

微波消解-等离子体原子发射光谱法测定 3 种铅锌矿物中的 10 种组分

Determination of 10 Components in Lead Ore, Lead Concentrates and Lead-zinc Ore Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Microwave-assisted Digestion

韦新红, 陈永欣, 黎香荣, 谢毓群

WEI Xin-hong, CHEN Yong-xin, LI Xiang-rong, XIE Yu-qun

(防城港出入境检验检疫局, 广西防城港 538001)

(Fangchenggang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang, Guangxi, 538001, China)

摘要: 铅矿、铅精矿、铅锌矿经混合酸(HCl+HNO₃+HF)在高压密闭容器中微波消解后,通过电感耦合等离子体发射光谱法测定样品中的 Zn、CaO、Na₂O、MnO、MgO、As、Cu、Cd、Al₂O₃、K₂O 共 10 种组分。最佳仪器工作条件为:功率 1.3 kW,等离子体气流量 15 ml/min,辅助气流量 0.2 ml/min,样品提升量 1.5 ml/min。各元素相关系数均大于 0.9991,回收率 91.3%~109.7%。

关键词: 铅矿 铅精矿 铅锌矿 微波消解 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2012)03-0194-03

Abstract: Lead ore, lead concentrates and lead-zinc ore were prepared by microwave assisted digestion in a pressurized vessel mixed with HCl, HNO₃ and HF. Ten components in sample solution including zinc, calcium oxide, sodium, hydroxide, manganese oxide, magnesium oxide, arsenic, copper, cadmium, alumina and potassium hydroxide were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The optimum working conditions of the instrument was obtained. The powder was 1.3 kW. The plasma gas flow rate was 15 mL/min. The auxiliary gas flow rate was 0.2 mL/min. The sample uptake amount was 1.5 mL/min. The correlation coefficient of all elements was over 0.9991 and the recovery rate was 91.3%~109.7%.

Key words: lead ore, lead concentrates, lead-zinc ore, microwave assisted digestion, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

铅矿、铅精矿、铅锌矿等是冶炼铅锌的主要工业矿物原料,也是我国主要进口有色金属矿产品之一。铅矿、铅精矿、铅锌矿中含有铅、锌、铜、镁、铝、砷等

多种元素,对矿石中各组分含量的了解,有利于矿产冶炼,为提高冶炼回收率及伴生元素的综合利用提供了技术上的支持。依据国家标准^[1]或行业标准^[2],上述多种元素的检测需采用不同的溶样方法进行分别测定,步骤复杂,耗时长,工作强度大。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)是现代分析测试技术中的一个重要的检测手段^[3,4],灵敏度高,干扰少,线性范围宽,并且能连续

收稿日期:2012-02-01

修回日期:2012-04-26

作者简介:韦新红(1985-),女,工程师,主要从事质谱分析方法开发和应用研究。

测定多种元素,适合于各种冶金物料、复杂基体的冶金产品的直接测定,可以减少样品的前处理操作。文献报道[5,6]用 ICP-AES 测定铅精矿中杂质元素,大都采用传统的方法来处理矿样,所需试剂量大,前处理时间过长,还不利于挥发性元素的测定。微波消解是现代仪器分析样品处理的一种新技术。微波消解样品克服了传统样品处理方法的缺点,它具有简单、快速、节能、节省化学试剂、减轻环境污染、空白值低和劳动强度低等优点,是一种革新的样品前处理技术,在原子光谱分析的样品前处理中已成为重要的方法之一^[7]。本文用高压密闭容器微波消解样品,通过 ICP-AES 法同时测定铅矿、铅精矿、铅锌矿中 Zn、CaO、Na₂O、MnO、MgO、As、Cu、Cd、Al₂O₃、K₂O 共 10 种待测组分。经加标回收试验和标准样品的测定,本方法的准确度满足要求,回收率为 91.3%~109.7%,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及其工作条件

2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司出品),工作条件为:功率 1.3 kW,等离子体气流量 15 ml/min,辅助气流量 0.2 ml/min,样品提升量 1.5 ml/min,采用轴向方式观测。Milli-Q Advantage A10 纯水发生器(美国 Millipore 公司出品)。WX-8000 专家型微波消解仪(上海屹尧微波化学技术有限公司出品)。

1.2 主要试剂

Zn、Ca、Na、Mn、Mg、As、Cu、Cd、Al、K 单元素标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心提供)1000 mg/L;混合标准系列溶液使用各元素标准储备液逐级稀释配制,介质为 $\varphi=4\%$ (体积分数,下同)的混酸(HCl-HNO₃,体积比 3:1), $\varphi=37\%$ 的盐酸, $\varphi=65\%$ 的硝酸, $\varphi=40\%$ 的氢氟酸;所用试剂均为优级纯。实验用水为 18.2 M $\Omega \cdot$ cm 的超纯水。

1.3 实验方法

称取 0.1 g(准确至 0.0001 g)在 105℃烘至恒重的矿样,于 100 ml 聚四氟乙烯消解罐中,加入 3 ml HCl、2 ml HNO₃、0.5 ml HF,待剧烈反应停止后,盖上聚四氟乙烯盖,至于转盘中,放入炉腔内,连接好温度、压力传感器,按微波溶样程序(表 1)启动微波加热。待冷却后取出内罐,于电热板上 210℃蒸发近干,加入 5 ml 王水蒸发至近干驱赶氢氟酸,加入 20 ml(1+4)王水加热浸取,冷却后将罐内物用水冲洗并转移至 100 ml 塑料容量瓶,用水稀释至

刻度,摇匀,静置。随同做空白实验。于 ICP-AES 光谱仪选定条件下测试。

2 结果与分析

2.1 微波溶样时间和溶样压力

不同矿种溶解的难易程度存在较大差别,考虑到矿样组分的差异及确保样品溶解,将样品消解过程分为三步,微波溶样程序如表 1 所示。

表 1 微波溶样程序

步骤	功率(W)	最高温度(℃)	工作压力(MPa)	时间(min)
1	800	120	5	2
2	1000	160	5	2
3	1200	210	5	6

2.2 分析谱线选择

样品中各元素在高频等离子体中激发,会发出各种特定波长的光。谱线的选择应考虑所选分析谱线的强度与分析元素含量的高低,并弄清楚元素分析线波长附近谱线的强度分布情况。一般在其他元素对分析元素谱线不产生干扰的情况下,尽可能选择背景浓度小、激发能级低的谱线,据此本方法选择的分析谱线为:Zn 206.200 nm、Ca 317.933 nm、Na 589.592 nm、Mn 257.610 nm、Mg 279.077 nm、As 193.696 nm、Cu 324.752 nm、Cd 214.440 nm、Al 308.215 nm、K 769.896 nm。

2.3 线性范围、相关系数和检出限

采用空白溶液、4 个混合标准溶液制作工作曲线。在上述选定的最优条件下,用 ICP-AES 进行测定,标准溶液进入 ICP-AES 后,仪器自动给出各元素的标准曲线和线性关系。表 2 结果表明,方法的线性较好,各元素相关系数均大于 0.9991。用样品空白溶液测定 11 次,以 3 倍标准偏差计算的检出限(见表 2)能满足检验要求。

表 2 方法的线性范围和检出限

待测元素	浓度范围 (mg·L ⁻¹)	相关系数	检出限 (mg·L ⁻¹)
Zn	0~50	0.9991	0.012
Ca	0~50	0.9992	0.009
Na	0~10	0.9992	0.012
Mn	0~10	0.9993	0.001
Mg	0~10	0.9997	0.006
As	0~2.5	0.9992	0.008
Cu	0~5	0.9999	0.002
Cd	0~4	0.9998	0.003
Al	0~20	0.9998	0.053
K	0~20	0.9991	0.006

表3 样品测定结果

测定元素	铅精矿 GBW07167		铅矿 GBW07235		铅锌矿 GBW(E)070080	
	测得值(%)	标准值(%)	测得值(%)	标准值(%)	测得值(%)	标准值(%)
Zn	3.245	3.3±0.1	0.063	0.062±0.002	16.172	16.22±0.06
CaO	0.188	(0.2)	19.372	19.51±0.15	2.321	2.38
Na ₂ O	0.012	(0.012)	1.64	1.61±0.04	0.039	0.04
MnO	0.003	(0.004)	1.429	1.40±0.03	0.29	0.296
MgO	0.033	(0.033)	1.675	1.62±0.06	3.108	3.14
As	0.186	0.173±0.014	0.008	0.00851±0.00048	0.0139	0.138±0.002
Cu	0.026	0.028±0.007	0.198	0.20±0.01	0.071	0.071±0.002
Cd	0.010	0.0090±0.0005	<0.001	0.00032±0.00002	0.067	0.066±0.002
Al ₂ O ₃	0.278	(0.27)	13.012	12.88±0.13	1.432	1.42
K ₂ O	0.057	(0.06)	1.351	1.42±0.05	0.121	0.13

“±”后数据为不确定度,括号内的数据为参考值。

2.4 准确度和回收率

采用本方法测定样品,从表3结果来看,标准样品检测值与标准值基本一致。在矿样中分别加入一定浓度的待测元素,按1.3实验方法消解处理后进行测定,方法回收率为91.3%~109.7%,结果比较理想。

3 结束语

采用混合酸(HCl+HNO₃+HF)微波消解铅矿、铅精矿和铅锌矿,ICP-AES法测定其中的Zn、CaO、Na₂O、MnO、MgO、As、Cu、Cd、Al₂O₃、K₂O共10种待测组分。与传统的制样方法相比,该微波消解法具有安全、高效、节能等特点。建立的电感耦合等离子体发射光谱分析方法快速,简单,线性范围宽,检出限、精密度、回收率、准确度均能满足检验要求。

参考文献:

[1] GB/T 8152-2006,铅精矿化学分析方法[S].

- [2] YS/T 319-2007,铅精矿:铅精矿的技术要求、试验方法、检验规则、包装、运输[S].
- [3] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2004:3.
- [4] 刘顺琼,吕泽娥,陈永欣,等.微波消解-等离子体发射光谱法测定锰矿石中硅铝铁磷[J].岩矿测试,2007,26(3):241-242.
- [5] 吕新明,贺国庆,赵晶晶.电感耦合等离子体发射光谱法测定铅精矿中锌、铜、铝、镁含量[J].分析仪器,2010(1):43-45.
- [6] 李良军,姚永生,王秋莲.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅精矿中6种元素[J].冶金分析,2010,30(3):57-594.
- [7] 周天泽,邹洪.原子光谱样品处理技术[M].北京:化学工业出版社,2006:104-112.

(责任编辑:邓大玉)

遗传性视神经病变突变可致高血压病

目前全世界高血压病的患病人数接近10亿,每年有接近760万名患者死亡。我国每年用于治疗高血压的医疗费高达360多亿元。高血压病是全球亟待解决的重大公共卫生问题和社会问题。为了解该病的具体发病机制,我国昆明动物所的科研人员对来自云南的一个母系遗传性高血压病家系进行了深入研究,发现Leber遗传性视神经病变(LHON)的原发性突变m.14484T>C。LHON是一种导致视神经退行性病变的母系遗传性疾病,高发于20~30岁的青年男性。奇特的是,该家系成员未表现出任何LHON临床症状,例如急性或亚急性视力下降或丧失,而高血压是该家系中唯一外显的临床表型。通过对线粒体DNA基因组进一步测定,科研人员未发现其他潜在的致病突变。但是,含有该突变的母系成员动脉硬化程度均比不含有该突变的非母系成员严重。年龄、性别、吸烟、动态血压水平、高血糖、高血脂等加速动脉硬化的因子在母系成员和非母系成员中无显著性差异。遗传因素是导致母系成员动脉硬化的重要原因。基于此,研究人员表示,视神经病变的原发突变在一定情况下可以导致高血压病的发生。该研究显示了线粒体DNA突变致病的复杂性,为今后临床进行母系遗传性高血压病的遗传咨询、阐明其发病机制提供了新的参考和依据。

(据科学网)