

# 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 7 种组分

冯晓军, 薛菁, 张江坤, 张慧, 梅连平, 刘丽芬

(国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南昆明 650600)

**摘要:** 黑色页岩中硅和有机质含量较高, 实验采用在 750℃ 马弗炉中灼烧除碳后, 经盐酸-氢氟酸-硝酸在 200℃ 消解处理样品, 使四氟化硅逸出。选择 P 213.618 nm、Mg 285.213 nm、Fe 259.940 nm、Al 396.152 nm、Ca 317.933 nm、Mn 257.610 nm、Ti 334.941 nm 为分析谱线, 选取耐氢氟酸进样系统, 直接用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定五氧化二磷、氧化镁、氧化铁、氧化铝、氧化钙、氧化锰、二氧化钛, 从而建立了云南昆阳磷矿黑色页岩中五氧化二磷、氧化镁、氧化铁、氧化铝、氧化钙、氧化锰、二氧化钛的分析方法。在仪器最佳工作条件下, 各组分校准曲线的线性相关系数均不小于 0.9996; 方法检出限为 0.0012~0.028 μg/g。方法应用于云南昆阳磷矿黑色页岩样品中五氧化二磷、氧化镁、氧化铁、氧化铝、氧化钙、氧化锰、二氧化钛的测定, 结果的相对标准偏差(RSD,  $n=11$ )为 0.29%~1.5%; 加标回收率为 97%~105%。按照实验方法测定西藏地区沉积物国家标准物质(GBW 07320、GBW 07328、GBW 07331)中五氧化二磷、氧化镁、氧化铁、氧化铝、氧化钙、氧化锰、二氧化钛, 测定值与认定值基本一致。

**关键词:** 盐酸-氢氟酸-硝酸; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 云南昆阳磷矿黑色页岩; 五氧化二磷; 氧化镁; 氧化铁; 氧化铝; 氧化钙; 氧化锰; 二氧化钛

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)08-0045-07

云南昆阳磷矿黑色页岩属于陆源碎屑物质沉积岩, 主要包括硅酸盐类、碳酸盐类等, 其中, SiO<sub>2</sub> 含量为 40%~70% (质量分数, 下同), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 0.1%~0.7%, MgO 含量为 0.5%~10%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 2%~7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 6%~16%, CaO 含量为 1%~16%, MnO 含量为 0.01%~0.2%, TiO<sub>2</sub> 含量为 0.2%~0.8%。通过研究元素含量及其比值来识别沉积环境, 对于下寒武统的沉积环境及成矿过程具有重要的参考价值<sup>[1]</sup>。

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, 可进行多元素同时测定等特点, 已成为岩矿样品中金属元素测定的常用分析方法<sup>[2]</sup>。其中, 采用 HF 溶样后, 使用耐氢氟酸系统进样的 ICP-AES 测定矿石中元素已有报道<sup>[3-6]</sup>。但 ICP-AES 测定黑色页岩中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MnO、TiO<sub>2</sub> 鲜见

报道。由于云南昆阳磷矿黑色页岩样品中含有大量有机质, 导致样品烧失量较高, 最高达 24%。冯晓军<sup>[7]</sup>等采用在 750℃ 马弗炉中灼烧除碳后, 经 HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消解法前处理样品, 使用 ICP-AES 测定云南昆阳磷矿黑色页岩中 V、Mo、Ni, 有效地消除了碳质残渣因消解不完全会堵塞仪器进样系统对测定元素的干扰。岳小金<sup>[8]</sup>采用 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解进行页岩样品的前处理并使用 ICP-AES 测定页岩中微量元素, 但没有考虑碳对测定元素的影响。孙友宝<sup>[9]</sup>等采用封闭高温、高压消解罐法前处理页岩矿石样品, 存在过压隐患, 消解时间长, 操作繁琐, 不适合大批量样品的快速测定等问题。本文采用高温灼烧除碳后, 用 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 在 200℃ 消解黑色页岩样品。使 SiF<sub>4</sub> 逸出, 避免了长时间赶酸等复杂操作。讨论了分别采用 HCl-HF、HNO<sub>3</sub>-HF、HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解体系对测定结果的影响、HCl-

收稿日期: 2019-05-14

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, 大学本科, 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

HF-HNO<sub>3</sub> 消解温度对 Si 的影响、HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解体系的用量、HCl 介质对待测元素的影响以及待测元素之间的干扰。建立了 ICP-AES 测定云南昆阳磷矿黑色页岩中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MnO、TiO<sub>2</sub> 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 Thermo Fisher 公司): 配置耐氢氟酸进样系统; 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 Value	仪器参数 Instrument parameter	设定值 Value
发射功率/W	1150	蠕动泵流速/(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)	0.50	样品冲洗时间/s	30
雾化气压力/MPa	0.20	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

西藏地区沉积物国家标准物质 GBW 07320、

GBW 07328、GBW 07331(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

P、Mg、Fe、Al、Ca、Mn、Ti 单元素标准储备溶液(钢铁研究总院): 1000 mg/L; P、Mg、Fe、Al、Ca、Mn、Ti 标准工作溶液: 100 mg/L, 由各元素标准储备溶液逐级稀释而成。

HCl、HF、HNO<sub>3</sub> 均为优级纯; 高纯氩气(纯度大于 99.99%); 实验用水为超纯水(电阻率 18 M·cm, 20℃)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品的前处理

准确称取 0.10 g(精确至 0.0001 g) 试样放于瓷坩锅中, 将瓷坩锅放入马弗炉, 由室温升至 750℃ 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 6 mL HCl、2 mL HF、2 mL HNO<sub>3</sub>, 于控温电热板 200℃ 加热至近干, 稍冷后, 加入 25 mL HCl 溶解盐类, 冷却, 溶液转移至 250 mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 过滤后, 待测。随同试样做空白试验。

#### 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溶液于 250 mL 塑料容量瓶中, 并控制溶液介质为 10%(V/V) HCl, 标准溶液系列中各组分的浓度见表 2。

表 2 标准溶液系列中各组分质量浓度

Table 2 Mass concentration of each component for standard solution series

组分 Component	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
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	2.29	4.58	6.87	9.16	13.74
MgO	0	16.60	33.20	49.80	66.40	99.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	7.15	14.30	28.60	42.90	57.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	18.90	37.80	75.60	113.4	151.2
CaO	0	14.00	28.00	56.00	84.00	140.0
MnO	0	0.064	0.13	0.64	1.28	2.56
TiO <sub>2</sub>	0	1.68	3.36	5.04	6.72	10.08

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法

#### 2.1.1 消解体系

在酸溶解样品前处理过程中, 不同的消解体系对样品消解的程度不同, 需要选择适当的消解体系。按 1.3.1 方法在加入酸量不变的情况下, 选择西藏地区沉积物国家标准物质 GBW 07320, 分别比较了 HCl-HF、HNO<sub>3</sub>-HF、HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解体系消解样品, 采用 ICP-AES 测定 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MnO、TiO<sub>2</sub>, 结果见表 3。由表 3 可知: 采用 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解体系消解样品, 各组分的测定结果正确度较高, 因此实验选择 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解体系。

#### 2.1.2 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解温度对试样中 Si 的影响

HF 能有效溶解试样中 Si, 在一定温度下可形成 SiF<sub>4</sub> 逸出, 因此用 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解黑色页岩样品, 关键在于控制加热温度。为了验证不同温度下 SiF<sub>4</sub> 逸出情况, 选择西藏地区沉积物国家标准物质 GBW 07328、云南昆阳磷矿黑色页岩 K-11、K-17,

表3 不同消解体系对样品中各组分测定结果的影响

Table 3 Effect of different digestion systems on determination results of components in samples

组分 Component	认定值 Certified	不同消解体系测定值 Found of different digestion systems		
		ω/%		
		HCl-HF	HNO <sub>3</sub> -HF	HCl-HF-HNO <sub>3</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.072	0.080	0.12
MgO	1.55	1.29	1.34	1.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.84	5.36	5.24	5.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.18	13.69	13.78	14.19
CaO	3.69	3.47	3.24	3.65
MnO	0.13	0.052	0.060	0.15
TiO <sub>2</sub>	0.65	0.48	0.54	0.66

按 1.3.1 方法在 90、110、120、160、200、220℃ 条件下,采用 SN/T 1014.1—2001《出口硅铁中硅含量的测定 氟硅酸钾容量法》<sup>[10]</sup>测定 Si 含量,结果见表 4。由表 4 可知:在 160、200、220℃ 时,未检测出 Si,在 120℃ 时,Si 测定结果与认定值或参考值相差较大,在 90℃、110℃ 时,Si 测定结果与认定值或参考值基本一致。因此本文选择消解温度为 200℃,可以较好的溶解样品中 Si,并使其转化为 SiF<sub>4</sub> 逸出。

### 2.1.3 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 用量

为了考察 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解体系中 HF 用量对测定结果的影响,按 1.3.1 方法预处理云南昆阳磷

表4 HCl-HF-HNO<sub>3</sub> 消解温度对试样中 Si 的影响

Table 4 Effect of HCl-HF-HNO<sub>3</sub> dissolution temperature on Si in samples

元素 Element	温度 Temperature/ ℃	ω/%					
		GBW07328		K-11		K-17	
		测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	参考值* Referenced	测定值 Found	参考值* Referenced
Si	90	32.85		29.89		28.05	
	110	32.68		29.80		27.92	
	120	22.72	32.88	19.98		18.46	
	160	0		0	29.91	0	28.08
	200	0		0		0	
	220	0		0		0	

注:\* 云南昆阳磷矿黑色页岩 K-11 和 K-17 中 Si 的参考值由德国汉诺威地质科学与自然科学研究所采用 X 射线荧光光谱法测定。

矿黑色页岩 K-13,分别加入 6 mL HCl-5 mL HF-2 mL HNO<sub>3</sub>、6 mL HCl-3 mL HF-2 mL HNO<sub>3</sub>、6 mL HCl-2 mL HF-2 mL HNO<sub>3</sub> 消解体系消解样品,采用 ICP-AES 测定 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MnO、TiO<sub>2</sub>,结果见表 5。由表 5 可知:3 种消解体

系都可以很好地溶解黑色页岩中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MnO、TiO<sub>2</sub>,测定结果和参考值基本一致。由于 HF 的腐蚀性和对环境的污染,实验最终选择 6 mL HCl-2 mL HF-2 mL HNO<sub>3</sub> 消解体系消解样品。

表5 不同用酸量对样品中各组分测定结果的影响

Table 5 Effect of different acid amount on determination results of components in samples

组分 Component	参考值* Referenced	不同用酸量的测定值 Found of different acid amount		
		ω/%		
		6 mL HCl-5 mL HF-2 mL HNO <sub>3</sub>	6 mL HCl-3 mL HF-2 mL HNO <sub>3</sub>	6 mL HCl-2 mL HF-2 mL HNO <sub>3</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.36	0.34	0.37	0.35
MgO	4.05	4.07	4.06	4.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.18	4.16	4.17	4.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.80	13.72	13.78	13.79
CaO	2.55	2.57	2.53	2.56
MnO	0.052	0.054	0.051	0.051
TiO <sub>2</sub>	0.74	0.72	0.76	0.75

注:\* 云南昆阳磷矿黑色页岩 K-13 中各组分的参考值由德国汉诺威地质科学与自然科学研究所采用 X 射线荧光光谱法测定。

## 2.2 酸介质对各组分测定的影响

由于不同的酸介质会使发射强度发生变化,在样品前处理时,一般采用黏度、密度及表面张力小,雾化效率高的 HCl、HNO<sub>3</sub>,本方法选择 HCl。为了

考察 HCl 对 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MnO、TiO<sub>2</sub> 测定的影响,按 1.3.2 方法配制标准溶液系列标准 3 并控制 HCl 介质浓度为 10%(V/V),与未加 HCl 介质标准溶液系列标准 3 的各组分比较。按照实验

方法测定标准 3 中各组分质量浓度, 结果见表 6。由表 6 可知: 10% HCl 介质的测定结果与理论值较为一致, 因此本方法选择标准溶液介质为 10% HCl。

表 6 酸介质对各组分测定的影响

Table 6 Influence of acid medium on the determination of various components

组分 Component	理论值 Theoretical value	测定值 Found	
		mg/L	
		有酸介质 Acidic medium	无酸介质 Acid-free medium
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.87	6.85	6.76
MgO	33.20	33.18	33.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.60	28.59	28.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.80	37.81	37.59
CaO	28.00	28.02	27.68
MnO	0.51	0.52	0.42
TiO <sub>2</sub>	5.04	5.03	4.85

### 2.3 分析谱线

从仪器 iTEVA 操作软件谱线库中初选 P、Mg、Fe、Al、Ca、Mn、Ti 等元素各 3 条谱线作为分析谱线进行筛选。按表 1 配制各单组分标准溶液系列绘制校准曲线, 选择云南昆阳磷矿黑色页岩 K-6、K-7 样品溶液对待测组分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, 按照选择“峰形好、干扰小、背景简单、信噪比高”的分析谱线为原则, 最终从上述谱线中确定了各元素的分析谱线, 见表 7。

### 2.4 共存元素的干扰

云南昆阳磷矿黑色页岩中含有大量的 Si、Mg、Fe、Al、Ca, 而 Si 在样品前处理时已基本消除。试验考察了 P、Mg、Fe、Al、Ca、Mn、Ti 各待测元素之间的干扰情况。配制混合标准溶液中 P 质量浓度为 5.00 mg/L、Mg 质量浓度为 50.00 mg/L、Fe 质量浓度为 25.00 mg/L、Al 质量浓度为 50.00 mg/L、Ca 质

表 7 各元素分析线

Table 7 Spectral line of each element

元素 Element	波长 Wavelength/nm	背景校正方式 Mode of background correction
P	213.618	左
Mg	285.213	左、右
Fe	259.940	左、右
Al	396.152	左、右
Ca	317.933	右
Mn	257.610	左、右
Ti	334.941	左、右

量浓度为 50.00 mg/L、Mn 质量浓度为 2.00 mg/L、Ti 质量浓度为 5.00 mg/L。按照实验方法测定上述混合标准溶液中各待测元素的质量浓度, 结果见表 8。由表 8 可知: 各待测元素间基本无干扰。

表 8 共存元素的干扰试验

Table 8 Interference test of coexisting element

元素 Element	mg/L		
	理论值 Theoretical value	测定值 Found	
P	5.00	4.97	
Mg	50.00	50.01	
Fe	25.00	24.98	
Al	50.00	49.99	
Ca	50.00	50.02	
Mn	2.00	1.99	
Ti	5.00	4.98	

### 2.5 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, 以待测组分的质量浓度为横坐标, 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 9。在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定 10 次, 以 3 倍标准偏差计算方法中各元素的检出限, 以 10 倍标准偏差计算方法中各元素的测定下限, 结果见表 9。

表 9 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数, 检出限和测定下限

Table 9 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient of calibration curve, detection limit and low limit of determination

组分 Component	波长 Wavelength/nm	线性范围 Linear rang/(mg/L)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient	检出限 Detection limit/(μg/g)	测定下限 Low limit of determination/(μg/g)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	213.618	2.29~13.74	y=161.854x+0.4967	0.9999	0.0046	0.015
MgO	285.213	16.60~99.60	y=4932.528x+134.693	0.9997	0.0027	0.0091
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	259.940	7.15~57.20	y=2067.845x+34.327	0.9997	0.0038	0.013
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	396.152	18.90~151.2	y=1132.478x+19.792	0.9996	0.028	0.093
CaO	317.933	14.00~140.0	y=3247.632x+457.582	0.9998	0.0086	0.029
MnO	257.610	0.064~2.56	y=13558.257x+6.361	0.9998	0.0012	0.0041
TiO <sub>2</sub>	334.941	1.68~10.08	y=7683.291x+5.652	0.9999	0.0034	0.011

## 2.6 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 K-10、K-11 中  $P_2O_5$ 、 $MgO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MnO$ 、 $TiO_2$ , 并进行精密度和回收率试验, 结果见表 10。从表 10 可以看出: 测定结果的相对标准偏差(RSD,  $n=11$ ) 在 0.29%~1.5% 之间, 回收率为 97%~105%, 均满足分析测试要求。

## 3 样品分析

按照实验方法测定 GBW 07320、GBW 07328、GBW 07331 共 3 个西藏地区沉积物标准物质中  $P_2O_5$ 、 $MgO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MnO$ 、 $TiO_2$ , 结果见表 11。由表 11 可见,  $P_2O_5$ 、 $MgO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MnO$ 、 $TiO_2$  测定值与认定值基本一致。

表 10 精密度和回收率试验结果

Table 10 Test results of precision and recovery

组分 Component	K-10					K-11				
	测定值 Found w/%	RSD (n=11)/ %	加标量 Added w/%	测定总量 Total found w/%	回收率 Recovery/ %	测定值 Found w/%	RSD (n=11)/ %	加标量 Added w/%	测定总量 Total found w/%	回收率 Recovery/ %
$P_2O_5$	0.60	0.84	0.30	0.89	97	0.32	0.96	0.15	0.47	100
			0.60	1.19	98			0.30	0.61	97
$MgO$	9.09	0.61	3.00	12.08	100	2.91	0.78	1.50	4.40	99
			9.00	18.07	100			3.00	5.89	99
$Fe_2O_3$	1.92	0.73	1.00	2.93	101	2.80	0.81	1.50	4.31	101
			2.00	3.90	99			3.00	5.79	100
$Al_2O_3$	6.03	0.68	3.00	9.01	99	13.30	0.33	7.00	20.25	99
			6.00	11.99	99			13.00	26.18	99
$CaO$	13.90	0.29	7.00	20.86	99	2.34	0.84	1.00	3.33	99
			14.00	27.66	98			2.00	4.30	98
$MnO$	0.12	1.1	0.050	0.17	100	0.031	1.5	0.015	0.046	100
			0.10	0.22	100			0.030	0.060	97
$TiO_2$	0.23	0.95	0.10	0.33	100	0.68	0.91	0.30	0.97	97
			0.20	0.44	105			0.70	1.36	97

表 11 西藏地区沉积物标准物质中各组分测定结果

Table 11 Determination results of each component in tibetan sediments CRMs

w/%

组分 Component	GBW07320		GBW07328		GBW07331	
	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified
$P_2O_5$	0.12	0.13	0.14	0.13	0.11	0.12
$MgO$	1.56	1.55	0.94	0.93	0.76	0.78
$Fe_2O_3$	5.85	5.84	3.21	3.20	5.48	5.47
$Al_2O_3$	14.19	14.18	13.93	13.95	11.88	11.89
$CaO$	3.71	3.69	2.41	2.40	7.78	7.77
$MnO$	0.12	0.13	0.058	0.059	0.079	0.078
$TiO_2$	0.66	0.65	0.47	0.46	0.55	0.56

## 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.  
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.

[2] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
[3] 邓全道, 许光, 林冠春, 等. 微波消解-耐氢氟酸系统进样电感耦合等离子体发射光谱法测定锰矿中铝磷镁铁镍 [J]. 冶金分析, 2011, 31(1): 35-39.  
DENG Quan-dao, XU Guang, LIN Guan-chun, et al. Determination of aluminum, phosphorus, magnesium, iron, zinc and nickel in manganese ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydrofluoric

- acid resistant sampling system after microwave digestion [J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(1): 35-39.
- [4] 龚迎莉, 汪双清, 沈斌, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定沉积岩中 15 个元素 [J]. *岩矿测试*, 2007, 26(3): 230-232.
- GONG Ying-li, WANG Shuang-qing, SHEN Bin, et al. Simultaneous determination of 15 elements in sedimentary rock samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(3): 230-232.
- [5] 谭雪英. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定碳酸盐岩石中 19 个元素 [J]. *岩矿测试*, 1999, 18(4): 275-279.
- TANG Xue-ying. Simultaneous determination of 19 elements in carbonate rocks by ICP-AES [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1999, 18(4): 275-279.
- [6] 张艳, 吴峥, 张飞鸽, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锰矿石中主次量元素 [J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(1): 41-45.
- ZHANG Yan, WU Zheng, ZHANG Fei-ge, et al. Determination of primary and secondary elements in manganese ore by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2014, 4(1): 41-45.
- [7] 冯晓军, 薛菁, 杨晓燕, 等. 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 [J]. *冶金分*
- 析, 2018, 38(9): 53-58.
- FENG Xiao-jun, XUE Jing, YANG Xiao-yan, et al. Determination of vanadium, molybdenum and nickel in black shale of Kunyang phosphate mine in Yunnan by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(9): 53-58.
- [8] 岳小金. 电感耦合等离子体发射光谱法测定页岩微量元素 [J]. *中国锰业*, 2017, 35(1): 113-115.
- YUE Xiao-jin. A determination of trace elements of shale by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *China's Manganese Industry*, 2017, 35(1): 113-115.
- [9] 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金属元素 [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.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 1014. 1—2001 出口硅铁中硅含量的测定 氟硅酸钾容量法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

## Determination of seven components in black shale of Kunyang phosphate mine in Yunnan by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

FENG Xiao-jun, XUE Jing, ZHANG Jiang-kun, ZHANG Hui,  
MEI Lian-ping, LIU Li-fen

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

**Abstracts:** The contents of silicon and organic matters in black shale are relatively high. After burning carbon in muffle furnace at 750 °C, the samples were digested by hydrochloric acid-hydrofluoric acid-nitric acid at 200 °C to release silicon tetrafluoride. P 213. 618 nm, Mg 285. 213 nm, Fe 259. 940 nm, Al 396. 152 nm, Ca 317. 933 nm, Mn 257. 610 nm and Ti 334. 941 nm were selected as the analytical lines. The hydrofluoric acid resistant sample injection system was used for the direct determination of phosphorus pentoxide, magnesium oxide, iron oxide, aluminum oxide, calcium oxide, manganese oxide and titanium dioxide. Thus the analysis method of phosphorus pentoxide, magnesium oxide, iron oxide, aluminum oxide, calcium oxide, manganese oxide and titanium dioxide in black shale of Kunyang phosphate mine in Yunnan by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. Under the optimum working conditions of the instrument, the linear correlation coefficients of calibration curves were all great

ter than 0.9996. The detection limits of the method were between  $0.0012\mu\text{g/g}$  and  $0.028\mu\text{g/g}$ . The proposed method was applied for the determination of phosphorus pentoxide, magnesium oxide, iron oxide, aluminum oxide, calcium oxide, manganese oxide and titanium dioxide in black shale sample of Kunyang phosphate mine in Yunnan. The relative standard deviations (RSD,  $n=11$ ) of the results were between 0.29% and 1.5%, and the spiked recoveries were between 97% and 105%. The contents of phosphorus pentoxide, magnesium oxide, iron oxide, aluminum oxide, calcium oxide, manganese oxide and titanium dioxide in certified reference materials of sediment in Tibet region (GBW 07320, GBW 07328 and GBW 07331) were determined according to the experimental method. The found results were basically consistent with the certified values.

**Key words:** hydrochloric acid-hydrofluoric acid-nitric acid; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; black shale of Kunyang phosphate mine in Yunnan; phosphorus pentoxide; magnesium oxide; iron oxide; aluminum oxide; calcium oxide; manganese oxide; titanium dioxide

## 材料物理力学性能表征、无损检测及失效分析技术交流会征文通知(第一轮)

2019.10.16—17 北京·北邮科技酒店

为了提高我国物理测试专业技术人员的分析能力和企业竞争力,建立失效分析、微观解析、力学性能、无损检测等技术人员的学习交流平台,加强产学研合作,促进科研院所与企业间的经验共享和教训共鉴,钢铁研究总院《物理测试》杂志社将于2019年10月16—17日召开“材料物理力学性能表征、无损检测及失效分析技术交流会”。

本次交流会将以特邀报告、学术论文等方式展开交流,交流范围涵盖(但不局限于)材料物理力学性能表征、无损检测、失效分析、腐蚀防护、智能制造、橡胶性能试验、材料高通量表征等方向,热忱欢迎冶金、材料、矿山、化工、机械、地质、环保、国防、商检等单位、部门及科研院所从事相关工作的技术人员和管理者积极参会并踊跃投稿。

### 一、征稿范围

本次会议的征稿范围涵盖(但不局限于)材料表面/界面分析、金相分析、微束分析、材料微观解析、失效分析及动态断裂、力学测试、物性分析、无损检测、腐蚀与防护、橡胶性能试验、材料高通量表征等领域。

### 二、论文提交

请登录《物理测试》官方在线投稿网站 [www.chinamet.cn](http://www.chinamet.cn),点击“物理测试”杂志,投稿时请选择“2019物理测试会议”栏目。论文格式要求请参照《物理测试》正刊。

会议论文经外审后择优陆续安排《物理测试》正刊刊出,请勿一稿多投。会议论文征集截止时间为2019年9月1日。

### 三、联系方式

《物理测试》编辑部 杨希,王晓辉。电话:010-62182617;E-mail: [wuliceshi@163.com](mailto:wuliceshi@163.com)。