

文章编号: 0254-5357(2004)03-0228-03

# 电感耦合等离子体发射光谱法 直接测定黄铜矿中多元素

王松君<sup>1,2</sup>, 常 平<sup>3</sup>, 王璞<sup>1,2</sup>, 侯天平<sup>4</sup>

(1. 苏州科技学院基础教学实验中心, 江苏 苏州 215009; 2. 吉林大学地球科学学院, 吉林 长春 130061; 3. 吉林大学地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026; 4. 吉林工程技术师范学院, 吉林 长春 130052)

**摘要:** 应用电感耦合等离子体原子发射光谱法直接测定黄铜矿中 Cu、Fe、Cd、Co、In、Mn、Ni、Pb 和 Zn 9 种元素。试样经 HCl-HNO<sub>3</sub> 溶解, 不需要化学分离, 用干扰系数校正法消除黄铜矿中主量元素 Cu 和 Fe 对其它微量元素的干扰, 以国家一级标准物质 GBW 07268 检验方法的准确度, 结果与标准值相符, 相对误差除 Ni 元素外, 其它均小于 5.00%, 精密度 (RSD,  $n=8$ ) 为 2.55%~7.62%。

**关键词:** 黄铜矿; 主量元素; 微量元素; 电感耦合等离子体原子发射光谱  
**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** B

由于单矿物样品量较少的特殊性, 国内外分析工作者极为关注并做了大量研究<sup>[1~5]</sup>。本文在研究黄铁矿单矿物元素分析<sup>[6]</sup>基础上, 对黄铜矿单矿物中的主量元素和部分微量元素含量测定方法进行了进一步研究, 利用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 直接测定黄铜矿中多种元素, 不仅在样品用量方面能满足单矿物多元素的测定, 同时因为样品处理不需经过化学分离等手段, 因此方法具有简便、分析快速、准确等优点。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要试剂

**仪器:** 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 JARLLE-ASH, 90-866 型), 配置高盐雾化器, 蠕动泵进样, 微机控制分析操作过程, Windows 95 界面操作分析软件, 可自动存储打印测试结果。

**工作条件:** 入射功率 1.15 kW, 反射功率小于 5 W, 冷却气流量 16 L/min, 载气流量 0.3 L/min, 辅助气流量 0.8 L/min (点火后关闭), 样品提升量 3

mL/min, 石英三同心炬管, 观测高度: 线圈上方 16 mm 处。

**主要试剂:** 各元素标准储备液均采用国家标准物质 GBW(E) 光谱标准溶液, 浓度为 1 000 mg/L, 标准化溶液根据测定需要再进一步稀释。其它实验用试剂均为优级纯。

### 1.2 操作步骤

把显微镜下挑选的黄铜矿单矿物样品放在研钵内研磨至通过 140  $\mu\text{m}$  (100 目) 筛。准确称取 0.100 0 g 样品到聚四氟乙烯坩埚中, 用少量去离子水将样品润湿后加入内标元素 Pd 溶液, 保持体系中  $\rho(\text{Pd})=10 \mu\text{g/mL}$ , 加入 10 mL HCl 在控温电热板上 180 °C 恒温加热约 1 h, 再加入 2 mL HNO<sub>3</sub>, 盖上坩埚盖溶解样品, 待样品完全溶解后, 将坩埚内溶液蒸至体积约为 1 mL 时取下冷却, 用蒸馏水转入 10 mL 容量瓶中定容待测。

### 1.3 测量程序

进入黄铜矿分析操作系统, 仪器经汞灯描述,

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2004-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49894190-13)

作者简介: 王松君 (1956-), 女, 吉林长春市人, 高级工程师, 博士研究生, 从事等离子体光谱分析工作。

两点式标准化后, 进入背景干扰校正程序进行背景系数测量, 然后进入干扰元素校正程序进行元素干扰校正系数测量, 最后进行黄铜矿样品浓度测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器检出限及方法测定下限

进入检出限测量程序, 分别用空白溶液和纯基体  $\rho(\text{Cu})=30 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{Fe})=30 \text{ mg/L}$  溶液测定 10 次, 计算机根据公式  $C_L=KS_b/m$  (式中  $m$  为分析校准曲线在低浓度范围内的斜率,  $S_b$  为空白溶液的标准偏差,  $K=3^{[7]}$ ) 自动计算, 得到仪器检出限和方法测定下限(方法测定下限计算结果需要乘以该方法的稀释倍数 100 后得到), 测量计算结果见表 1。

表 1 仪器检出限及方法测定下限

Table 1 Instrumental detection limits and quantification lower limits

元素 El.	$\lambda/\text{nm}$	$L_D/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$L_Q/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Cd	228.802	0.003 4	1.04
Co	228.616	0.006 5	3.67
Cu	324.754	0.006 1	4.15
Fe	271.400	0.003 1	1.55
In	230.606	0.006 3	3.20
Mn	257.600	0.001 7	1.41
Ni	231.604	0.005 9	4.70
Pb	220.353	0.006 8	5.42
Zn	213.856	0.002 7	1.22

### 2.2 基体干扰及校正

在 ICP-AES 法中基体干扰效应是比较小的, 但干扰仍然存在。保持试样溶液和标准溶液具有大致相同的基体匹配, 以及加入内标元素均是消除基体干扰的有效方法。本方法在配制标准化标准溶液中加入一定量的基体元素 Fe、Cu 进行基体匹配, 并应用内标元素 Pd 来解决例如雾化室效应、试样与标准溶液之间粘度差异所带来的基体效应。

### 2.3 背景干扰及校正

在 ICP-AES 中, 分子绝大部分解离, 除 OH 带外, 其它分子光谱干扰不显著。蒸发和解离干扰与工作参数有关, 当功率比较小(温度低)、载气流量

比较大(停留时间短)和观测位置比较低时, 背景干扰就会明显一些。本实验通过选择工作参数、灯炬最佳化(数据见 1.1 节)及离峰校正等方法来减少背景干扰, 在分析程序中进行背景系数测量, 由计算机控制光谱移位器, 进行自动扣除背景干扰校正(背景校正系数见表 2)。

### 2.4 干扰系数校正法

干扰系数可以表征干扰元素对分析元素干扰的程度, 也称之为干扰因子或  $K$  系数, 是一种在峰校正法。其方法是先喷入待测元素的标准溶液对待测元素分析通道进行校正, 然后喷入一定浓度的干扰元素溶液(不含待测元素), 即可求得干扰系数。本实验中主要是 Fe、Cu 对其它微量元素的干扰校正, 经干扰实验表明, 干扰元素 Fe、Cu 在一定浓度范围内对被干扰元素的干扰效应基本一致, 采用干扰元素 Fe、Cu 浓度各为 1 000 mg/L, 可以满足该方法的检测要求, 达到干扰系数校正的目的。开机后进入元素干扰测量程序, 计算机自动进行元素干扰系数测量, 测得干扰系数数据见表 2。

表 2 元素干扰系数和背景校正系数

Table 2 Interference coefficients and background correction coefficients

待测元素	基体元素		背景校正系数 B. R. C.
	Fe	Cu	
Cd	-0.004	0.000 0	0.95
Co	-0.004 8	0.000 057	1.10
Cu	-0.018	—	1.21
Ni	0.008 1	-0.000 01	1.23
Zn	0.499	0.000 6	1.40
Fe	—	0.000 02	1.16
In	0.000 3	0.000 005	1.00
Mn	-0.099 4	-0.000 006 8	0.88
Pb	-0.651	0.000 385	1.32

### 2.5 黄铜矿样品分析结果

黄铜矿标准物质(GBW 07268)和未知样品处理按照 1.2 节操作步骤, 平行 8 份样品分别测定, 进行数据统计, 得到各元素平均值、相对误差、相对标准偏差。测定结果的相对误差  $RE(n=8)$  除 Ni 外, 其余均小于 5.00%, 相对标准偏差  $RSD(n=8)$  为 2.55%~7.62%。实验结果如表 3。

表3 黄铜矿标样和矿样分析结果<sup>①</sup>Table 3 Analytical results of pyrite standard and samples  $w_B/10^{-6}$ 

元素 El.	矿石样品 测定值 found	GBW 07268		RE/ %	RSD/ %
		标准值	测定值		
Cd	14.53	20.2±1.0	19.80	-1.98	7.62
Co	79.57	75.1±4.2	72.10	-3.99	6.94
Cu	26.50*	33.30*±0.17*	32.80*	-1.52	7.40
Fe	33.80*	30.30*±0.28*	31.65*	4.46	5.37
In	45.20	66.6±4.8	67.02	0.63	2.55
Mn	34.60	47.5±3.7	48.91	2.97	3.60
Ni	33.91	41.3±4.3	46.75	13.20	5.50
Pb	114.2	128±33	122	-4.69	7.43
Zn	0.214*	0.30*±0.03*	0.30*	0	4.13

① 带\*的数据质量分数为 $\times 10^{-2}$ 。

### 3 结束语

本法相对其它方法取样量少,采用 HCl-HNO<sub>3</sub> 体系溶解矿样,溶矿效果良好,应用于干扰元素校正法可以达到直接测定黄铜矿中主、次元素含量的目的。本方法的精密度高,准确度好,分析速度快,分

析质量可以满足地质样品分析的要求。

### 4 参考文献

- [1] 曾惠芳, 戢朝玉, 袁玄晖. 等离子体直读光谱法分析以 Pb、Zn、Cu、Fe 为基体的硫化矿物的研究[J]. 岩矿测试. 1986, 5(4): 269-274.
- [2] 贺慧明, 陈远盘, 张玉清. XRF-薄膜-比例常数法分析闪锌矿黄铜矿单矿物的研究[J]. 光谱学与光谱分析. 1991, 11(2): 54-60.
- [3] 朱继存. 安山岩中黄铜矿矿石分析和制硫酸铜工艺的研究[J]. 化工矿产地质. 1997, 19(1): 63-68.
- [4] 袁玄晖, 曾惠芳. 等离子体直读光谱法分析单矿物初探[J]. 中国地质科学院院报. 1990, 14: 125-127.
- [5] Kuzuya M, Ananami H. Analysis of a High-Concentration Copper in Metal Alloys by Emissionspectroscopy of a Laser-Produced Plasma in Air at Atmospheric Pressure[J]. *Spectrochimica Acta Part B*. 2000, 55(9): 1423-1430.
- [6] 常平, 王松君, 孙春华, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定黄铁矿中微量元素[J]. 岩矿测试. 2002, 21(4): 304-306.
- [7] 王晓凤, 刘鸿皋, 王树松, 等. 光谱分析中空白与检出限的讨论[J]. 光谱实验室. 1998, 15(2): 76-78.

## Multi-Element Determination in Chalcopyrite by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

WANG Song-jun<sup>1,2</sup>, CHANG Ping<sup>3</sup>, WANG Pu-jun<sup>2</sup>, HOU Tian-ping<sup>4</sup>

(1. Center of Basic Experiment, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

2. College of Earth Science, Jilin University, Changchun 130061, China;

3. College of Geo-exploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China;

4. Jilin Teachers Institute of Engineering and Technology, Changchun 130052, China)

**Abstract:** A method for simultaneous determination of Cu, Fe, Cd, Co, In, Mn, Ni, Pb and Zn in chalcopyrite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is developed. Samples are dissolved by HCl-HNO<sub>3</sub> and directly determined by ICP-AES. The interferences from Fe and Cu in the samples on trace analytes are eliminated by using correction coefficient method. The method has been used in determination of these elements in national geostandard sample (GBW 07268). The relative errors (RE) for all these elements except Ni are less than 5.00% with precision of 2.55%~7.62%RSD ( $n=8$ ).

**Key words:** chalcopyrite; major element; trace element; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry