

微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌精矿中铈

李海

(河北省地矿局第五地质大队唐山实验测试所, 河北唐山 063000)

摘要:在锌的冶炼过程中,为了防止“烧板”现象,需要快速检测锌精矿中铈元素含量。采用硝酸、氢氟酸微波消解样品,消解结束后加入硫酸,用赶酸仪赶氢氟酸,选择 Sb 217.582 nm 为分析谱线,采用基体匹配法绘制校准曲线消除基体效应的影响,使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定锌精矿中铈。铈质量浓度为 0.05~200 mg/L 时与其发射强度呈线性关系,相关系数为 0.9996;方法检出限为 0.003% (质量分数,下同),测定下限为 0.01%。按照实验方法测定锌精矿样品中铈,结果的相对标准偏差(RSD, $n=12$)为 1.7%;加标回收率为 98%~99%。按照实验方法测定 4 个锌精矿样品中铈,测定结果与氢化物发生-原子荧光光谱法或硫酸铈滴定法的测定结果一致。

关键词:微波消解;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);锌精矿;铈

中图分类号:O657.31

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2019)06-0029-05

我国锌冶炼多采用湿法炼锌,而在湿法炼锌过程中铈含量太高将导致“烧板”现象,从而影响锌的冶炼。因此对锌精矿中铈元素含量的监控非常重要^[1]。

目前对于铈含量的测定有滴定法^[2]、极谱法^[3]、原子吸收光谱法(AAS)^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5-6]、氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)^[7-8]及电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[9-11]等。其中滴定法采用硫酸铈滴定,溶样时间较长,需要在近沸的温度下滴定,操作难度大且效率低下;极谱法因分析中使用汞试剂不利于环保,已较少使用;使用原子吸收光谱法,铈的灵敏度则较低,线性范围小;原子荧光光谱法由于仪器的记忆效应,对于批量样品中 0.01% (质量分数,下同)以上铈需要稀释后测定,引入的误差较大。而 ICP-AES 具有光源激发温度高、灵敏度高、基体干扰小、分析速度快、线性范围宽等优点,也已得到广泛应用。使用混酸在电热板上溶解锌精矿,温度不宜控制,样品反应剧烈,易喷溅造成样品污染;而微波消解法作为一种高效的样品前处理方法,具有加热速度快,加热均匀,试剂用量少,低空白、节能高效等优点。

本文将微波消解与电感耦合等离子体原子发射

光谱法相结合,采用硝酸、氢氟酸微波消解样品,消解结束后加入硫酸(加入硫酸的目的是使铈(III)全部氧化成铈(V),以防止铈的水解),并使用赶酸仪赶氢氟酸,使用 ICP-AES 测定锌精矿中 0.01%~5% 铈,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司)。

ICP-AES 工作条件:RF 功率为 1150 W;等离子体气流量为 0.7 L/min;辅助气流量为 0.5 L/min;泵速为 50 r/min;观测高度为 12.0 mm;重复次数为 2 次。

Berghof MWS-3+型微波消解仪(德国 Berghof 公司)。微波消解程序见表 1;GST25-20 赶酸仪(天津莱波特瑞仪器),工作温度为 200℃。

1.2 主要试剂

铈标准储备溶液(钢铁研究总院):500 μg/mL;锌、铁、铅、铜标准储备溶液(钢铁研究总院):1000 μg/mL。

硝酸、氢氟酸均为优级纯;盐酸、硫酸为分析纯;

收稿日期:2019-01-02

作者简介:李海(1981—),男,工程师,大学本科,主要从事岩石矿物分析;E-mail:174385268@qq.com

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Step	设定温度 Set temperature/ °C	升降温时间 Time of rising and cooling/min	保温时间 Holding time/min
1	180	3	5
2	200	3	5
3	200	1	5
4	180	1	5

实验用水为去离子水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

1.3 样品处理

称取 0.2 g(精确至 0.0002 g)样品于聚四氟乙烯消解罐中,用少量水润湿后,加入 5 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,按照表 1 微波消解程序进行消解,稍冷后加入 2 mL 硫酸(1+1),将聚四氟乙烯消解罐置于赶酸仪上缓慢升温至 200 °C 驱赶氢氟酸,至冒白烟并蒸至内容物呈粘稠状,取下冷却后,加入 10 mL 盐酸,转移到 50 mL 容量瓶中,定容、摇匀、待测。

1.4 标准溶液系列的配制

称取 7 份 0.24 g 高纯锌于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 王水(1+1),于电热板上加热溶解冷却后移入 100 mL 容量瓶中,加入相应体积的锑标准溶液,再加入 20 mL 盐酸、2 mL 硫酸(1+1),定容,摇

匀。此标准溶液系列中锑的质量浓度分别为 0、0.50、1.00、5.00、50.00、100、200 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

锌精矿中锑溶解一般采用王水、硫酸并使用电热板溶解,在溶解的过程中,有些锌精矿的成分复杂,溶解不完全,溶液浑浊,容易喷溅,而且锑极易水解,空白值较高,使结果偏低。本文考察了不同混合酸分别用电热板法和微波消解法的溶样效果。取 0.2000 g 锌精矿样品($w(\text{Sb})=1.81\%$,硫酸铈滴定法测定),消解用酸见表 2,其中一组采用微波消解处理,另一组使用电热板加热,然后使用 ICP-AES 测定锑。实验还借鉴滴定法中使用硫酸溶解样品的方法,加入硫酸使锑(III)全部氧化成锑(V)以防止锑的水解,剩余的硫酸量少,不会影响溶液的黏度,对测定结果的影响可以忽略。从表 2 可以看出,使用硝酸、氢氟酸微波消解样品,消解结束后加入硫酸再用赶酸仪赶氢氟酸,在仪器工作条件下,ICP-AES 的测定值与参考值相吻合,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 1.5%。因此本法选择采用 5 mL 硝酸-2 mL 氢氟酸微波消解样品,消解结束后再加 2 mL 硫酸(1+1)。

表 2 溶样方法的选择

Table 2 Selection of sample dissolution methods

方法 Method	用酸量 Amount of acid used	测定值 Found $w/\%$	相对误差 RE/ $\%$	RSD ($n=6$)/ $\%$	参考值 Reference value $w/\%$
电热板加热	10 mL 王水-2 mL 硫酸(1+1)	1.22	32.6	6.9	1.81
	5 mL 硝酸-2 mL 氢氟酸-2 mL 硫酸(1+1)	1.66	8.29	1.5	
微波消解	10 mL 王水-2 mL 硫酸(1+1)	1.79	1.10	5.0	1.81
	5 mL 硝酸-2 mL 氢氟酸-2 mL 硫酸(1+1)	1.81	0.00	1.5	

2.2 分析谱线

根据仪器谱线库的推荐,初选分析线为 Sb 217.582 nm 和 Sb 231.1 nm。分别对标准溶液系列中 1.0 mg/L 锑标准溶液和试液进行测定,通过比较上述分析谱线的信背比、相对强度、背景及峰型等条件,选择“光谱干扰少,容易扣背景、信噪比高的谱线”作为分析谱线,最终选择分析线为 Sb 217.582 nm。

2.3 基体效应的消除

所谓基体效应是指样品主要成分变化对分析线强度和有关光谱背景的影响。锌精矿中主要考察锌

的影响。分别称取 0.04、0.08、0.12、0.16、0.24、0.32 g 高纯锌(相当于锌精矿样品中锌质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、60%、80%)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 王水(1+1),于电热板上加热溶解冷却后移入 100 mL 容量瓶中,分别在每个容量瓶中加入 1 mL 100 mg/L 锑标准溶液,定容、摇匀。在仪器工作条件下,使用 ICP-AES 测定锑发射强度,考察锌基体对测定结果的影响,见表 3。结果表明,随着溶液中锌含量的增大,锑的发射强度变化较小,综合考虑在标准溶液系列中加入与分析样品相近的锌基体(60%)以消除基体效应对测定的影响。

表 3 锌基体对锑发射强度的影响

Table 3 Effect of zinc matrix on emission strength of stibium

锌含量 Content of zinc $w/\%$	10	20	30	40	60	80
锑发射强度 Emission intensity of stibium/cps	191.345	191.312	191.322	191.210	191.134	191.056

2.4 共存元素的影响

锌精矿的主要成分锌含量在 40% 以上, 其他共存元素主要为铁(小于 18%)、铅(小于 3%)、铜(小于 2%)。为了考察共存元素铁、铅、铜是否会对锑的测定产生影响, 在 Sb 217.582 nm 谱线下测定 1 mg/L 锑标准工作溶液和铁、铅、铜 1000 mg/L 标准溶液, 观察其强度变化。按照公式 $I_i = I_m \times 1/I_n \times 1000$ 计算干扰系数 I_i , 即 1 mg/L 干扰元素相当的锑(1 mg/L)的质量浓度。其中 I_n 为 1 mg/L 锑的发射强度减去水的发射强度, 得到净分析强度; I_m 为

1000 mg/L 干扰元素的发射强度减去水的发射强度, 得到净分析强度。结果表明: 共存元素对锑测定结果无影响。

2.5 校准曲线和检出限

在设定的仪器工作条件下对锌标准溶液系列进行测定, 以锌质量浓度为横坐标, 发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线, 校准曲线的相关系数和线性回归方程见表 4。在相同的仪器工作条件下对空白溶液连续测定 10 次, 以 3 倍标准偏差计算检出限, 以 10 倍标准偏差计算测定下限, 结果见表 4。

表 4 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数以及方法的检出限和测定下限

Table 4 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient of the calibration curve, detection limit and low limit of determination of the method

元素 Element	谱线 Spectral line/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 $w/\%$	测定下限 Low limit of determination $w/\%$
Sb	217.582	0.5~200	$y = 21672x + 210$	0.9996	0.003	0.01

2.6 精密度和加标回收试验

按照实验方法对锌精矿中锑平行测定 12 次, 并在样品中加入锑标准溶液进行加标回收试验, 结果

见表 5。从表 5 可以看出, 测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n = 12$) 为 1.7%, 锑的加标回收率为 98%~99%。

表 5 精密度试验和加标回收试验结果

Table 5 Results of precision test and recovery test

元素 Element	测定值 Found $w/\%$	RSD ($n = 12$)/%	本底值 Background value/mg	加标量 Added/mg	测定总量 Total found/mg	回收率 Recovery/%
Sb	1.80	1.7	3.60	5.00	8.52	99
				10.00	13.35	98

2.7 方法对比试验

按照实验方法测定 4 个锌精矿样品中锑, 并与氢化物发生-原子荧光光谱法 (AFS)^[7]、硫酸铈滴定

法^[3]的测定结果进行对比, 结果见表 6。从表 6 可以看出, 使用本法测定结果与氢化物发生-原子荧光光谱法或硫酸铈滴定法测定结果一致。

表 6 锌精矿样品中锑测定结果对比

Table 6 Comparison of determination results for antimony in zinc concentrate samples $w/\%$

样品编号 Sample No.	本法测定值 Found by this method	AFS 测定值 Found by AFS	硫酸铈滴定法测定值 Found by cerium sulfate titration
1	2.93		2.91
2	5.23		5.25
3	0.18	0.19	
4	0.036	0.033	

参考文献:

- [1] 梁爱国, 邓永存. 锑元素对镀锌板镀层组织结构的影响[J]. 河北冶金, 2011(2): 29-31.
LIANG Ai-guo, DENG Yong-cun. Influence of antimony element on structure of plating coat of zinc plate[J]. *Hebei Metallurgy*, 2011(2): 29-31.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 15925—2010 锑矿石化学分析方法 锑量测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [3] 岩石矿物编委会. 岩石矿物分析: 第3分册[M]. 4版. 北京: 地质出版社, 2011: 134-151.
- [4] 王淑梅, 赵迎. 火焰原子吸收光谱法测定辉锑矿中锑[J]. 分析试验室, 2001, 20(1): 95-96.
WANG Shu-mei, ZHAO Ying. Determination of Sb in antimonite by flame atomic absorption spectrophotometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2001, 20(1): 95-96.
- [5] 范凡, 温宏利, 屈文俊, 等. 王水溶样-等离子体质谱法同时测定地质样品中砷锑铋银镉铜[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 333-336, 341.
FAN Fan, WEN Hong-li, QU Wen-jun, et al. Determination of arsenic, antimony, bismuth, silver, cadmium and indium in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with aqua regia sample digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(4): 333-336, 341.
- [6] 葛晶晶, 刘洁. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯锌中7种痕量元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(9): 37-41.
GE Jing-jing, LIU Jie. Determination of seven trace elements in high purity zinc by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(9): 37-41.
- [7] 陈殿耿, 李华昌, 孙龄高, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定高纯锌中砷、锑、铋[J]. 分析试验室, 2006, 25(8): 38-41.
CHEN Dian-geng, LI Hua-chang, SUN Ling-gao, et al. Determination of arsenic, antimony and bismuth in high purity zinc by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2006, 25(8): 38-41.
- [8] 何飞顶, 李华昌, 袁玉霞. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定红土镍矿中砷锑铋[J]. 冶金分析, 2011, 31(4): 44-47.
HE Fei-xiang, LI Hua-chang, YUAN Yu-xia. Determination of arsenic, antimony and bismuth in laterite nickel ore by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(4): 44-47.
- [9] 冯宝艳. ICP-AES测定铜精矿中As, Sb, Bi, Ca, Mg, Pb, Co, Zn和Ni[J]. 分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2008, 27(Z1): 67-68.
- [10] 马新荣, 马生凤, 王蕾, 等. 王水溶矿-等离子体光谱法测定砷矿石和锑矿石中砷锑硫铜铅锌[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 190-194.
MA Xin-rong, MA Sheng-feng, WANG Lei, et al. Determination of As, Sb, S, Cu, Pb, Zn in arsenic ore and stibium ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with aqua regia digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(2): 190-194.
- [11] 李景文. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锑合金中砷锑铋锡锌铁[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 185-186.
LI Jing-wen. Determination of Sb, As, Bi, Sn, Zn and Fe in lead-antimony alloy by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(2): 185-186.

Determination of antimony in zinc concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion

LI Hai

(Hebei Mining Bureau Fifth Brigade Tangshan Experimental Test Institute, Tangshan 063000, China)

Abstract: In the process of zinc smelting, the content of antimony in zinc concentrate should be rapidly detected in order to prevent the “burning plate” phenomenon. The sample was treated with nitric acid and hydrofluoric acid by microwave digestion. Sulfuric acid was added after digestion to remove hydrofluoric acid with the acid catcher. Sb 217.582 nm was selected as the analytical line. The influence of matrix effect was eliminated by preparing calibration curve with matrix matching method. The content of antimony in zinc concentrate was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

The mass concentration of antimony in range of 0.05-200 mg/L was linear to its corresponding emission intensity with correlation coefficient of 0.9996. The detection limit of method was 0.003% (mass fraction, the same below) and the low limit of determination was 0.01%. The content of antimony in zinc concentrate sample was determined according to the experimental method. The relative standard deviation (RSD, $n=12$) of the determination results was 1.7%. The spiked recoveries were between 98% and 99%. The proposed method was applied for determination of antimony in four zinc concentrate samples, and the found results were consistent with those obtained by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) or cerium sulfate titration.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); zinc concentrate; antimony

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:YEFEEY

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 30.00 元,全年 12 期,360.00 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