

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定矿样中痕量金

季春红<sup>1</sup>, 李建强<sup>1\*</sup>, 黄文杰<sup>1</sup>, 包蕊<sup>2</sup>, 郭茹<sup>1</sup>, 胡俊杰<sup>1</sup>

1. 北京科技大学应用科学学院, 北京 100083

2. 北京英纳超导技术有限公司, 北京 100176

**摘要** 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定低品位金矿样品中痕量金的方法,优化了仪器分析条件,对测定介质、干扰等进行了系统研究,结果标明:在小于10%( $\varphi$ )王水介质中,所用酸不影响测定;矿中常见的阳离子的干扰,通过用10%盐酸( $\varphi$ )进行预溶解去除,残留的基体元素对测定没有影响。试样中存在的硅对金208.2 nm产生严重的光谱干扰,用硅的251.6 nm线进行干扰系数法校正。采用上述条件测定了高硫尾矿中的痕量金,结果与活性炭富集-原子吸收法所得结果一致。在实验条件下,对金矿的检测限为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

**关键词** ICP-AES; 痕量金; 基体效应; 干扰系数校正法

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1396-04

## 引言

金在电子、电气、军事、通讯技术、宇航、化工、陶瓷、医疗等领域以及人类生活中都有极其重要的应用。由于金具有良好的化学稳定性,不易迁移富集,故在岩石矿物中的含量较低,地壳中的丰度仅为 $5 \times 10^{-7} \%$ 。目前易处理的金矿逐渐减少,人们开始关注难处理和低品位矿床的开采,这类矿中常含有较多的硫、铁及众多的杂质元素,给金的测定带来严重的影响。

目前,用于测定矿石中痕量金的方法有原子吸收法<sup>[1-3]</sup>、ICP-AES法<sup>[4-7]</sup>、ICP-MS法<sup>[8-10]</sup>、分光光度法<sup>[11-14]</sup>及X光荧光法<sup>[15]</sup>等。

由于金矿品位降低,需要加强选矿工艺的研究,以提高金的回收率,需要测定品位较低的样品中的金含量,同时,随着金品位的降低,必然会使试液中的共存元素含量增加,导致测定液的盐分较高,不利于溶液的提取和雾化,背景干扰较强。因此需对矿样进行预分离富集。目前,国内外常采用的分离富集方法除了传统的试金法,还有共沉淀<sup>[1,9]</sup>、泡沫塑料富集<sup>[3,16]</sup>、活性炭富集、碳纳米管及碳纤维富集<sup>[2,8]</sup>、固相萃取及浊点萃取<sup>[4,14]</sup>、离子交换分离<sup>[6,11]</sup>方法等。但现有方法受多种因素影响,对实验操作人员要求较高,同时实验程序冗长,浪费材料。

本文建立了利用ICP-AES法直接测定尾矿中痕量金的方法,优化了测定条件,对影响测定的各项因素进行了系统研究。利用10% HCl对高温灼烧后矿样进行预处理,分离部分基体元素,降低待测液中的盐含量,然后用王水溶解矿样中的金,利用干扰系数法校正基体中硅的干扰,与活性炭富集所测结果进行对照,结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

IRIS Intrepid II XSP型发射光谱仪(美国热电公司),波长范围为165~1000 nm,电荷注入(CID)检测器;观测方向为垂直观察;AA6800原子吸收分光光度计(日本岛津);分析天平:型号FA2104,上海精科天平厂;1300℃快速升温高温炉:型号SSJ-13A,洛阳神佳窑业有限公司。

### 1.2 试剂与标准溶液

Au标液( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),由高纯金属Au配制。用时以2%王水逐级稀释到所需浓度。

基体元素储备液: Mn, Zn, Cu, Fe, Al, K, Na, Ca, Mg和Si( $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),分别用高纯金属Mn, Zn, Cu, Fe, Al, 基准氯化钾和氯化钠,优级纯碳酸钙,优级纯氧化镁和单晶硅配制。

盐酸(优级纯),硝酸(优级纯)。

收稿日期: 2009-06-06, 修订日期: 2009-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20876015)资助

作者简介: 季春红,女,1984年生,北京科技大学应用科学学院硕士研究生 e-mail:43489100@163.com

\* 通讯联系人 e-mail:lijq@sas.ustb.edu.cn

配制溶液所用的玻璃仪器均用 5% 盐酸浸泡 24 h 后,再用去离子水清洗干净,备用。

### 1.3 样品分析方法

#### 1.3.1 预灼烧

准确称取 10 g 左右矿样于瓷坩埚中,移入高温炉,由室温缓慢升至 650 °C (升温速率: 10 °C · min<sup>-1</sup>),恒温 1 h,以除尽碳、硫等。

试样中含硫、砷较高时,应先缓慢升温至 400 °C 并恒温 1 h,同时适当延长在 650 °C 灼烧时间,并在中间取出进行搅拌,以保证除硫完全且无烧结现象。

#### 1.3.2 实验方法

(1)将灼烧后的矿样倒入 400 mL 烧杯中,加 100 mL 的 10% HCl,置于电热板上加热 40 min,取下,冷却过滤。滤渣用 30 mL(1+2)王水溶解,置于电热板上加热 1 h,冷却过滤,滤液移入 100 mL 容量瓶中,残渣用少量水洗 3 遍,合并于容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

在选定的条件下,以金标准溶液绘制工作曲线,采用 ICP-AES 测定金的谱线(208.2 nm)强度,同时测定硅的谱线

(251.6 nm)的强度,按给定的谱线校正系数公式,对金的强度进行校正,并计算金的含量。

(2)将灼烧后的矿样倒入 500 mL 烧杯中,加 30 mL(1+2)王水,置于电热板上加热 1 h,冷却过滤,活性炭吸附柱动态吸附、富集滤液中的金。灰化除去活性炭后,用稀王水溶解金,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀<sup>[11]</sup>。

在波长 242.8 nm 处,用空气-乙炔火焰原子吸收光谱测定金矿中金含量。

## 2 结果及讨论

### 2.1 测定条件的优化

#### 2.1.1 分析线的选择

经查询仪器光谱库,参考有关文献,结合所分析样品中各元素含量及其对金元素测定干扰情况的实验结果,综合考虑选择干扰少、背景低、信噪比高的 208.206 nm(光谱级次 161)为金的分析谱线。谱线选择如表 1 所示(含干扰元素测定谱线)。

Table 1 Analytical wavelengths for Au and matrix elements

元素	Au	Zn	Si	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn
测定波长/nm	208.206	202.548	251.627	766.419	589.592	183.801	285.213	238.204	327.396	167.081	260.569
光谱级次	161	166	133	44	75	182	117	140	102	200	128

#### 2.1.2 仪器参数的选择

通过正交实验,综合考虑灵敏度和基体的影响,对泵速(120, 130, 140 r · min<sup>-1</sup>)、RF 功率(950, 1150, 1350 W)和雾化气压力(25, 30, 2.4 × 10<sup>5</sup> Pa)进行优化,最优条件:泵速为 130 r · min<sup>-1</sup>,RF 功率为 1350 W,雾化气压力为 2.4 × 10<sup>5</sup> Pa,长波扫描时间为 20 s,短波扫描时间为 10 s,辅助气流量为 0.50 L · min<sup>-1</sup>。

#### 2.1.3 酸种类及浓度对测定的影响

分别试验了硝酸、盐酸、硫酸、磷酸和王水对测定的影响。结果表明,随酸浓度的增加,金的谱线强度均有减小的趋势。当硝酸含量在 0.0%~10.0%(φ)、盐酸含量在 0.0%~20.0%(φ)、硫酸含量在 0.0%~1.0%(φ)、磷酸含量在 0.0%~2.0%(φ)、王水含量在 0.0%~10.0%(φ)范围内对金测定强度值影响不显著。可见,硫酸、磷酸对金的测定影响较大,因此,实验时应将矿样进行灼烧,以消除硫、磷对金测定的影响。并且在保证矿样中的金能够全部溶解的同时加入尽量少的王水,实验选择测定溶液中保持王水含量为 10.0%(φ),并在测定时使标准溶液中酸含量与样品中一致以消除干扰。

### 2.2 共存元素对测定的影响及消除

#### 2.2.1 共存元素对测定的影响

分别试验了不同浓度的 Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe 等基体元素对金测定的影响。结果表明,对于 5 μg · mL<sup>-1</sup> Au, Al, K 和 Na 浓度小于 500.00 μg · mL<sup>-1</sup>, Fe, Ca 和 Mg 的浓度小于 200.00 μg · mL<sup>-1</sup>, Cu 的浓度小于 100.00 μg · mL<sup>-1</sup>时,对分析线 Au208.2 基本无干扰。硅对

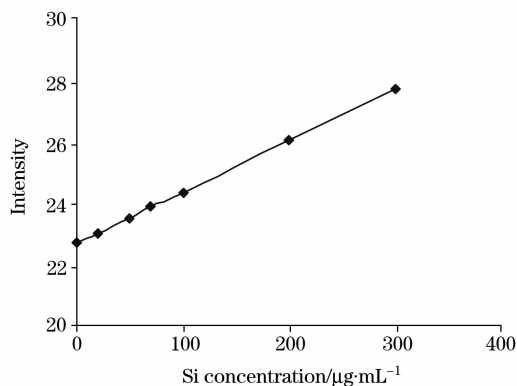


Fig. 1 Influence of Si to Au 208.2 nm

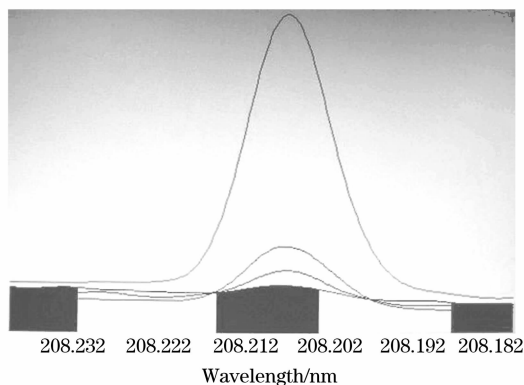


Fig. 2 Overlap spectral interference of different content Si with Au 208.2 nm

金测定的干扰较大,且随 Si 浓度的增大成线性趋势增大,见图 1。实验表明, Si 对金分析线 Au208.2 所产生的干扰是由于谱线重叠所致,见图 2,因此实验时应对 Au 强度进行校正,以求得准确的金含量。

### 2.2.2 干扰的消除

#### (1) 基体分离法

试剂的选择:按方法 1.3.2(1),试验了 2%~20%( $\rho$ )的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、乙酸和盐酸对基体元素的溶出效果。结果表明,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和乙酸酸性太弱,不能很好地将矿样中的基体元素溶解,而盐酸作为一种强酸,对矿样基体元素有较好的溶出效

果。随酸浓度的增加,基体元素的溶出量增加,但大于 10% 后,溶出量不再增加;同时,用 HCl 溶液分离基体时,未检测到金溶出,故用 HCl 溶液预处理矿样的方法是可行的。

对盐酸用量实验表明,用 100 mL 10%( $\rho$ )的 HCl 溶液溶解 10 g 矿样,能使测定液中的盐含量下降 80%左右(见表 2)。再增加酸用量,基体元素溶出量不再增加。

煮沸时间:试验了不同煮沸时间对基体元素溶出效果的影响。结果表明,随着煮沸时间的增加,基体元素的溶出量增加,但煮沸时间增加至 40 min 后,溶出效果变化不大。故实验选择对矿样加热 40 min 以除去部分基体元素。

Table 2 Diffluence of matrix elements by 10% HCl

	溶出百分率/%								
	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Si	Na	Au
10% HCl 100 mL	0.47	1.38	0.03	1.16	0.48	0.18	0.27	0.21	未检出
王水 30 mL(1+2)	0.65	1.38	0.04	1.26	0.97	0.23	0.34	0.41	

#### (2) 干扰系数法校正硅对金的干扰

通过实验求出表征基体或其他干扰元素对分析元素的干扰系数,进而对分析元素进行光谱干扰校正。

干扰系数

$$K = X/C_N \quad (1)$$

式中  $X$  为干扰元素在分析元素波长处所贡献的浓度  $c'$ (或强度  $I'$ ),即“背景等效浓(强)度”,  $C_N(I_N)$  为仪器确定的干扰元素浓(强)度。

测定方法为:分别配制一系列不同浓度的 Si 标准溶液,在与金元素相同的测定条件下测定选定波长处的强度,并求出相应的干扰系数方程。样品分析时在测定金元素的同时还需要测定 Si 元素的强度。

实验表明,硅 251.6 nm(光谱级次 133)在测定条件下,谱线强度适中,不受共存元素的影响,故选择 Si251.6 nm 线作为校正硅干扰的校正线,实验测得 Si251.6 nm 对分析线 Au208.2 nm 的干扰系数方程为

$$I'_{\text{Au}} = 0.0027 I_{\text{Si}} - 0.0402 \quad (2)$$

式中  $I'_{\text{Au}}$  是基体 Si 对 Au 产生的背景等效强度,  $I_{\text{Si}}$  是

Si251.6 nm 强度值。金的真实强度  $I_{\text{Au}}$  为测定强度  $I$  与背景等效强度  $I'_{\text{Au}}$  之差,即

$$I_{\text{Au}} = I - I'_{\text{Au}} \quad (3)$$

测定矿样时,根据所测 Si 强度,对 Au 强度值进行校正,以求得准确的 Au 浓度。

### 2.3 检出限

按仪器工作条件对空白溶液进行 11 次测定,计算其标准偏差,以 3 倍的标准偏差对应的试液浓度为检出限,计算得金的检出限为  $0.010 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,按 10 g 样品制成 100 mL 试液计,对于金矿的检出限为:  $0.10 \text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

2.4 样品分析按 1.3 样品分析方法处理矿样,用 ICP-AES 测定高硫尾矿中金的含量。根据 Si 的干扰系数方程,对方法 1.3.2(1)的 Au 强度进行校正,再根据 Au 的工作曲线求出 Au 含量。结果如表 3 所示。

由表 3 可见,校正后方法(1)与方法(2)结果相近,可以认为干扰系数方程很好地消除了基体元素对金元素测定的干扰问题。

Table 3 Analytical results of Au in mine sample( $n=8$ )

	测定 Au 强度	Au 含量/( $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ )	Si 强度	校正后 Au 强度	校正后 Au 含量/( $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ )	RSD/%
方法(1)	1.61	4.44	392.15	0.96	2.65	1.90
方法(2)					2.70	

## 3 结 论

建立了利用 ICP-AES 测定矿样中痕量金的分析方法,确定了仪器的最佳工作条件和各元素的分析谱线,并在选定条件下研究了酸种类和用量及基体元素对测定的影响。

对矿样进行高温灼烧去除碳、硫,并分离部分基体元素

降低盐含量。采用 10% HCl 的矿样进行预处理,除去大部分基体,有效降低试剂中的盐含量,残留的基体元素除硅外不干扰测定。采用干扰系数方程法消除基体 Si 的干扰。测定结果与用活性炭富集所得测定结果一致,故可满足矿样中痕量金的直接测定。方法无须复杂的预处理,简便、快速、准确,可用于尾矿的痕量金的直接测定。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Mustafa S, Mustafa T. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 656 - 661.
- [ 2 ] Liang P, Zhao E H, Ding Q, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63: 714.
- [ 3 ] HU Xiu-ying, SHEN Wei, DAI Ming-de, et al(胡秀英, 沈伟, 戴明德, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 1995, 23(8): 986.
- [ 4 ] Laleh T, Yadollah Y, Homeyra E, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 737.
- [ 5 ] Wu Y W, Jiang Z C, Hu B, et al. *Talanta*, 2004, 63:585.
- [ 6 ] Hang C Z, Hu B, Jiang Z C, et al. *Talanta*, 2007, 71: 1239.
- [ 7 ] Pohl P, Prusisz B, Zyrnicki W. *Talanta*, 2005, 67: 155.
- [ 8 ] XIAO Ming-fa, CHEN Shi-zhong, LU Deng-bo, et al(肖明发, 陈世忠, 陆登波, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2008, 28(2): 444.
- [ 9 ] JIN Xin-di, ZHU He-ping(靳新娣, 朱和平). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2001, 29(6): 653.
- [ 10 ] LAI Ya-wen, DUAN Tai-cheng, GAN Shu-cai, et al(来雅文, 段太成, 甘树才, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2002, 30(11): 1363.
- [ 11 ] Sofija M R, Snezana D N, Ljuba M M. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547: 144.
- [ 12 ] Demetrius G T, Anastasios V T, Paraskevas D T. *Talanta*, 2007, 72: 277.
- [ 13 ] LI Hui-zhi, ZHOU Chang-li, LUO Chuan-nan, et al(李惠芝, 周长利, 罗川南, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2002, 30(2): 253.
- [ 14 ] WAN Yi-qun, LIAO Kun, GONG Tao(万益群, 廖坤, 龚涛). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2000, 28(12): 1563.
- [ 15 ] Beata Z, Rafal S. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62: 1147.
- [ 16 ] JIANG Guo-jun(姜国君). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 1993, 13(06): 29.

## Determination of Trace Au in Mine Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

JI Chun-hong<sup>1</sup>, LI Jian-qiang<sup>1\*</sup>, HUANG Wen-jie<sup>1</sup>, BAO Rui<sup>2</sup>, GUO Ru<sup>1</sup>, HU Jun-jie<sup>1</sup>

1. School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Innova Superconductor Technology Co. Ltd., Beijing 100176, China

**Abstract** A method for the determination of trace gold by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) in mine sample was proposed. The instrument parameters were optimized and the media of solution and interferences were studied systemically. The results showed that in less than 10% ( $\varphi$ ) aqua regia medium, the acids had no influences on the determination, and after removing common cations in mineral samples by using 10% hydrochloric acid ( $\varphi$ ), the residual matrix elements had no effect on the determination of Au with ICP-AES. The silicon in samples had serious spectral interference to Au 208.2 nm, and the spectral interference was corrected with interference coefficient using the 251.6 nm silicon line. With 10% HCl to remove the matrix and interference correction coefficient to eliminate the interference of silicon, trace gold in high-sulfur tailings samples was determined, the result was identical with the reference values by the method of enrichment with activated carbon-atomic absorption spectrometry. Under the experimental conditions, the detection limit for gold in mine sample was  $0.10 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ .

**Keywords** ICP-AES; Trace gold; Matrix interference; Interference correction coefficient

(Received Jun. 6, 2009; accepted Sep. 8, 2009)

\* Corresponding author