

电感耦合等离子体原子发射光谱-内标法 测定优质石英砂中 8 种杂质组分

苏梦晓, 陆安军

(广西第四地质队, 广西南宁 530031)

摘要: 优质石英砂主要成分为 SiO_2 , 其中的杂质直接影响其品质。通常杂质的测定方法如分光光度法和原子吸收光谱法, 存在流程长、不能多组分同时测定等问题, 难以满足实际检测需求。实验采用氢氟酸、硝酸、高氯酸分解样品, 加入 In 标准溶液作内标, 简化实验流程, 消除基体效应、仪器漂移及定容体积不准确造成的测定误差, 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)-内标法测定优质石英砂中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、CaO、MgO、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 等 8 种杂质组分的方法。在各组分校准曲线线性范围内, 线性相关系数在 0.9994~1.0000 之间; 方法中各组分的检出限为 0.0001%~0.0038% (质量分数)。按照实验方法测定石英岩标准物质 GBW07837 中的各待测组分, 结果的相对标准偏差 (RSD, $n=12$) 为 0.92%~6.6%, 测定值和认定值相吻合。采用实验方法对优质石英砂实际样品中 8 种组分进行测定, 结果的 RSD ($n=6$) 为 0.59%~8.1%, 测定结果与参考值基本一致。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 内标法; 优质石英砂; 杂质组分

中图分类号: O657.31; TF04

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)04-0036-08

优质石英砂由于具有独特的物理、化学及光学特性, 使其在航空、航天、电子等飞速发展的 IT 产业中占有举足轻重的地位, 也是生产光伏玻璃的主要原材料。广西沿岸一带拥有丰富的石英砂资源, 整体质量好, 主要矿床集中在北海一带^[1]。近年来, 随着优质石英砂的需求不断增加, 地质部门对优质石英砂的勘查也不断上升。优质石英砂中 SiO_2 含量大于 99% (质量分数, 下同), 其他均为杂质组分, 直接影响优质石英砂的品质。

目前, 测定优质石英砂中杂质组分主要采用国家标准 GB/T 14506—2010《硅酸盐岩石化学分析方法》系列方法, 包括分光光度法和原子吸收光谱法等。文献中关于石英砂中杂质组分的测定方法有很多, 主要有 X 射线荧光光谱法 (XRF)^[2-6]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[7]、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)^[8-13]。XRF 法能够同时测定 SiO_2 及其他主要组分而被广泛应用, 但优质石英砂中的杂质组分含量均小于 0.40%, XRF 法由于高稀释比、光谱干扰及制样误差等因素无法准确测定优质石英砂中含量较低的杂质组分。比如 Al_2O_3 ,

因为 Br 的 $\text{La}1$ 线对 Al 的 $\text{K}\alpha$ 分析线的干扰, 测定结果容易受脱膜剂中溴化锂的影响^[14]; CaO、 Na_2O 、MgO 等轻元素组分由于含量过低加上较高的稀释比例, 使其在 XRF 法测定中误差较大^[15]。ICP-MS 法具有较高的灵敏度, 可用于测定优质石英砂中的多种痕量元素, 但该方法不足之处是样品溶液成分复杂, 在质谱测定中容易产生相互干扰, 采样锥容易产生堆积, 导致信号漂移。ICP-AES 法可同时测定多种元素, 其检出限低、精密度好, 在测定优质石英砂杂质组分中能够很好发挥优势, 但 ICP-AES 法普遍存在基体效应或仪器漂移等问题。

内标法是用分析元素和内标元素的发射信号比与待测元素浓度绘制校准曲线而进行样品测定的方法, 可以有效控制由于仪器工作条件、基体效应等发生变化而造成的非光谱干扰, 补偿分析信号波动, 有效提高测定的精密度。近年来, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱-内标法来测定各类岩石矿物组分均有报导: 曾静等^[16]采用 Y 作为内标元素测定铜精矿中 Cd, 可消除基体效应及其他非光谱干扰, 同时可降低共存元素影响; 冯朝军等^[17]采用 Y

收稿日期: 2019-10-09

作者简介: 苏梦晓 (1987—), 女, 工程师, 大学本科, 研究方向为 ICP-AES、ICP-MS 在地质行业的应用; E-mail: 229764837@qq.com

371.029 nm 作为内标线测定金精矿中 Pb、Zn、Bi、Cd、Cr、As 含量, 可校正仪器和环境条件的波动; 刘烽等^[18]采用 Y 224.306 nm 和 Y 371.030 nm 作内标线来克服雾化效率差异的影响, 可准确测定高镍铸铁中 Si、Mn、P、Cr、Ni、Cu; 徐金玲等^[19]使用 Y 内标元素消除物理干扰和降低仪器条件变化对谱线强度的影响, 从而准确测定锂离子正极材料钴酸锂的杂质元素。目前采用电感耦合等离子体原子发射光谱-内标法测定石英砂的方法还鲜见报导。本文在已有研究的基础上^[20], 采用氢氟酸、硝酸、高氯酸分解样品, 通过优化溶样条件, 简化了样品前处理流程, 降低了交叉污染的概率, 同时加入 In 标准溶液作内标, 进一步消除基体效应、仪器漂移及小体积定容不准确造成的测定误差, 实现了电感耦合等离子体原子发射光谱-内标法对优质石英砂中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 等 8 种杂质组分的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器和工件条件

Optima 7300 V 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作条件见表 1。

表 1 ICP-AES 工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-AES

项目 Item	数值 Value
射频功率/W	1300
等离子体气流量/(L/min)	15.0
辅助气流量/(L/min)	0.20
雾化气流量/(L/min)	0.80
雾化器种类	高盐雾化器
垂直观测高度/mm	15.0
溶液提升量/(mL/min)	1.50
读数延迟时间/s	3
自动积分时间/s	1~5
重复次数	2
观测方式	轴向观测

1.2 标准溶液及主要试剂

Al、Fe、Ti、Ca、Mg、K、Na、P 单元素标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$; In 标准储备溶液: $2 \text{mg}/\text{mL}$, 称取 0.2000 g 高纯金属 In 溶于少量硝酸, 用 5% (V/V) 硝酸定容至 100 mL; In 标准溶液: $40 \mu\text{g}/\text{mL}$, 由 In 标准储备溶液逐级稀释得到; 氢氟酸、硝酸、高氯酸均为优级纯; 实验用水为二次去离子水, 电阻率为 $18 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$; 高纯氩气; 质

量分数大于 99.99%。

混合标准溶液的配制: 由 $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ Al、Fe、Ti、Ca、Mg、K、Na、P 单元素标准储备溶液逐级稀释而得, 介质为 50% (体积分数, 下同) 硝酸。混合标准溶液中各元素质量浓度(ρ)见表 2。

表 2 标准溶液系列中各元素的质量浓度

Table 2 Mass concentration of each element in standard solution series $\mu\text{g}/\text{mL}$

元素 Element	ρ
Al	200
Fe、Ti	100
Ca、Mg、K、Na	50
P	25

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取 0.2000 g 样品(粒度小于 200 目($74 \mu\text{m}$), 105°C 烘干 2 h)于 20 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用几滴水润湿, 加 8 mL 氢氟酸和 2 mL 硝酸, 置于约 160°C 的电热板孔洞中加热 1 h, 加 1 mL 高氯酸, 升温至约 200°C , 待蒸至近干, 加入 2 mL 硝酸, 继续加热至高氯酸白烟冒尽, 加入 5.00 mL 50% 硝酸溶解盐类, 取下稍冷, 加入 10.00 mL In 标准溶液, 摇匀待测。随同样品进行空白试验。

1.3.2 标准溶液系列的配制

分别移取适量混合标准溶液于 6 个 20 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 分别补加 50% 硝酸至体积为 5.00 mL, 再加入 10.00 mL In 标准溶液, 摇匀待测。标准溶液系列中各元素含量相当于石英砂中各组分的质量分数, 见表 3。

2 结果与讨论

2.1 样品分解方法

优质石英砂主要成分为 SiO_2 , 理论上, 在进行 ICP-AES 法测定时, 使用酸溶法或碱熔法分解样品均可。刘加威等^[21]和李献华等^[22]在 ICP-AES 试验中对比了酸溶法和碱熔法的测定效果: 碱熔法由于使用大量熔剂, 会引入过多的杂质元素, 对低含量元素的测定存在一定影响; 酸溶法分解样品后虽然产生少量难溶氟化物, 但不影响测定结果准确度, 且其操作流程相对简便、各元素检出限低, 可广泛应用于石英砂中杂质组分的测定。魏晶晶等^[8-13]利用酸组合可有效消解石英砂。由于高含量 SiO_2 的存在, 试样需在氢氟酸的作用下方可完全分解, 然后在合

表 3 标准溶液系列中各组分的质量分数

Table 3 Mass fraction of each component in standard solution series

w/%

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
Al ₂ O ₃	0	0.038	0.094	0.189	0.378	0.756
Fe ₂ O ₃	0	0.014	0.036	0.071	0.143	0.286
TiO ₂	0	0.017	0.042	0.083	0.167	0.334
CaO	0	0.007	0.017	0.035	0.070	0.140
MgO	0	0.008	0.021	0.041	0.083	0.166
K ₂ O	0	0.006	0.015	0.030	0.060	0.120
Na ₂ O	0	0.007	0.017	0.034	0.067	0.135
P ₂ O ₅	0	0.006	0.014	0.029	0.057	0.115

适的温度下赶尽对测定有影响的 SiF₄ 及 F⁻, 同时避免 F⁻ 对 ICP 进样系统的腐蚀。所以分解样品的关键在于氢氟酸是否够量, SiF₄ 及 F⁻ 是否挥发完全。魏晶晶等^[8] 建议 0.2000 g 石英砂试样至少使用 3.6 mL 氢氟酸进行分解。实验中分别以 4、8、12 mL 氢氟酸, 按照实验方法分解样品, 待高氯酸白烟冒尽, 加入 5 mL 50% 硝酸溶解盐类, 均可获得清澈的溶液, 可见 3 种不同量氢氟酸均可实现样品完全分解。本法采用 8 mL 氢氟酸、2 mL 硝酸、1 mL 高氯酸分解样品, 并加热冒高氯酸烟至近干, 利用高氯酸分解时的高温, 使 SiF₄ 和 F⁻ 完全挥发, 然后补加 2 mL 硝酸, 继续加热至冒尽白烟, 确保 SiF₄ 和 F⁻ 挥发彻底。同时使用了带孔电热板, 使聚四氟乙烯坩埚全方位受热, 避免了杯壁上挂珠, 这对 SiF₄ 和 F⁻ 完全挥发有较大帮助。

2.2 分析谱线

根据仪器推荐, 每个待测元素选择 2~3 条分析谱线, 按照实验方法确定的仪器工作条件对 1.3.2 标准溶液系列和未知含量的石英砂试液进行光谱扫描, 同时扣除左右背景, 经过比较图谱, 选择周围无干扰峰、背景尽量低、信噪比尽量大、灵敏度尽量高、强度尽量大的谱线作为待测组分的分析谱线。最终选择的谱线见表 4。In 选用 In 325.609 nm 谱线作为内标线, 与各待测组分谱线不存在重合或临近, 不产生光谱干扰。

2.3 内标元素选择

内标元素在样品中的含量应足够低且不存在明显波动, 以确保加入内标元素后, 其不同测量溶液中浓度的一致性。ICP-AES 法常用的内标元素有 Y、Rh、Re、In、Sc 等, 这些元素在地质样品中的丰度非常低, 特别在优质石英砂中的含量几乎可以忽略不计, 本文选择实验室现有的 In 作为内标元素。为了确认 In 在样品中的含量高低和波动情况, 随机选择 10 个优质石英砂样品, 以 ICP-MS 法测定 In 量, 结

表 4 各元素的分析谱线

Table 4 Spectral line of each element

元素 Element	波长 Wavelength λ/nm	背景扣除方式 Mode of background subtraction
Al	396.153	左、右
Fe	238.204	左、右
Ti	336.121	左、右
Ca	317.933	左、右
Mg	280.271	左、右
K	766.490	左、右
Na	589.592	左、右
P	213.617	左、右

果见表 5。由表 5 可知, 优质石英砂中的 In 量均在 0.050 μg/g 以下, 不影响其作为内标元素的使用。

测试液中加入的内标元素的浓度直接影响内标法的测定效果。内标元素浓度太低, 容易受背景噪声的影响, 进而不利于测定结果的稳定性; 内标浓度太高, 容易造成 ICP 检测器响应信号饱和、强度比值过低等, 甚至干扰待测元素的测定。为了确定测试液中最佳 In 内标浓度, 选择合适的优质石英砂样品, 按实验方法进行操作, 加入不同质量浓度的 In 标准溶液进行试验, 结果见表 6。由表 6 可知, 测试液中 In 的质量浓度在 10、50 μg/mL 时, 各组分测定结果的相对标准偏差 (RSD) 最小, 说明测量溶液中 In 的质量浓度在 10~50 μg/mL 之间时, 均可获得良好的测定效果。综合考虑, 实验选择加入 10.00 mL 40 μg/mL In 标准溶液 (相当于测试液中 In 质量浓度为 26.66 μg/mL)。

2.4 内标法测定不同溶液体积的效果

优质石英砂杂质组分均在 0.40% 以下, 为了获得较好的测定准确度, 需采取较大的称样量, 浓缩到较小的体积进行测定, 因此体积相对误差较大, 使用常规方法进行测定时, 难以确保所需的精密度, 而内标法可在一定范围内解决这一问题。内标法测量的

表 5 石英砂中 In 的测定值

Table 5 Measured values of indium in quartz sand

样品编号 Sample No.	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
含量 Content	0.043	0.028	0.029	0.009	0.046	0.041	0.033	0.026	0.017	0.005

表 6 In 质量浓度对各组分测定结果精密度的影响 (n=6)

Table 6 Influence of mass concentration of indium on the precision of each component

组分 Component	1 μg/mL In		10 μg/mL In		50 μg/mL In		100 μg/mL In	
	平均值 Average w/%	RSD/ %	平均值 Average w/%	RSD/ %	平均值 Average w/%	RSD/ %	平均值 Average w/%	RSD/ %
Al ₂ O ₃	0.142	2.36	0.144	0.91	0.144	1.22	0.144	2.32
Fe ₂ O ₃	0.106	2.59	0.104	0.47	0.104	0.59	0.103	2.85
TiO ₂	0.004	4.77	0.004	1.67	0.004	3.05	0.004	3.90
CaO	0.010	5.05	0.010	0.93	0.011	2.35	0.011	4.39
MgO	0.005	3.77	0.005	2.28	0.005	0.69	0.005	2.71
K ₂ O	0.018	3.23	0.020	1.81	0.019	1.40	0.018	2.60
Na ₂ O	0.009	4.77	0.009	2.96	0.009	2.35	0.010	3.73
P ₂ O ₅	0.0011	14.43	0.0011	7.11	0.0011	6.96	0.0011	13.30

强度信号是待测元素和内标元素的强度比值, 由于同一测量溶液中的待测元素量和加入的内标元素量是一定的, 定容体积在一定范围内存在误差时不影响该强度比值。为了验证 ICP-AES-内标法在溶液体积为一定范围内存在差别时的测定效果, 按实验方法同时分解同一优质石英砂样品 5

份, 待高氯酸白烟冒尽, 分别加入 4.00、4.50、5.00、5.50、6.00 mL 50% 硝酸, 同时各加入 10.00 mL In 标准溶液, 调整溶液体积分别为 14.00、14.50、15.00、15.50、16.00 mL, 按实验方法进行测定, 结果见表 7。由表 7 可知, 5 种不同体积的溶液测定结果基本一致。

表 7 各组分在不同定容体积时的测定结果

Table 7 Determination results of each component in different volumetric volumes

组分 Component	不同定容体积的测定值 Found of different volumetric volumes w/%					标准偏差 SD w/%	RSD/ %
	14.00 mL	14.50 mL	15.00 mL	15.50 mL	16.00 mL		
Al ₂ O ₃	0.369	0.370	0.372	0.372	0.370	0.001	0.34
Fe ₂ O ₃	0.139	0.140	0.140	0.141	0.140	0.001	0.42
TiO ₂	0.166	0.168	0.168	0.168	0.167	0.001	0.43
CaO	0.069	0.069	0.071	0.070	0.069	0.001	1.09
MgO	0.080	0.081	0.082	0.080	0.079	0.001	1.37
K ₂ O	0.057	0.058	0.057	0.058	0.057	0.000	0.77
Na ₂ O	0.065	0.066	0.066	0.066	0.066	0.0005	0.78
P ₂ O ₅	0.114	0.114	0.114	0.112	0.113	0.001	0.73

2.5 共存元素的干扰

石英砂中的 Si 在 HF 作用下生成 SiF₄, 经冒烟挥发出去, 不再干扰测定; 含量较高的杂质组分主要为 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃, 其余杂质组分质量分数均在 0.20% 以下。通过向其他待测组分混合标准溶液中各加入 1.00 mL Al、Fe 单元素标准储备溶液, 定容至 15.00 mL (等同石英砂中 0.94% 的 Al₂O₃ 和 0.71% 的 Fe₂O₃), 经 ICP-AES 直接法测定各待测组分含量, 结

果见表 8。由表 8 可知, 当石英砂中的 Al₂O₃ 不大于 0.94%、Fe₂O₃ 不大于 0.71% 时, 不影响其他组分的测定。

2.6 校准曲线与检出限

仪器经预热后, 按实验方法对标准溶液系列进行测定, 以各组分的的质量分数为横坐标, 以待测元素与内标元素净发射强度的比值为纵坐标, 绘制校准曲线。称取 0.2000 g 高纯 SiO₂, 按实验方

表 8 共存组分的干扰试验

Table 8 Interference test of coexisting component

组分 Component	理论值 Theoretical value	测定值 Found
Al ₂ O ₃	0.94	0.936
Fe ₂ O ₃	0.71	0.711
TiO ₂	0.083	0.084
CaO	0.035	0.036
MgO	0.041	0.042
K ₂ O	0.030	0.030
Na ₂ O	0.034	0.033
P ₂ O ₅	0.029	0.030

法制备空白溶液,连续测定 11 次各待测组分的含量,计算标准偏差,以标准偏差的 3 倍计算检出限(LOD),以标准偏差的 10 倍计算定量限(LOQ),结果见表 9。

2.7 内标法和非内标法的精密度和准确度对比

由于缺少石英砂标准物质,本文选择由安徽省地质实验研究所研制的化学成分相近的石英岩标准物质 GBW07837 进行试验,用内标法和标准溶液直接法(非内标法)各测定 12 次,分别计算平均值和相对标准偏差,结果见表 10。

表 9 各组分的校准曲线以及方法的检出限和定量限

Table 9 Calibration curve of each component, limit of detection and limit of quantification

组分 Component	线性范围 Linear range w/%	线性回归方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD w/%	定量限 LOQ w/%
Al ₂ O ₃	0.038~0.756	y=373 709.x+698.6	0.9999	0.0038	0.0128
Fe ₂ O ₃	0.014~0.286	y=190 696.x+295.3	0.9998	0.0003	0.0010
TiO ₂	0.017~0.334	y=1 225 341.x+451.3	0.9998	0.0001	0.0002
CaO	0.007~0.140	y=389 711.x+295.3	0.9998	0.0003	0.0010
MgO	0.008~0.166	y=7 113 663.x-1949	0.9997	0.0001	0.0004
K ₂ O	0.006~0.120	y=230 076.x+2.197	1.0000	0.0005	0.0016
Na ₂ O	0.007~0.135	y=1 543 624.x+1568	0.9994	0.0004	0.0013
P ₂ O ₅	0.0057~0.115	y=8025.x-2.051	0.9999	0.0006	0.0021

表 10 内标法和非内标法的测定结果对比(n=12)

Table 10 Comparison of determination results for internal standard method and non-internal standard method

组分 Component	认定值 Certified w/%	内标法 Internal standard method			非内标法 Non-internal standard method		
		平均值 Average w/%	标准偏差 SD w/%	RSD/%	平均值 Average w/%	标准偏差 SD w/%	RSD/%
		Al ₂ O ₃	0.29	0.29	0.0037	1.3	0.29
Fe ₂ O ₃	0.16	0.16	0.0015	0.92	0.16	0.0050	3.2
TiO ₂	0.014	0.014	0.0006	4.5	0.013	0.0014	10.3
CaO	0.036	0.035	0.0013	3.6	0.035	0.0020	5.7
MgO	0.022	0.022	0.0007	3.3	0.022	0.0022	10.1
K ₂ O	0.050	0.050	0.0011	2.2	0.051	0.0029	5.8
Na ₂ O	0.010	0.009	0.0006	6.6	0.009	0.0013	14.3
P ₂ O ₅	0.0036	0.0035	0.0002	6.5	0.0036	0.0004	12

2.8 实际样品分析

英砂实际样品进行试验,考察优质石英砂中各杂质组分的准确度,结果见表 11。

本法选择来自广西合浦县某矿区的 3 个优质石

表 11 优质石英砂样品对比结果(n=6)

Table 11 Comparison results of high-quality quartz sand samples

组分 Component	1#			2#			3#		
	参考值* Reference value w/%	本法 Proposed method w/%	RSD/%	参考值* Reference value w/%	本法 Proposed method w/%	RSD/%	参考值* Reference value w/%	本法 Proposed method w/%	RSD/%
Al ₂ O ₃	0.16	0.16	0.86	0.23	0.24	1.1	0.12	0.12	1.3
Fe ₂ O ₃	0.19	0.19	0.95	0.18	0.18	1.2	0.17	0.17	0.59

续表 11

组分 Component	1#			2#			3#		
	参考值* Reference value $w/\%$	本法 Proposed method $w/\%$	RSD/ %	参考值* Reference value $w/\%$	本法 Proposed method $w/\%$	RSD/ %	参考值* Reference value $w/\%$	本法 Proposed method $w/\%$	RSD/ %
TiO ₂	0.0020	0.0022	3.0	0.0090	0.0085	2.3	0.0030	0.0031	2.0
CaO	0.014	0.013	2.7	0.018	0.019	1.4	0.010	0.009	2.6
MgO	0.0050	0.0053	2.3	0.010	0.011	1.7	0.0032	0.0035	2.6
K ₂ O	0.030	0.032	1.8	0.028	0.029	1.5	0.013	0.014	1.2
Na ₂ O	0.0060	0.0060	4.3	0.0050	0.0053	3.9	0.0120	0.0108	2.4
P ₂ O ₅	0.0030	0.0029	6.6	0.0010	0.0013	6.7	0.0010	0.0011	8.1

注: * 参考值由广西壮族自治区地质矿产测试研究中心提供。

参考文献:

[1] 庞衍军, 林光汉, 杨玉英. 广西沿岸石英砂矿特征及其资源保护[J]. 广西科学院学报, 1991, 7(2): 23-30.
PANG Yan-jun, LIN Guang-han, YANG Yu-ying. The character and resources protection of quartz-sand mine in Guangxi seaboard [J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 1991, 7(2): 23-30.

[2] 蒋晓光, 林忠, 李卫刚. X-射线荧光光谱法测定硅石中主次成分[J]. 冶金分析, 2008, 28(10): 31-35.
JIANG Xiao-guang, LIN Zhong, LI Wei-gang. Determination of major and minor components in silica by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(10): 31-35.

[3] 刘艳, 曾静, 胡军凯, 等. X 射线荧光光谱法测定含金石英石中 7 种成分[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 580-583.
LIU Yan, ZENG Jing, HU Jun-kai, et al. Determination of seven components in gold-bearing quartz by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 580-583.

[4] 蔡玉斌, 陈苔, 金骏, 等. XRF 玻璃熔片法测定石英砂主次痕量组分[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3470-3473.
CAI Yu-bin, CHEN Tai, JIN Jun, et al. Determination of primay and secondary trace components in quartz sand samples by XRF with melting glass [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(6): 3470-3473.

[5] 马景治, 贾海峰, 兰绿灯, 等. X 射线荧光光谱法测定硅石中主次量元素组分[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 55-58.
MA Jing-zhi, JIA Hai-feng, LAN Lü-deng, et al. Simultaneous determination of major and minor components in silica samples by XRF [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 55-58.

[6] 蔚志毅, 薛福林, 张万智. 熔融法 XRF 测定地质样品中石英岩中的主、次量元素[J]. 化学工程师, 2017, 31(2): 35-37.

WEI Zhi-yi, XUE Fu-lin, ZHANG Wan-zhi. Determination of the principal and secondary elements in the quartz in the geological samples by XRF [J]. Chemical Engineer, 2017, 31(2): 35-37.

[7] 顾晓庆, 袁钢, 项威, 等. ICP-MS 检测石英砂中多种微量元素元素的含量[J]. 广东化工, 2018, 45(17): 171-172.
GU Xiao-qing, YUAN Gang, XIANG Wei, et al. Determination the content of various trace metal elements in silica sand by ICP-MS [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(17): 171-172.

[8] 魏晶晶, 薛秋红, 刘心同, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石英砂中 15 种杂质元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 310-314.
WEI Jing-jing, XUE Qiu-hong, LIU Xin-tong, et al. Determination of 15 impurity elements in quartz sand by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(3): 310-314.

[9] 杭义萍, 谢增春, 吴彩云. ICP-AES 同时测定高纯石英砂中硼和磷含量[J]. 光谱实验室, 2010(4): 1503-1506.
HANG Yi-ping, XIE Zeng-chun, WU Cai-yun. Simultaneous determination of boron and phosphorus in purifying high grade quartz sand by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010(4): 1503-1506.

[10] 李万春. ICP-AES 法同时测定石英砂中的痕量元素[J]. 分析实验室, 2002, 21(5): 83-85.
LI Wan-chun. Simultaneous determination of trace elements in quartz sand by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(5): 83-85.

[11] 张云晖, 杨晓静, 亢若谷, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定工业硅中 8 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2013, 33(2): 55-59.
ZHANG Yun-hui, YANG Xiao-jing, KANG Ruo-gu, et al. Determination of eight impurity elements in industrial silicon by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2): 55-59.

- [12] 代建强, 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石英岩中杂质元素[J]. 安阳工学院学报, 2012, 11(6): 31-33.
DAI Jian-qiang, Simultaneous determination of the common impurity elements in quartzite rock by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Journal of Anyang Institute of Technology, 2012, 11(6): 31-33.
- [13] 龙纪群, 杨刚, 陈菊. ICP-AES 法测定硅石样品中多种杂质元素[J]. 贵州地质, 2008, 25(3): 236-238.
LONG Ji-qun, YANG Gang, CHEN Ju. ICP-AES determination of multi-impurity elements in geologic sample: silica[J]. Guizhou Geology, 2008, 25(3): 236-238.
- [14] 张爱芬, 马慧侠, 李国会. X 射线荧光光谱法测定铝矿石中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 307-310.
ZHANG Ai-fen, MA Hui-xia, LI Guo-hui. Determination of major, minor and trace elements in bauxite by XRF spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(4): 307-310.
- [15] 陆安军, 苏梦晓. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定中低品位铝土矿和高硫铝土矿中主次组分[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 53-59.
LU An-jun; SU Meng-xiao. Determination of major and minor components in medium-low grade bauxite and high-sulfur bauxite by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(4): 53-59.
- [16] 曾静, 胡军凯, 冯朝军. 电感耦合等离子体原子发射光谱-内标法测定铜精矿中镉[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 58-63.
ZENG Jing, HU Jun-kai, FENG Zhao-jun. Determination of cadmium in copper concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with internal standard method [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 58-63.
- [17] 冯朝军, 曾静. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金精矿中铅、锌、铋、镉、铬、砷含量[J]. 资源环境与工程, 2016, 30(6): 1027-1030.
FENG Chao-jun, ZENG Jing. Determination of Pb, Zn, Bi, Cd, Cr, As in gold concentrate by ICP-AES[J]. Resources Environment & Engineering, 2016, 30(6): 1027-1030.
- [18] 刘烽, 吴聘, 吴广宇, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高镍铸铁中硅锰磷铬镍铜[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 78-82.
LIU Feng, WU Cheng, WU Guang-yu, et al. Determination of silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel and copper in high nickel cast iron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 78-82.
- [19] 徐金玲, 李力, 王荣. ICP-AES 法同时测定锂离子正极材料钴酸锂的杂质元素[J]. 矿冶工程, 2009, 29(3): 75-77.
XU Jin-ling, LI Li, WANG Rong. Measurement of impurity elements in the positive electrode material LiCoO₂ for lithium battery by ICP-AES method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(3): 75-77.
- [20] 汪灵, 李彩侠, 王艳, 等. 高纯石英质量的 ICP 检测技术研究与应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2013(6): 1684-1688.
WANG Ling, LI Cai-xia, WANG Yan, et al. Research on and application of the ICP detection technology for the quality of high-purity quartz[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013(6): 1684-1688.
- [21] 刘加威, 李京伟, 白泉龙, 等. 石英砂 ICP-OES 测试溶样方法对比研究: 酸溶法和碱熔法[J]. 化学工程师, 2017, 31(4): 21-24.
LIU Jia-wei, LI Jing-wei, BAI Xiao-long, et al. Research on comparing the sample digestion methods for ICP-OES testing quartz sand: acid dissolution and alkali fusion[J]. Chemical Engineer, 2017, 31(4): 21-24.
- [22] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 289-294.
LI Xian-hua, LIU Ying, TU Xiang-lin, et al. Precise determination of chemical compositions in silicate rocks using ICP-AES and ICP-MS: A comparative study of sample digestion techniques of alkali fusion and acid dissolution[J]. Geochimica, 2002, 31(3): 289-294.

Determination of eight impurity components in high-quality quartz sand by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-internal standard method

SU Meng-xiao, LU An-jun

(Guangxi 4th Geology Team, Nanning 530031, China)

Abstract: The main component of high-quality quartz sand is SiO₂. The content of impurities in high-quality

quartz sand affects its quality directly. The traditional measurement methods of impurities include spectrophotometry and atomic absorption spectrometry. However, these methods have some disadvantages such as long process and inability for simultaneous determination of multi-components, which difficult to meet the actual detection requirements. The sample was decomposed using hydrofluoric acid, nitric acid and perchloric acid. The standard solution of indium was added as the internal standard to simplify the experimental process. The determination errors caused by matrix effect, instrument drift and inaccurate constant volume were eliminated. A method for the determination of eight impurities (including Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O and P_2O_5) in high-quality quartz sand by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)-internal standard method was established. The linear correlation coefficients of calibration curves within linear range were between 0.9994 and 1.0000. The limit of detection of each component was in range of 0.0001%-0.0038% (mass fraction). The components in national standard material (GBW07837) were determined according to the experimental method, and the relative standard deviations (RSD, $n=12$) of results were between 0.92% and 6.6%. The found results were consistent with the certified values. Eight components in actual sample of high-quality quartz sand were determined according to the experimental method. The RSDs ($n=6$) were between 0.59% and 8.1%, and the determination results were basically consistent with the reference values.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); internal standard method; high-quality quartz sand; impurity component

《冶金分析》4 篇文章入选 2019 年度领跑者 5000(F5000)顶尖学术论文

根据中信所“2019 年中国科技论文统计结果发布会”结果,《冶金分析》有 4 篇稿件入选领跑者 5000—中国精品科技期刊顶尖学术论文。入选 2019 年度 F5000 论文的信息如下。

1. 论文标题:X 射线荧光光谱分析熔融法制样的系统研究;文献来源:冶金分析,2015,35(7):1-9;作者:李国会,李小莉;机构:中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,天津地质矿产研究所。

2. 论文标题:电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用;文献来源:冶金分析,2016,36(7):1-14;作者:靳兰兰,王秀季,李会来,刘文霞,胡圣虹;机构:中国地质大学武汉生物地质与环境地质国家重点实验室,广东医科大学湛江科研中心。

3. 论文标题:X 射线荧光光谱法测定透辉石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅;文献来源:冶金分析,2018,38(3):29-34;作者:赵伟,夏传波,姜云,王卿,张会堂;机构:山东省地质科学研究所,山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室。

4. 论文标题:X 射线荧光光谱法测定以镍和钴为主的多金属矿中主次成分;文献来源:冶金分析,2018,38(4):51-56;作者:曾美云,邹棣华,李小丹,杨小丽;机构:中国地质调查局武汉地质调查中心。