

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 云南昆阳磷矿黑色页岩中钒钼镍

冯晓军,薛菁,杨晓燕,史鑫

(国家磷资源开发利用工程技术研究中心,云南昆明 650600)

摘要:黑色页岩中碳含量较高,共存元素较多。碳质残渣因消解不完全会堵塞仪器进样系统,同时吸附钒、钼、镍,导致结果偏低。为了消除碳对钒、钼、镍测定的干扰,对黑色页岩进行了高温灼烧预处理试验。同时进行了不同酸度的盐酸介质对钒、钼、镍谱线强度的影响、共存元素的干扰等条件试验。确定采用在750℃马弗炉中灼烧除碳后,经硝酸-氢氟酸-高氯酸消解处理样品,盐酸酸化提取定容后,选择V 311.071 nm、Mo 202.031 nm、Ni 231.604 nm为分析谱线,选取耐氢氟酸雾化器进样,使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钒、钼、镍,从而建立了云南昆阳磷矿黑色页岩中钒、钼、镍的分析方法。在仪器最佳工作条件下,各元素校准曲线的线性相关系数均大于0.9995;方法检出限为1.2~8.1 μg/g。方法应用于云南昆阳磷矿黑色页岩样品中钒、钼、镍的测定,结果的相对标准偏差(RSD,n=11)为0.91%~5.1%,各元素的加标回收率为96%~102%。按照实验方法测定水系沉积物国家标准物质(GBW 07306、GBW 07311、GBW 07312)中钒、钼、镍,测定值与认定值基本一致。

关键词:硝酸-氢氟酸-高氯酸;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);云南昆阳磷矿;黑色页岩;钒;钼;镍

中图分类号:O657.31;TF03⁺¹

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)09-0053-06

黑色页岩富含有机质及分散黄铁矿、菱铁矿而显黑色,常具极薄层理,外貌似炭质页岩。厚度大时,可成为良好的生油岩系。并伴生有较厚的磷块岩矿床、钒矿床和镍、钼多元素硫化物矿床。云南昆阳磷矿是我国下寒武统黑色页岩中赋存的最大磷块岩矿床^[1]。通过对黑色页岩岩石学特征、元素地球化学特征进行系统研究,并详细分析微量元素的富集成因,结果表明:黑色页岩主要形成于静水还原的浅海一半深海缓坡环境,层状元素富集带为沉积成因,海底热流体提供了丰富物质来源。总体上,Co、Be、Mn、Ga等元素含量较低;V、Mo、Ni等元素的含量较高,多数超过北美页岩平均值;以Mo、Ni为主的多元素富集层通常位于磷块岩之上,以V为主的多元素主要赋存于黑色硅质页岩矿物水云母中^[2]。其中有机碳(TOC)质量分数可达2%以上,远高于其他元素富集层。因此准确测定黑色页岩中V、Mo、Ni含量,对云南昆阳磷矿黑色页岩的开发和利

用具有重要的参考价值。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有检出限低、精密度高、动态线性范围宽、基体效应小、可进行多元素同时测定等特点,已成为岩石样品中微量元素测定的常用分析方法。但ICP-AES测定黑色页岩中V、Mo、Ni的报道较少^[3]。由于黑色页岩中V、Mo、Ni含量较低,碱熔法因溶液含盐量高,测定元素时,需进行高倍稀释,影响低含量元素的检出和测定。黑色页岩中V主要赋存于黑色硅质页岩中,常规的HCl、HNO₃无法溶解,不能准确测定V元素;而HF可以彻底分解黑色硅质页岩中V。同时,由于黑色页岩中有机质含量高,采用酸溶法直接进行样品消解时往往会因为消解不完全留下碳质残渣从而影响分析结果的准确性^[4-9]。本文采用高温灼烧除碳后,用HF-HNO₃-HClO₄消解黑色页岩样品。讨论了溶液酸度的选择、共存元素的干扰、C对V、Mo、Ni最终测定结果的影响,以

收稿日期:2018-05-29

基金项目:云南省科技领军人才计划项目(2014HA004)

作者简介:冯晓军(1968—),男,教授级高级工程师,主要从事X射线荧光光谱和电感耦合等离子体原子发射光谱的分析

测试及实验室管理;E-mail:fxj680703@21cn.com

HCl 为测定介质,建立了使用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定云南昆阳磷矿黑色页岩中 V、Mo、Ni 的方法,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP7400 型全谱直读等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司);配置耐氢氟酸雾化器和雾化室;iTEVA 操作软件。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器最佳工作参数

Table 1 Optimal operating conditions for instrument

仪器参数 Instrument parameter	设定值 Set value	仪器参数 Instrument parameter	设定值 Set value
发射功率/W	1150	蠕动泵泵速/(r/min)	50
冷却气流量/(L/min)	12	样品提升量/(mL/min)	1.5
辅助气流量/(L/min)	0.5	样品冲洗时间/s	30
雾化气压力/MPa	0.2	短波积分时间/s	7
垂直观测高度/mm	12	长波积分时间/s	5

1.2 主要试剂

水系沉积物国家标准物质 GBW 07306、GBW 07311、GBW 07312(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

V、Mo、Ni 单元素标准储备溶液(钢铁研究总院):1000 mg/L;V 标准工作溶液:20 mg/L,由 V 标准储备溶液逐级稀释而成;Mo 标准工作溶液:5.00 mg/L,由 Mo 标准储备溶液逐级稀释而成;Ni 标准工作溶液:10.00 mg/L,由 Ni 标准储备溶液逐级稀释而成。

HF、HNO₃、HClO₄、HCl 均为优级纯;高纯 Ar 气(纯度大于 99.99%);实验用水为超纯水(电阻率为 18 M·cm,20 °C)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理

准确称取 0.30 g(精确至 0.0001 g)样品放于瓷坩埚中,将瓷坩埚放入马弗炉,由室温升至 750 °C 后灼烧 1 h,取出冷却。用少量水将样品残渣全部转移至聚四氟乙烯烧杯中,依次加入 15 mL HNO₃、10 mL HF、2 mL HClO₄,于 200 °C 电热板加热至 HClO₄ 冒烟至近干,稍冷后,加入 10 mL HCl 溶解盐类,冷却,溶液转移至 100 mL 塑料容量瓶中,定容,摇匀。过滤后,待测。随同样品做空白试验。

1.3.2 标准溶液系列的配制

准确分取一定体积的各元素标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,并控制溶液介质为 10% (V/V) HCl,标准溶液系列中各元素的质量浓度见表 2。

表 2 标准溶液系列中各元素质量浓度

Table 2 Mass concentration of each element for standard solution series

元素 Element	空白 Blank	标准 1 Standard 1	标准 2 Standard 2	标准 3 Standard 3	标准 4 Standard 4	标准 5 Standard 5	mg/L
V	0	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00	
Mo	0	0.010	0.020	0.040	0.080	0.10	
Ni	0	0.20	0.40	0.80	1.00	2.00	

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法

2.1.1 C 对 V、Mo、Ni 测定的影响

直接用 HF-HNO₃-HClO₄ 消解黑色页岩样品,碳质残渣因消解不完全会堵塞仪器进样系统,同时碳质残渣会吸附 V、Mo、Ni,导致结果偏低。为了避免这种情况,需要将样品置于高温炉中灼烧除 C。为了验证处理效果,将水系沉积物标准物质 GBW 07306、云南昆阳磷矿黑色页岩 K-8 和 K-18 两个验证样品分为两组,第 1 组按 1.3.1 方法预处理,第 2 组直接用 HF-HNO₃-HClO₄ 消解处理后按照实验方法测定,两组样品中各元素测定结果见表 3。由

表 3 可知:第 1 组测定结果与认定值或参考值基本一致;直接用 HF-HNO₃-HClO₄ 消解处理的第 2 组样品测定结果普遍低于灼烧除 C 后消解的第 1 组。由此可知,除不除 C 对待测元素的准确测定影响较大。实验采用先灼烧除 C 再对样品进行消解的方法处理样品。

2.1.2 溶液酸度

由于 ICP-AES 分析的是样品溶液,样品溶液的酸度、黏度、密度及表面张力等物理性质对提升量、雾化效率的影响会导致化学干扰造成光谱强度值发生变化^[10]。按 1.3.1 方法预处理水系沉积物标准物质 GBW 07311,分别使用 2% (V/V, 下同)、5%、10%、15%、20%、25% HCl 介质定容,用 ICP-AES

表 3 灼烧后消解、直接消解对测定结果的影响

Table 3 Influence of digestion after burning and direct digestion on determination results $\mu\text{g/g}$

元素 Element	方法 Method	GBW07306		K-8		K-18	
		测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	参考值* Reference value	测定值 Found	参考值* Reference value
V	灼烧后消解	141.97	142.01	164.02	164.12	42.13	42.15
	直接消解	133.23		132.10		31.82	
Mo	灼烧后消解	7.72	7.71	4.01	3.96	7.32	7.34
	直接消解	6.05		2.12		5.23	
Ni	灼烧后消解	77.76	77.96	58.14	58.20	59.66	59.78
	直接消解	74.32		56.47		55.28	

注: * 云南昆阳磷矿黑色页岩 K-8 和 K-18 样品中 V、Mo、Ni 3 元素的参考值由德国克劳斯-塔尔工业大学采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定。

测定样品中 V、Mo、Ni 的变化情况, 并以此为依据选择最佳介质酸度, 见表 4。由表 4 可知: 2%、5% HCl 介质中 Ni 的测定结果较认定值偏低, 20%、25%

HCl 介质中 V、Mo、Ni 的测定结果较认定值偏低, 而 10%、15% HCl 介质中 V、Mo、Ni 测定结果与认定值较吻合, 因此实验选择样品溶液介质为 10% HCl。

表 4 不同盐酸酸度对测定结果的影响

Table 4 Effect of different hydrochloric acid acidity on determination results $\mu\text{g/g}$

元素 Element	认定值 Certified	测定值 Found					
		2% HCl	5% HCl	10% HCl	15% HCl	20% HCl	25% HCl
V	47.08	47.02	47.06	47.12	47.10	45.21	44.32
Mo	5.91	5.84	5.88	5.88	5.89	5.12	4.88
Ni	14.30	10.26	11.34	14.28	14.26	12.37	11.65

2.2 分析谱线

从仪器 iTEVA 操作软件谱线库推荐的待测元素谱线中, 选择 V、Mo、Ni 各 3 条灵敏线作为分析谱线进行筛选。按表 2 配制各单元素标准溶液系列绘制校准曲线, 选择 K-7、K-11 黑色页岩样品溶液对待测元素各分析谱线进行扫描后对谱图进行叠加, 考察光谱干扰情况, 结果见表 5。结果表明, 按照“峰形好、干扰小、背景简单、信噪比高”为选择原则, 最终确定的各元素分析谱线为 V 311.071 nm、Mo 202.031 nm、Ni 231.604 nm。

2.3 共存元素的干扰

云南昆阳磷矿黑色页岩中含有大量的 Si、Fe、Al、Mg、Ca, 而 Si 在样品前处理时基本消除。为了研究 Fe、Al、Mg、Ca 对待测元素的影响, 配制 4.00 mg/L V, 0.040 mg/L Mo, 0.80 mg/L Ni, 而 Fe、Al、Mg、Ca 均为 0.60 g/L 的混合标准溶液(相当于 0.30 g 黑色页岩样品中 Fe、Al、Mg、Ca 质量分数为 20%), 而云南昆阳磷矿黑色页岩样品中 Fe 质量分数为 2%~5%、Al 为 6%~15%、Mg 为 1%~12%、Ca 为 3%~16%。按照实验方法测定混合标准溶液中各待测元素的质量浓度, 结果见表 6。由表 6 可

表 5 各元素谱线干扰情况

Table 5 Interference of the spectral line

of each element

元素 Element	分析谱线 Spectral line/nm	干扰谱线 Interference spectral line/nm	备注 Remark
V	292.402	Cr 292.368 干扰较大	
	309.311	右侧有 Cr 干扰	选择
	311.071	无	选择
Mo	202.031	无	选择
	203.844	右侧有 Cr 干扰、左侧有 Mn 干扰	
Ni	281.615	Mn 281.632 重合干扰	
	231.604	无	选择
	232.003	Cr 232.008 重合干扰	
	341.476	Co 341.474 重合干扰	

知: V、Mo、Ni 的测定结果分别为 3.96、0.038、0.78 mg/L, 这说明黑色页岩样品中 Fe、Al、Mg、Ca 的存在对待测元素的测定基本无干扰。

2.4 校准曲线和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列进行测定, 以待测元素的质量浓度为横坐标, 其对应的发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线, 线性回归方程和线性相关系数见表 7。在仪器最佳条工作条件下对空白

表 6 Fe、Al、Mg、Ca 元素的干扰试验结果

Table 6 Interference test results of Fe, Al, Mg, Ca

mg/L

元素 Element	理论值 Theoretical value	测定值 Found
V	4.00	3.96
Mo	0.040	0.038
Ni	0.80	0.78

溶液连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差计算方法中各元素的检出限,结果见表 7。

2.5 精密度与回收率试验

按照实验方法测定云南昆阳磷矿黑色页岩样品 K-11、K-15 中 V、Mo、Ni,并进行精密度和回收率试验,结果见表 8。从表 8 可以看出:测定结果的相对标准偏差(RSD,n=11)在 0.91%~5.1% 之间,回收

表 7 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

Table 7 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient of calibration curve and detection limit

元素 Element	波长 Wavelength/nm	线性范围 Linear range/(mg/L)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/(μg/g)
V	292.402	1.00~10.00	$y = 5036.482x - 0.874$	0.9999	8.1
Mo	202.031	0.010~0.10	$y = 71627.397x + 456.560$	0.9996	1.3
Ni	231.604	0.20~2.00	$y = 29384.67x + 52.461$	0.9997	1.2

表 8 精密度和回收率试验结果

Table 8 Test results of precision and recovery

元素 Element	K-11					K-15				
	测定值 Found/(μg/g)	RSD (n=11)/%	加标量 Added/(μg/g)	测定总量 Total found/(μg/g)	回收率 Recovery/%	测定值 Found/(μg/g)	RSD (n=11)/%	加标量 Added/(μg/g)	测定总量 Total found/(μg/g)	回收率 Recovery/%
V	251.84	3.2	100.00	351.24	99	649.21	0.91	300.00	950.23	100
			200.00	452.02	100			600.00	1251.81	100
			300.00	551.96	100			900.00	1543.31	99
Mo	5.00	5.1	2.00	6.94	97	7.01	4.3	4.00	10.88	97
			5.00	10.02	100			8.00	14.69	96
			8.00	13.10	101			12.00	19.03	100
Ni	54.96	4.1	25.00	79.54	98	64.01	3.9	30.00	94.35	101
			50.00	104.44	99			60.00	125.11	102
			75.00	130.02	100			90.00	153.24	99

率为 96%~102%,均满足分析测试要求。

3 样品分析

按照实验方法测定 GBW 07306、GBW 07311、GBW 07312 共 3 个水系沉积物标准物质中 V、Mo、Ni,结果见表 9。由表 9 可见,V、Mo、Ni 的测定值与认定值基本一致。

表 9 水系沉积物标准物质中 V、Mo、Ni 的测定结果

Table 9 Determination results of V, Mo and Ni in stream sediment certified reference materials

μg/g

元素 Element	GBW07306		GBW07311		GBW07312	
	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified
V	141.97	142.01	47.12	47.08	46.97	47.02
Mo	7.72	7.71	5.88	5.91	8.42	8.43
Ni	77.76	77.96	14.28	14.30	12.77	12.81

参考文献:

- [1] 徐林刚, LEHMANN Bernd, 张锡贵, 等. 云南昆阳磷矿黑色页岩微量元素特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 2014, 30(6): 1817-1827.
- [2] XU Lin-gang, LEHMANN Bernd, ZHANG Xi-gui, et al. Trace element distribution in black shales from the Kunyang phosphorite deposit and its geological significances [J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(6): 1817-1827.
- [3] 游先军, 田宗平, 李力, 等. 从湘西黑色页岩中提取钒的工艺研究[J]. 湿法冶金, 2008, 27(1): 31-34.
- [4] YOU Xian-jun, TIAN Zong-ping, LI Li, et al. Process research on extracting of vanadium from black shales[J]. Hydrometallurgy of China, 2008, 27(1): 31-34.
- [5] 孙友宝, 马晓玲, 李剑, 等. 封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定页岩中的多种微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 29-31.

- SUN You-bao, MA Xiao-ling, LI Jian, et al. Determination of multiple trace metallic elements in shale by ICP-AES in conjunction with closed pressurized acid decomposition-hydrochloric acid extraction technique[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(2): 29-31.
- [4] 王干珍, 汤行, 叶明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含碳质钒矿石中硅铝铁钒磷[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 30-34.
- WANG Gan-zhen, TANG Xing, YE Ming, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, vanadium and phosphorus in carbon-bearing vanadium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 30-34.
- [5] 孙友宝, 孙媛媛, 马晓玲, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定玄武岩中的8种微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4): 18-20.
- SUN You-bao, SUN Yuan-yuan, MA Xiao-ling, et al. Determination of eight trace elements in the basalt by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(4): 18-20.
- [6] 张宁. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中的钨钼[J]. 冶金分析, 2010, 30(10): 25-28.
- ZHANG Ning. Determination of tungsten and molybdenum in ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(10): 25-28.
- [7] 王风, 程相恩, 陈传伟. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼矿石中的钨钼[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): 53-56.
- WANG Feng, CHENG Xiang-en, CHEN Chuan-wei. Determination of tungsten and molybdenum in molybdenum ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 53-56.
- [8] 林翠芳. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜钼矿中铜和钼[J]. 冶金分析, 2014, 34(7): 60-64.
- LIN Cui-fang. Determination of copper and molybdenum in copper-molybdenum ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(7): 60-64.
- [9] 吕振生, 赵庆令, 李清彩, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中8种成分[J]. 冶金分析, 2010, 30(9): 47-50.
- LÜ Zhen-sheng, ZHAO Qing-Ling, LI Qing-cai, et al. Determination of eight components in tungsten ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(9): 47-50.
- [10] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

Determination of vanadium, molybdenum and nickel in black shale of Kunyang phosphate mine in Yunnan by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

FENG Xiao-jun, XUE Jing, YANG Xiao-yan, SHI Xin

(National Phosphate Resource Development and Utilization Engineering Technology Research Center,
Kunming 650600, China)

Abstracts: The black shale contained high content of carbon and many types of coexisting elements. Due to the incomplete digestion of carbon residue, the injection system of instrument was usually blocked. Meanwhile, vanadium, molybdenum and nickel could be also adsorbed, leading to the lower determination results. In order to eliminate the interference of carbon with the determination of vanadium, molybdenum and nickel, the black shale sample was pretreated by high-temperature burning. The influence of hydrochloric acid medium with different acidities on the spectral strength of vanadium, molybdenum and nickel was investigated. The interference tests of coexisting elements were also conducted. After removing carbon by burning in muffle furnace at 750 °C, the sample was digested in nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid system. After acidification by hydrochloric acid and dilution to constant volume, V 311.071 nm, Mo 202.031 nm and Ni 231.604 nm were selected as the analytical lines for determination of vanadium, molybdenum and nickel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The hydrofluoric acid resistant nebulizer was used for sample solution injection. Consequently, a determination method

of vanadium, molybdenum and nickel in black shale of Kunyang phosphate mine in Yunan was established. Under the optimum working conditions of instrument, the linear correlation coefficients of calibration curves of elements were all higher than 0.9995. The detection limit of method was 1.2-8.1 $\mu\text{g/g}$. The proposed method was applied for the determination of vanadium, molybdenum and nickel in black shale samples of Kunyang phosphate mine in Yunan. The relative standard deviations (RSD, $n=11$) of determination results were between 0.91% and 5.1%, and the recoveries of elements were between 96% and 102%. The content of vanadium, molybdenum and nickel in national certified reference materials of stream sediment (GBW 07306, GBW 07311 and GBW 07312) was determined according to the proposed method, and the results were basically consistent with the certified values.

Key words: nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); Kunyang phosphate mine in Yunan; black shale; vanadium; molybdenum; nickel

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2019 年征订启事

国内统一刊号:CN11-2030/TF

国际标准刊号:ISSN1000-7571

国际 CODEN:YEFEET

邮发代号:82-157

国外代号:1579M

京海工商广字第 8276 号

《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司和中国金属学会主办。作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。自 1981 年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国 "CA" 千种表中国化工类核心期刊,并为荷兰 SCOPUS 数据库、美国《剑桥科学文摘》、英国《皇家化学学会系列文摘》、中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等国内外知名数据库所收录。

《冶金分析》为月刊,大 16 开,单期页码为 80 页,定价 20.00 元,全年 12 期,240.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

电话:010-62182398

地址:北京海淀区学院南路 76 号(100081)

网址:<http://www.chinamet.cn>

E-mail:yjfx@analysis.org.cn