

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES) 测定红土镍矿中的 Cd、Co、Cu、Mg、Mn、 Ni、Pb、Zn、Ca 9 种元素

何飞顶¹ 李华昌^{2*} 冯先进²

(1 桂林理工大学, 广西 桂林 541004; 2 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘 要 提出了使用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定红土镍矿中 Cd、Co、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb、Zn、Ca 的分析方法。采用盐酸、硝酸和氢氟酸处理样品, 以盐酸作为测定介质, 在选定的仪器工作条件下直接测定。各元素的测定检出限为 0.0001~0.0033 $\mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) 为 0.15%~1.89%。对样品进行加标回收试验, 回收率在 91.4%~107.2% 之间。经对比试验证明, 本法测定值与火焰原子吸收光谱法测定值一致。

关键词 红土镍矿; ICP-AES; 多元素; 同时测定

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)02-0039-03

Simultaneous Determination of Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn and Ca in Laterite Nickel Ore by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

HE Feiding¹, LI Huachang^{2*}, FENG Xianjin²

(1. Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract A new analytical method was proposed to simultaneously determine Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn and Ca in laterite nickel ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The samples were first treated by hydrochloric acid, nitric acid and hydrofluoric acid and then determined by ICP-AES under optimal instrument conditions with hydrochloric acid as the testing medium. The detection limits for each element were 0.0001%~0.0033 $\mu\text{g/mL}$ and the relative standard deviations (RSD, $n=6$) were 0.15%~1.89%. The recoveries for testing the spiked samples were between 91.4%~107.2%. The comparison test showed that the values determined by ICP-AES were consistent with those by flame atomic absorption spectrometry.

Keywords laterite nickel ore; ICP-AES; multi-elements; simultaneous determination

收稿日期: 2010-12-27 修回日期: 2011-03-17

作者简介: 何飞顶, 男, 在读研究生。

通讯作者: 李华昌, 男, 博士, 教授级高工, 主要从事冶金分析、高效分离富集、标准化等研究。E-mail: li_hc@bgrimm.com

1 前言

镍元素作为一种不锈钢的主要合金元素主要来源于硫化镍矿和氧化镍矿^[1]。在红土矿市场交易过程中,矿石元素含量的确定显得十分重要。对于矿石中的镉、钴、铜、镁、锰、镍、铅、锌、钙等元素的测定,常见的分析方法有滴定分析法^[2-3]、原子吸收光谱法^[4-7]、分光光度法^[8-9]、X-射线荧光光谱法^[10]等,上述分析方法除 X-射线荧光光谱法外,多以单元素测定为主,不能进行多元素的同时测定,且样品的前处理过程比较繁琐;X-射线荧光光谱法虽然也能够对多元素进行分析,但它是一种相对的分析方法,其

测定结果在很大程度上依赖于校准样品的制备。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法具有干扰少、线性范围宽、工作效率高等优点,在矿石中的多元素检测中有较为广泛的应用^[11-13]。本文采用 ICP-AES 法测定了红土镍矿中的 9 种元素,其准确度和精密度都满足要求。

2 实验部分

2.1 仪器的工作条件

仪器采用 IRIS Intrepid 型全谱直读等离子体发射光谱仪(美国热电公司)。最佳仪器条件见表 1。

表 1 最佳仪器条件
Table 1 The optimal instrument condition

RF 功率/W	雾化器压力/ kPa	辅助气流量/ (L·min ⁻¹)	冷却气流量/ (L·min ⁻¹)	观察高度/ mm	进液泵速 v/ (mL·min ⁻¹)	观测方向
1100	220 64	1.0	15	10	100	水平观测

2.2 试剂和标准溶液

标准储备液:各元素标准溶液均采用光谱纯的氧化物或金属经酸溶解,配制成浓度为 1.00 mg/mL 的盐酸(1+9)标准溶液。使用时,以盐酸(1+19)稀释,配制成所需浓度的标准溶液;

混合标准溶液:将标准储备液用盐酸(1+19)逐级稀释,各元素按表 2 的浓度梯度进行配制;
盐酸、硝酸和氢氟酸均为优级纯;
试验用水为二次蒸馏水;
样品由鲛鱼圈出入境检验检疫局提供。

表 2 标准溶液系列含量

Table 2 The elemental concentrations for the series of standard Solutions $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

编号	Mg	Ni	Mn	Ca	Co	Pb	Zn	Cd	Cu
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	10.0	5.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
3	20.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
4	30.0	15.0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
5	40.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

2.3 实验方法

准确称取 0.1 g 样品(精确至 0.0001 g)置于 200 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 3 mL 氢氟酸、15 mL 硝酸和 5 mL 盐酸,在电热板上加热至近干,然后加入 5 mL 盐酸和适量的蒸馏水溶解盐类。取下冷却并移入 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度并混匀。分取 5 mL 上述溶液至 50 mL 容量瓶中,以盐酸(1+19)定容,待测。在仪器最佳测量条件下,将溶液引入仪器测量,以预设积分时间测定 6 次,取平均值,由工作曲线计算试样的质量百分数。

扰峰,并记录谱线信号和背景强度,比较同一元素几条可选分析线的实验结果,从中选定无干扰和信背比较高的谱线作为分析线。通过试验,本文选择的元素分析线见表 3。

表 3 元素的分析谱线

Table 3 Analytical spectral lines of the elements

元素	波长/nm	级次
Mg	285.213	117
Ni	221.647	151
Mn	257.610	130
Ca	393.366	85
Co	237.862	141
Pb	220.353	152
Zn	213.856	156
Cd	228.802	147
Cu	324.754	103

3 结果与讨论

3.1 分析谱线的选择

首先选取灵敏度较高的谱线,用混合标准溶液在各分析线波长处依次扫描并做对照,观察有无干

3 2 干扰实验

在红土镍矿中铁和镁的含量波动范围很大。我们分别做了 10、20、30、40、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铁标准溶液和 20、15、10、5、2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁标准溶液对 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 待测元素的干扰情况, 又试验了铁、镁标准溶液依次混合对 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 待测元素的干扰情况, 结果表明在该含量范围内铁、镁对待测元素基本无干扰。样品中其它待测元素的含量均相对较低, 待测元素之间的干扰较小, 可以忽略。分别测定各待测标准溶液 (5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 及混合标准工作溶液的谱线强度变化, 试验结果经 t 检验, 说明各待测元素间基本无干扰。

3 3 酸度的影响

本文以盐酸作为介质进行测定, 试验了体积分数分别为 2%、5%、10%、15%、20% 等盐酸浓度对 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Mg 和 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Ni、Mn、Ca、Pb、Co、Cu、Zn、Cd 等待测元素的影响(见图 1), 试验表明盐酸对各待测元素基本无影响。本文选择以 5% 的盐酸浓度作为上机待测溶液的介质。

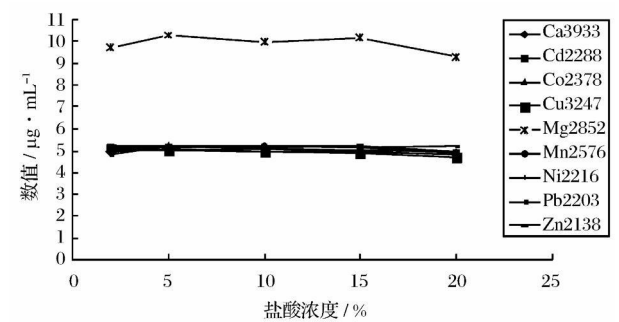


图 1 盐酸介质对待测元素的影响

Figure 1. Effects of hydrochloric acid media on the determined elements.

3 4 方法的检出限

通过谱线扫描选择分析线, 绘制校准曲线后, 对样品空白溶液连续测定 11 次, 取 3 倍标准偏差所对应的浓度为各元素的检出限, 本方法测得的曲线方程和检出限见表 4。

表 4 方法的曲线方程和检出限

元素	曲线方程	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Ca	$Y = 114.4x + 2.1176$	0.0002
Cd	$Y = 565.35x + 31.546$	0.0001
Co	$Y = 32.831x + 0.4218$	0.0001
Cu	$Y = 168.94x + 4.4356$	0.0002
Mg	$Y = 804.24x + 24.344$	0.0033
Mn	$Y = 976.2x + 32.502$	0.0008
Ni	$Y = 285.56x + 11.925$	0.0002
Pb	$Y = 26.436x + 0.4601$	0.0006
Zn	$Y = 355.23x + 6.0783$	0.0001

3 5 加标回收率

按照实验方法在样品中加入适量分析元素, 在确定的仪器工作条件下, 进行加标回收实验。实验结果列于表 5。其回收率在 91.4% ~ 107.2% 之间。

表 5 回收率试验结果

元素	样品测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加入量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/%
Mg	7.387	1.5	1.371	91.4
Ni	1.685	2.0	2.053	102.7
Mn	0.331	1.0	1.034	103.4
Ca	0.441	1.0	1.016	101.6
Co	0.058	0.5	0.518	103.7
Pb	0.004	1.0	1.072	107.2
Zn	0.025	0.5	0.484	96.8
Cd	< 0.001	0.5	0.526	105.2
Cu	0.015	0.5	0.474	94.8

3 6 精密度和比对实验

对样品进行精密度试验, 每个样品连续测定 6 次, 并与火焰原子吸收光谱法进行对照试验。结果见表 6。

表 6 精密度和对照试验

Table 6 Precisions of the method in the comparison test				
样品	元素	本法测定值 $\omega/\%$	RSD/% ($n=6$)	AAS 法测定 值 $\omega/\%$
红土 镍矿 1 [#]	Ca	0.444	1.89	0.438
	Cd	< 0.001	0.15	< 0.001
	Co	0.057	0.37	0.060
	Cu	0.011	0.70	0.010
	Mg	7.326	0.38	7.387
	Mn	0.330	0.56	0.328
	Ni	1.694	1.20	1.652
	Pb	0.005	0.70	0.006
	Zn	0.026	0.47	0.030

4 结论

通过上述实验, 表明采用盐酸、硝酸和氢氟酸溶解样品后, 利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定红土镍矿中的 Cd、Co、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb、Zn、Ca, 不仅具有较高的灵敏度和较低的检出限, 而且方法简单、快速、准确, 能够满足红土镍矿的日常分析要求。

参考文献

[1] 程明明. 中国镍铁的发展现状、市场分析与展望[J]. 矿业快报, 2008(472): 1-3.
[2] 韩平学. EDTA 直接滴定测定镍[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(B08): 42-43. (下转第 69 页)

验室全部采用 GB/T 7999-2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》;从最终结果上来看,全部采用 GB/T 7999-2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》进行检测。因此,检测方法上基本无差异。

4.4 标准物质分析

使用光电直读发射光谱分析方法检测化学成分含量时,需要用光谱标准物质进行曲线标定。因此,光谱标准物质的准确性对检验结果有很大的影响。如果不是选择与 1 系铝合金相适应的标准物质校准,检测结果将会相差很大。在本次比对活动中,L18 实验室采用的是铝合金 6061 标样进行校准,导致检测结果不满意。另外,如果标准物质保存不当,表层产生氧化膜,也会影响检测结果。

4.5 检测过程质量控制分析

图 4 显示实验室 L09 的 Z 值接近 10,偏离中位值太远,经过对 L09 及其他实验室数据分析及了解,发现在检测过程质量控制环节有问题,主要表现为:①未用符合要求的标样制作标准曲线和选择合适的控样对仪器进行校准,未进行曲线漂移校正;②在校准过程中未根据试样的种类和化学成分,未根据试验或者说明书推荐选择合适的激发条件和分析线;③分析测试前,未对直读光谱仪进行噪声、暗电流、灯强度试验,并与原始积累的数据进行比较,从而确认相关系统是否处于正常状态;④保护气纯度

未达到 99.994%。

5 结语

本次实验室比对按 ISO/IEC43 指南^[6] 运作,通过组织本次实验室比对,对于掌握各实验室间差异,帮助铝产品生产企业和相关质检机构提高铝合金化学成分分析检测能力,提高我省铝产品质量有重要的意义。

参考文献

[1] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS GL03: 2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 20975. 1~ 2-2007、GB/T 20975. 3~ 24- 2008 铝及铝合金化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 20975. 25-2008 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[4] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 7999- 2007 铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[5] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS GL02: 2006 能力验证结果的统计处理和能力评价指南[S].

[6] 国际标准化组织. ISO/ IEC 指南 43: 2007 利用实验室间能力比较测试[S].

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 341. 3 2006 镍精矿化学分析方法氧化镁量的测定 EDTA 滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[4] 邹智. 原子吸收分光光度法测定矿石中的镍[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(4): 66- 67.

[5] 刘献新, 姜炳南. 利用镍的次灵敏线火焰原子吸收法测定镍矿石中高含量的镍[J]. 有色矿冶, 2002, 18(2): 55- 57.

[6] 陈中义. 低压溶样 原子吸收法连续测定岩石矿物中的铜铅钴镍锌[J]. 冶金分析与测试: 冶金分册, 1984, (2): 38.

[7] 龙萍, 梁骏. 湿法磷酸中钾、钠、钙、镁的原子吸收光谱法测定[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(7): 837- 839.

[8] 符斌, 主编, 李华昌, 副主编. 有色冶金分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.

[9] 符斌, 李华昌, 主编. 有色金属产品检验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[10] 张建波, 林力, 王谦, 等. X 射线荧光光谱法同时测定镍红土矿中主次成分[J]. 冶金分析, 2008, 28(1): 15- 19.

[11] 陈宗宏, 孙明墨, 楚民生, 等. 微波消解等离子体发射光谱法测定铁矿石中 14 种元素的研究[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(5): 18- 24.

[12] 赵亚男, 韩瑜, 吴江峰. ICP-AES 分析技术的应用研究进展[J]. 化学世界, 2006(7): 401- 406, 413.

[13] 蒋苏琼, 张忠亭, 邓飞跃. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP AES) 测定铝 钛 硼合金中 10 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 65- 68.

(上接第 41 页)