的检

出限,确定最小称样量、最小焦硫酸钾加入量、最大定容体积和加标稀释倍数。以上措施均在保证测量数据准确稳定的前提下尽可能地降低焦硫酸钾基体对 ICP-OES 法的测定干扰。从方法的精密度和准确度评价数据可知,控制称样量、焦硫酸钾加入量、定容体积和加标稀释倍数,能够有效消除焦硫酸钾对 ICP-OES 法测定结果的基体干扰,6 次平行测定结果的相对标准偏差为 3.4%,3 次加标回收率分别为:104.4%,98.7%,101.2%。

参考文献

[1] 曹成东,魏轶. 发射光谱法同时测定地球化学样品中微

量银铍硼锡铋钼[J]. 岩矿测试,2010,29(4):458-460.

[2] 邵鑫,李小丹,何启生. ICP-AES 测定地质样品中铍、硼和镓[J]. 光谱实验室,2006,23(5):1012-1014.

[3] 王水清. 含锡地质矿样中铍的测定[J]. 江西化工,2013,29(2):177-178.

[4] 陈妍妍,刘军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水和废水中钡、铍、钴、钒[J]. 理化检验:化学分册,2008,46(7):689-690.

[5] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 17414.1—2010 铍矿石化学分析方法 第一部分:铍量测定 埃利罗菁 R 光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.