

文章编号: 0254-5357(2008)04-0316-03

## 电感耦合等离子体发射光谱法测定锑精矿中多种微量元素

袁爱萍, 汪静玲, 覃然, 唐艳霞, 黄玉龙  
(广西出入境检验检疫局, 广西南宁 530028)

**摘要:**建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定锑精矿中10种微量元素Zn、Cd、Pb、Si、Mn、Fe、Mg、Ca、Cu、Ag的快速定量分析方法。探讨了锑精矿的溶样方法,发现采用氢溴酸挥锑后用浓酸溶解样品,稳定性较好。优化了仪器参数条件,对样品中各元素做加标回收试验。与原子吸收光谱法测定比较,方法检出限低,精密度(RSD,  $n=11$ )均小于6%,回收率为89.4%~108.0%,能满足进出口对锑精矿中杂质元素的检测要求。

**关键词:**电感耦合等离子体发射光谱法;微量元素;锑精矿

中图分类号:O657.31 文献标识码:B

## Determination of Micro Amount of Elements in Antimony Concentrates by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

YUAN Ai-ping, WANG Jing-ling, QIN Ran, TANG Yan-xia, HUANG Yu-long  
(Guangxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanning 530028, China)

**Abstract:** A method for the determination of micro-amount of Zn, Cd, Pb, Si, Mn, Fe, Mg, Ca, Cu and Ag in antimony concentrates by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was developed. The sample was dissolved with concentrated HCl after removing antimony by hydrobromic acid. The instrument operation parameters were optimized. The recovery of the method for these elements were 89.4%~108.0% with precision of less than 6% RSD ( $n=11$ ). Compared with AAS, the method provides advantages of low detection limits, good precision, high analytical efficiency. The method is suitable for entry-exit inspection of antimony concentrates.

**Key words:** inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES); micro-amount of element; antimony concentrate

近年来,我国从俄罗斯等国大量进口锑精矿,以满足国内生产的不足。锑精矿中含有的有毒有害元素对人体健康和环境构成危害,为严防有毒有害物质的进入,有必要建立准确、灵敏、快速简便的检测方法,为外贸的便捷通关提供技术保障。目前锑精矿化学分析国标<sup>[1]</sup>中对锑精矿中As、Pb、Zn、Se、Hg、S、Au的检验方法作了规定,每种方法仅能检测一种元素,有学者对以锑为基体的矿物中微量元素进行过研究<sup>[2-11]</sup>,这些方法或手续繁琐,分析时间长,且使用有毒试剂,或可同时测定元素不多。为尽快与实际工作要求相接轨,有必要研究和建立锑精矿中多种微量元素的快速、定量、连续分析方法。本文采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定锑精矿中10种微量元素Zn、Cd、Pb、Si、Mn、Fe、Mg、Ca、Cu、Ag,方法具有可同时测定的

元素多、全分析的时间短、分析成本低的优点,同时避免了使用有毒有害试剂,检出限能满足日常检测要求。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及工作条件

等离子体发射光谱仪(美国利曼公司),其工作条件为:中阶梯光栅分光系统,频率40.68 MHz,射频功率1100 W,冷却气流量16 L/min,辅助气流量0.2 L/min,雾化室压力0.31 MPa(45 psi),提升量0.9 L/min,观测高度15 mm。

#### 1.2 样品和主要试剂

高纯锑粉[纯度 $\alpha(\text{Sb})=99.999\%$ ]

Zn、Cd、Pb、Si、Mn、Fe、Mg、Ca、Cu、Ag为国家实物标准储备溶液(NCS)1 g/L。

收稿日期:2007-12-20;修订日期:2008-02-14

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科研项目资助(2004IK00079)

作者简介:袁爱萍(1960-),女,广西南宁市人,高级工程师,从事分析测试研究。E-mail:yap60@163.com。

酒石酸溶液质量浓度分别为 100 g/L、200 g/L。

HCl、HNO<sub>3</sub>、王水等试剂，HBr(体积分数 φ > 40%)。

所用酸均为优级纯，其他试剂均为分析纯。实验用水均来自 Aquapro 超纯水系统的纯水(电阻率为 18.2 mΩ·cm)。

### 1.3 样品处理及测定

准确称取样品 0.500 g，置于 150 mL 烧杯中，用少量二次蒸馏水润湿，加入 15 mL 浓 HCl 加热驱除，待 H<sub>2</sub>S 气体完全逸出后，加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub>、3 mL HBr 加热溶解，蒸干，再加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub>、2 mL HBr 加热将溶液蒸至近干。稍冷却后加入 5 mL 浓 HCl、10 mL 100 g/L 酒石酸溶液，加热至微沸 2 min，冷却至室温，用 0.12 mol/L HCl 洗涤并转移至 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，过滤待测。随同试样做锑基体空白试验，此溶液为 A 液，用于低浓度元素的测定(氧化锑精矿中 Cu、Cd、Mg、Mn、Si，硫化锑精矿中 Ca、Cd、Mg、Mn、Si)。

测 Ag 样品前部分处理相同，第二次蒸至近干后，稍冷，加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub>，加热至微沸，冷却至室温，用 0.16 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗涤并转移至 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，过滤待测，随同样品做锑基体空白试验。

B 液：取 A 液 5 mL 置于 50 mL 容量瓶中，用 0.6 mol/L HCl 稀释至刻度，摇匀，用于高浓度元素的测定(氧化锑精矿中 Pb、Fe、Zn、Ca，硫化锑精矿中 Pb、Fe、Zn、Cu)。空白随同 A 液稀释。

空白试验：称取 0.24 g 高纯锑粉与样品溶解方法一样溶解做样品空白试验。

### 1.4 标准溶液的配制及标准曲线的校正

根据样品中杂质的大致含量用单元素标准储备溶液逐级稀释为标准溶液，配制成 BLK、STD1、STD2，酸介质为 0.8 mol/L HNO<sub>3</sub>；STD3、STD4 和 BLK，酸介质为 0.6 mol/L HCl，标准曲线校正溶液见表 1。

表 1 标准溶液的配制  
Table 1 Preparation of standard solution

标准溶液 系列	$\rho_B$ (mg·L <sup>-1</sup> )									
	Ag	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Pb	Zn
BLK	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
STD1	2.0									
STD2	4.0									
STD3		2.5	2.0	4.0	20.0	2.0	2.0	4.0	20.0	10.0
STD4		5.0	4.0	8.0	40.0	4.0	4.0	8.0	40.0	20.0

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析线的选择

选择测定波长时既要最大限度地避开光谱干扰，又要考虑分析灵敏度和准确性，每个元素都有多条谱线可供选择。试验中，通过对试样进行定性扫描，确定试样中拟分析的杂质成分，为此配制了 Zn、Cd、Pb、Si、Mn、Fe、Mg、Ca、Cu、Ag 的单一元素标准溶液，对每一元素在其他 9 个元素不同的测定波长处所产生的光强进行了考察，通过对试验结果的研究比较，10 个元素选择了干扰相对较少的波长作为测定波长(见表 2)。

表 2 元素测定波长和扣背景点

Table 2 The analytical spectral lines and background subtraction points

元素	波长 λ/nm	扣背景点/步数		元素	波长 λ/nm	扣背景点/步数	
		BGC1	BGC2			BGC1	BGC2
Ag	328.0	9	28	Mg	279.5	6	26
Ca	317.9	8	29	Mn	257.6	8	29
Cd	214.4	6	27	Pb	220.3	7	29
Cu	324.7	8	25	Si	251.6	5	26
Fe	259.9	8	24	Zn	206.2	7	24

### 2.2 元素间光谱的相互干扰

分别配制各元素的单一标准溶液，待仪器稳定后，依次分别测定其他元素在该元素测定波长处的表现浓度，得出表现浓度与该干扰元素浓度的比值 IEC 系数均 ≤ 0.001，不需要进行光谱干扰校正。

### 2.3 溶样方法的选择

样品分解有碱熔法和酸溶法，根据作者工作和前人<sup>[12]</sup>的工作表明，对于锑精矿来说，碱熔法温度太低，分解锑精矿困难，温度太高，锑精矿里的较多微量元素会挥发损失，所以碱熔法不适用于锑精矿的分解，故采用酸溶法溶解锑精矿。因为硫化锑精矿比氧化锑精矿难处理，因此，重点考察硫化锑精矿的溶解方法。通过试验，筛选了如下几个溶解方法进行比较。

方法一(挥锑)：详见 1.3 节样品处理。

方法二(不挥锑)：按 1.3 节操作，将“加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub>、3 mL HBr 加热溶解，……，加热至微沸 2 min，冷却至室温”改为“加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 继续加热溶解至溶液澄清，然后加入 2 mL 浓 HCl、5 mL 200 g/L 酒石酸加热至微沸，取出冷却”，其余同。

测 Ag 样品前部分处理相同，至“加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 继续加热溶解至溶液至清”，稍冷，加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub>，小心加热至微沸，冷却至室温，用 0.16 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗涤并转移至 50 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，过滤待测。随同样品做锑基体空白试验。

方法三(不挥锑)：称取 0.5000 g 样品，置于 150 mL 烧杯中，用少量二次蒸馏水润湿，加入 15 mL 王水，置于电炉上加热溶解至清，稍冷，加入 5 mL 200 g/L 酒石酸溶液，加热至微沸，冷却，用二次水洗涤并转移至 50 mL 容量瓶中，然后按 1.3 节“稀释至刻度，……”后续步骤进行。

硫化锑精矿样品由以上三种不同的溶样方法处理后进行测定，表 3 结果表明，方法三测的 Cu、Cd、Fe、Pb 和方法二测的 Si、Mn 相对来说偏差较大。比较上述所采用溶解试样的方法，本试验选择方法一(挥锑)溶解试样。

### 2.4 方法的检出限和精密度

按测定方法对硫化锑精矿进行了 9 次测定，计算其相对标准偏差(RSD)，同时对试剂空白进行 11 次测定，计算标准偏差，以 3 倍的标准偏差对应的浓度定为检出限，由表 4 结果可见，各元素的检出限低，方法精密度(RSD，n=11)均小于 6%。

表 3 硫化锑精矿不同的溶解方法测定值比较

Table 3 Comparison of analytical results of elements in antimony sulphide concentrates with different dissolution methods

元素	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			元素	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
	方法一	方法二	方法三		方法一	方法二	方法三
Ag	2.21	2.23	2.17	Fe	169	166	177
Ca	1.97	2.02	2.01	Mn	0.343	0.286	0.384
Cu	7.05	6.80	7.44	Pb	385	380	345
Cd	5.59	5.52	4.89	Zn	40.4	40.5	39.4
Mg	0.218	0.210	0.201	Si	0.223	0.113	0.177

表 4 检出限和精密度试验

Table 4 Detection limits and precision tests of the method

元素	RSD/%	检出限		元素	RSD/%	检出限	
		$L_D / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$L_D / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			$L_D / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$L_D / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Ag	1.97	0.67		Fe	5.96	0.11	
Ca	1.58	0.33		Mn	1.46	0.01	
Cu	1.677	0.08		Pb	2.33	0.53	
Cd	1.79	0.03		Zn	2.73	0.02	
Mg	1.58	0.01		Si	3.97	1.30	

2.5 样品加标回收试验及仪器检测比对试验

平行称取 4 份氧化锑精矿样品,在两份样品中分别加入等量浓度的待测元素标准溶液,按 1.3 节样品处理的步骤同时对上述样品进行消解,定容后,在表 2 选定的条件下,测定各元素的浓度,随同试样处理做 Sb 基体空白扣除,由表 5 结果可见,方法回收率为 89.4%~108.0%。

表 5 回收率试验

Table 5 Recovery test of the method

元素	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			回收率	元素	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			回收率
	样品	加入	测定值			样品	加入	测定值	
Mg	1.22	1	2.17	95.0	Zn	4.84	2	6.88	102.0
Mn	0.137	1	1.11	97.3	Cd	0.536	1	1.59	105.4
Fe	14.1	10	24.9	108.0	Ca	44.6	10	54.4	98.0
Cu	0.993	1	2.02	102.7	Si	0.636	1	1.53	89.4
Ag	0.113	1	1.02	90.7	Pb	55.6	10	65.4	98.0

应用本法测定锑精矿中各元素,表 6 结果表明,本法与原子吸收光谱法和其他三家实验室测定结果一致。

3 结语

对锑精矿中杂质元素的测定进行初步探讨,建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)同时测定锑精矿中 10 种元素的分析方法。比较了多种酸溶样方法,最终选择氢溴酸-硝酸-高氯酸法分解样品,稳定性较好,在对样品光谱扫描确定被测元素后,进行谱线选择,通过条件试验优化了 ICP-OES 测定锑精矿中 Ag、Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Mn、Pb、Si、Zn 元素的仪器参数,能有效消除干扰,考察了 ICP-OES 测定锑精矿中上述元素的精密度和检出限,精密度和准确性能满足进出口对锑精矿中杂质元素的检测要求。由于硫化

锑精矿中硫含量高达 20% 左右,进行样品分解,务必先加入适量的 HCl,使样品中的硫生成 H<sub>2</sub>S 挥发溢出。

表 6 测定结果比对<sup>①</sup>

Table 6 Analytical results of the elements in antimony concentrates

元素	氧化锑矿				
	AAS 法	本法	辽宁	河南	广西
Ag	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0020
Ca	0.36	0.35	0.33	0.33	0.36
Cd	0.023	0.023	0.021	0.021	0.020
Cu	0.056	0.055	0.055	0.056	0.055
Fe	0.56	0.57	0.53	0.54	0.53
Mg	0.019	0.019	0.019	0.020	0.016
Mn	0.0080	0.0079	0.0078	0.0080	0.0078
Pb	1.34	1.34	1.32	1.36	1.29
Zn	0.20	0.20	0.19	0.20	0.18

元素	硫化锑矿				
	AAS 法	本法	辽宁	河南	广西
Ag	0.021	0.022	0.021	0.022	0.022
Ca	0.026	0.027	0.028	0.028	0.025
Cd	0.014	0.014	0.013	0.014	0.012
Cu	0.33	0.33	0.30	0.32	0.30
Fe	6.95	6.96	6.90	7.00	7.09
Mg	0.0040	0.0039	0.0036	0.0037	0.0040
Mn	0.024	0.023	0.020	0.019	0.020
Pb	9.26	9.25	9.31	9.30	9.13
Zn	1.02	1.03	1.01	1.02	0.99

① 辽宁、河南、广西地矿实验室采用 ICP-OES 法测定。

4 参考文献

[1] GB/T 15080.1~15080.9—1994 锑精矿化学分析方法[S].  
 [2] 刘维理,周正祥. 锑精矿中锡的快速测定[J]. 理化检验: 化学分册, 1999, 35(12): 540-541.  
 [3] 梁奕伦. 火焰原子吸收光谱法测定锑精矿中的钨[J]. 光谱实验室, 1995, 12(5): 52-54.  
 [4] 梁云生. 双硫脲-四氯化碳萃取光度法测定锑矿中汞[J]. 云南冶金, 1996, 25(5): 47-49.  
 [5] 李广明, 宋雪玲, 谷维国, 王利华. 高频-红外吸收光谱法测定硫化锑精矿中总硫[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(8): 378-379.  
 [6] 袁爱萍, 唐艳霞, 黄玉龙, 汪静玲, 覃然, 吴健玲, 蒙文飞. 氢化物-原子荧光法测定锑精矿中痕量砷、汞的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(8): 1553-1556.  
 [7] 冯先进, 李培. 锑矿中杂质元素的 ICP-OES 法测定方法研究[J]. 矿冶, 2006, 15(2): 89-90.  
 [8] 袁齐. ICP-AES 直接测定锑产品中杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(4): 540-541.  
 [9] 梁宏观. IRIS(CID)-ICP-AES 法同时测定炼锡中 Pb、Fe、Cu、As、Bi、Hg 和 Se 的含量[J]. 光谱实验室, 1998, 15(1): 73-76.  
 [10] 吕春秋, 查美仪. ICP-ES 法测定锡氧粉中微量砷、铜、铁、铅和钨[J]. 现代商检科技, 1997, 7(6): 32-34.  
 [11] 张坚镛. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定锑矿中砷铅铜钨[J]. 广东有色金属学报, 1993, 3(2): 154-156.  
 [12] 林世光. 冶金化学分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 265-273.