

文章编号: 0254-5357(2011)04-0473-04

电感耦合等离子体发射光谱法测定镍矿石中镍铝磷镁钙

张 超, 李 享

(中国中钢集团天津地质研究院, 天津 300181)

摘要: 样品用硝酸溶解, 氢氟酸助溶, 高氯酸冒烟除去氢氟酸, 盐酸溶解盐类后, 在选定的测量条件下用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定镍矿中镍、铝、磷、镁、钙。选择 Ni 221.6 nm、Al 396.1 nm、P 178.2 nm、Mg 285.2 nm、Ca 393.3 nm 分别作为镍、铝、磷、镁、钙的分析线; 通过在标准曲线中加入与待测样品等量的铁, 消除基体干扰的影响。方法回收率为 98.0% ~ 100.5%, 镍、铝、磷、镁、钙的精密度均小于 1%, 检出限分别为 0.0054、0.0028、0.0060、0.0030、0.0013 $\mu\text{g/mL}$ 。与同类 ICP-AES 方法比较, 本法灵敏度提高, 检出限降低。方法用于测定印度尼西亚的两批次镍矿石样品, 结果与化学法的测定值基本一致, 相对标准偏差小于 1% ($n=6$)。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 镍; 铝; 磷; 镁; 钙; 镍矿石

Determination of Ni, Al, P, Mg and Ca in Nickel Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

ZHANG Chao, LI Xiang

(Tianjin Geological Academy, Sinosteel Corporation, Tianjin 300181, China)

Abstract: The simultaneous determination of Ni, Al, P, Mg, and Ca in nickel ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) has been developed and is described in this paper. The sample was dissolved in nitric acid with hydrofluoric acid as flux. Perchloric acid was added and heated in order to remove hydrofluoric acid. After dissolving the salts with hydrochloric, Ni, Al, P, Mg and Ca were determined by ICP-AES. The selected spectral lines for Ni, Al, P, Mg and Ca were 221.6 nm, 396.1 nm, 178.2 nm, 285.2 nm and 393.3 nm, respectively. The matrix effect was corrected by adding the same amount of Fe as the measured sample into the standard curve. The recoveries were 98.00% - 100.50%. The precisions of Ni, Al, P, Mg and Ca were all less than 1% and the detection limits were 0.0054 $\mu\text{g/mL}$, 0.0028 $\mu\text{g/mL}$, 0.0060 $\mu\text{g/mL}$, 0.0030 $\mu\text{g/mL}$ and 0.0013 $\mu\text{g/mL}$, respectively. Compared with other methods, this method increased sensitivity and decreased the detection limit. It was applied to the determination of nickel ores from Indonesia, and the measured results were consistent with the standard values and RSD was below 1% ($n=6$).

Key words: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; Ni; Al; P; Mg; Ca; nickel ores

镍矿石作为重要的矿产资源, 已经成为继铁矿、铝土矿之后的另一个进口大宗资源矿种。无论在冶金制造业还是在化工合成领域都是不可缺少的重要原材料, 因此对镍矿石的商检也越来越多并且要求愈加严格。目前镍矿检验有国标 GB/T 15923—1995《镍矿石

化学分析方法 火焰原子吸收分光光度法测定镍量》^[1]、YS/T 341.1—2006《镍精矿化学分析方法》^[2], 而对于铝、磷、镁、钙的分析尚没有国家标准可依, 多依照行业标准 DZG 20.01—1991^[3]采用分光光度法、火焰原子吸收光谱法、容量法等^[4-8], 每种元素需要单独

收稿日期: 2011-01-17; 修订日期: 2011-04-25

作者简介: 张超, 助理工程师, 主要从事原子光谱分析。E-mail: zhangchaomax@126.com。

分解试样, 单项测定, 耗时长、基体干扰严重、线性范围窄, 分离手续复杂, 在实际应用中有很多不便。而电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)可同时测定多种元素且测定浓度线性范围宽, 化学干扰主要考虑谱线干扰和酸度、基体及试剂的干扰, 并且在谱线选择和分析过程中通过使用软件将试剂空白和基体信号扣除等手段基本可以消除以上干扰, 而现在此类文献并不多见。以往多采用聚四氟乙烯烧杯用王水溶样, 实验耗时长, 而且稳定性较差^[9-16]。

本文采用HF、HNO₃、HClO₄分解样品, 并且通过实验确定了仪器的最佳工作参数、分析谱线, 建立了镍矿石中镍、铝、磷、镁、钙的ICP-AES光谱分析方法, 较以前的方法更简捷、快速, 稳定性好, 检出限更低, 并成功地用于进出口商检工作中, 取得了很好的社会效益和经济效益。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICAP 6300 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司): 配电荷注入式(CID)检测器, Meinhard C 型高盐雾化器, Cyclone 旋流雾室。仪器工作条件为: 高频功率 1150 W, 载气压力 0.21 MPa, 辅助氩气流量 0.5 L/min, 分析泵速 50 r/min, 积分时间 30 s, 垂直观测高度 12 mm。

启动 ICP-AES 光谱仪后至少运转 30 min, 以使仪器充分稳定。

高纯氩气(纯度 99.999%)。

1.2 主要试剂

Ni 标准溶液(100 μg/mL), Al 标准溶液(1000 μg/mL), P 标准溶液(20 μg/mL), Mg 标准溶液(1000 μg/mL), Ca 标准溶液(100 μg/mL)。

HF(≥40%, 体积分数)、HClO₄、HNO₃(22.90 mol/L)、HCl(36%~38%, 体积分数): 均为优级纯。

标准溶液为实验室内部配制。

实验用水为去离子水(电阻率≥18 MΩ·cm)。

1.3 实验方法

称取 0.2000 g 样品于铂-金皿中, 用水湿润, 缓慢依次加入 10 mL HF、2.5 mL HNO₃、2 mL HClO₄, 于低温电炉加热蒸干, 冷却, 加 12 mL HCl, 加热, 试样澄清之后冷却, 将试液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。分别移取 10 mL 至 100 mL 容量瓶中, 并加入 4 mL HCl, 用水稀释至刻度, 混匀待测。

2 结果与讨论

2.1 样品分解用酸的选择

实验中首先选择缓慢依次加入 10 mL HF、2.5 mL HNO₃、1 mL H₂SO₄ 分解样品; 但是发现由于 H₂SO₄ 的分解温度较高, 在冒 SO₃ 烟时容易溅跳, 造成样品损失。再次选择缓慢依次加入 10 mL HF、2.5 mL HNO₃、2 mL HClO₄ 进行实验, 上述现象完全消除, 为本法采用。

2.2 分析线的选择

以谱线的信背比高, 不受或少受光谱干扰为原则, 选择待测元素的分析谱线^[17-19]。根据实验观察到被测元素谱线附近的光谱干扰和背景影响情况, Ni 选择最灵敏的 Ni 221.6 nm; 由于 Mg 属于高含量元素, 为防止测量时出现饱和溢出现象, 所以没有选择 Mg 279.5 nm 和 Mg 280.2 nm 两条灵敏线, 而是选择了 Mg 285.2 nm; 测量磷选择 P 178.2 nm, 由于样品中 P 含量较低, 所以选择较灵敏的谱线 178.2 nm, 而 178.2 nm 属于低于 190 nm 的远紫外谱线, 为了防止存在 O₂ 对其产生测定干扰, 需先使用高纯 Ar 吹扫光路 30 min, 而 P 177.4 nm 在 CID 检测器边缘^[20], 稳定性较差; 测量 Al 的谱线选择 Al 309.2 nm; 测量 Ca 的谱线选择 Ca 396.8 nm。

2.3 基体干扰的消除

基体对各被测元素的发射强度均有一定影响, 而且基体对分析元素发射强度的增感与抑制是同时存在的^[21-22]。本方法在绘制标准曲线时, 根据试液中的铁量, 每个点加入 10 mL 0.60 mg/mL 铁标准溶液进行基体匹配, 可消除基体干扰的影响, 获得较为满意的结果。

2.4 标准曲线

按表 1 分别加入 Ni、Al、P、Mg、Ca、Fe 标准溶液, 用水稀释至刻度, 混匀后进行光谱测定, 绘制标准曲线。各元素的线性回归方程、相关系数、线性范围见表 2。

表 1 混合标准溶液系列

Table 1 Mixed standard solution series

标准溶液 编号	$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$				
	Ni	Al	P	Mg	Ca
Std 0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Std 1	1.00	20.00	0.10	20.00	1.00
Std 2	2.00	40.00	0.20	40.00	2.00
Std 3	4.00	60.00	0.30	60.00	3.00
Std 4	6.00	80.00	0.40	80.00	4.00

表 2 各元素的线性回归方程、相关系数和线性范围

Table 2 Linear regression equation, correlation coefficient, linear range of every element

元素	线性回归方程	相关系数	线性范围 $w_B/\%$
Ni	$y = 4156.07x - 0.37$	0.9999	0.25 ~ 3.00
Al	$y = 2675.57x - 18.53$	0.9999	0.125 ~ 1.00
P	$y = 3549.3x + 1.978452$	0.9999	0.0025 ~ 0.02
Mg	$y = 12854.56x + 230.23$	1.0000	5.00 ~ 20.00
Ca	$y = 462387.26x + 1645.7$	0.9998	0.25 ~ 2.00

2.5 方法检出限

以测定 11 次标准曲线空白溶液的标准偏差的 3 倍所对应浓度值为每个元素的检出限。测得镍、铝、磷、镁、钙的检出限分别为 0.0054 $\mu\text{g/mL}$ 、0.0028 $\mu\text{g/mL}$ 、0.0060 $\mu\text{g/mL}$ 、0.0030 $\mu\text{g/mL}$ 、0.0013 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.6 方法回收率和精密度

按实验方法对镍矿样品 (10 - 100T - 90) 进行 6 次平行测定,同时进行各个元素的回收率和精密度试验,方法的回收率在 98.0% ~ 100.5%,相对标准偏差 (RSD)均小于 1%。结果见表 2。

表 2 方法回收率和精密度

Table 2 Recovery and precision tests of the method

测定元素	$w_B/\%$			回收率 $R/\%$	RSD/% ($n = 6$)
	测定值	加入量	测得总量		
Ni	1.78	1.00	3.54	98.9	0.23
Al	2.26	1.00	3.24	98.0	0.39
P	0.0103	0.01	0.0201	98.0	0.38
Mg	22.00	20.00	42.10	100.5	0.02
Ca	0.65	1.00	1.64	99.0	0.18

3 样品分析

按实验方法的步骤,在选定的测量条件下对镍矿样品 (10 - 40T - 25、10 - 60T - 11) 重复测定 3 次,测定值与化学法测定值基本一致 (见表 3)。

表 3 样品分析

Table 3 Analytical results of Ni, Al, P, Mg and Ca in samples

测定元素	镍矿样品 10 - 40T - 25		镍矿样品 10 - 60T - 11	
	$w_B/\%$		$w_B/\%$	
	化学法	本法	化学法	本法
Ni	1.70	1.70	1.72	1.71
Al	0.77	0.76	1.86	1.86
P	0.0036	0.0038	0.0037	0.0038
Mg	21.34	21.35	22.22	22.22
Ca	0.33	0.32	0.55	0.57

4 结语

利用电感耦合等离子体发射光谱法测定镍矿石中的镍、铝、磷、镁、钙,经过方法对比试验表明,本方法准确可靠,很大程度上提高了工作效率。通过优化仪器条件,优选分析谱线,降低了检出限,提高了分析灵敏度,缩短了分析时间,同时加宽了分析测试范围。本方法已经应用于实际样品分析,结果令人满意。

5 参考文献

[1] GB/T 15923—1995, 镍矿石化学分析方法; 火焰原子吸收分光光度法测定镍量[S].

[2] YS/T 341.1—2006, 镍精矿化学分析方法; 镍量的测定 丁二酮肟沉淀分离; EDTA 滴定法[S].

[3] DZG 20.01—1991, 岩石矿物分析; 分光光度法测定镁钙[S].

[4] 汤志勇, 邱海鹰, 郑洪涛. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 447.

[5] 高玉敏, 刘冰. 丁二酮肟分光光度法测定镍矿中镍含量[J]. 冶金分析, 2008, 28(Z1): 655 - 659.

[6] 周天泽. 原子光谱样品处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 21 - 38.

[7] 地质矿产部科学技术司实验管理处. 岩石和矿石分析规程 (第 1 册) [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1993: 1 - 141.

[8] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析 (第一分册) [M]. 北京: 地质出版社, 1991: 409 - 465.

[9] 张丽微, 徐玉蓉, 张微, 李伟平. ICP - AES 法同时测定红土型镍矿中镍、钴、铁、镁研究[J]. 云南地质, 2010, 29(3): 346 - 350.

[10] 沙艳梅. 电感耦合等离子体发射光谱法测定工业硅中微量元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 72 - 74.

[11] 王丽君, 胡述戈, 杜建民, 苗国玉, 王琦, 万冬林. 应用 ICP - AES 法测定铁矿石中 6 元素[J]. 冶金分析, 2003, 23(3): 50 - 67.

[12] 袁秀茹, 谈建安, 王建波, 毛振才. ICP - AES 法测定铜镍矿、铅锌矿中铜、镍、铅、锌、钴[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(1): 47 - 50.

[13] 黄健, 曲强, 陈广文, 洪武兴, 朱燕. ICP - AES 法同时测定镍矿中 8 种杂质元素的含量[J]. 检验检疫科学, 2008, 18(2): 31 - 32.

[14] 刘稚, 丁仕兵, 闵国华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍矿中镍铝铬镁钴[J]. 冶金分析, 2008, 28(Z1): 621 - 623.

[15] Atanassova D, Stefanova V, Russeva E. Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and

- ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water[J]. *Talanta*, 1998, 47: 1237-1243.
- [16] Cui Y M, Chang X J, Zhai Y H, Zhu X B, Zheng H, Lian N. ICP-AES determination of trace elements after preconcentrated with *p*-dimethylaminobenzaldehyde-modified nanometer SiO₂ from sample solution [J]. *Microchemical Journal*, 2006, 83: 35-41.
- [17] 邱德仁. 原子光谱分析[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2002: 210.
- [18] 吴诚. 金属材料化学分析 300 问[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003: 120.
- [19] 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.
- [20] 赵庆令. Thermo 6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪常见故障及排除方法[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 196-198.
- [21] 何晋浙. ICP-AES 法在元素分析测试中的应用技术[J]. 浙江大学学报, 2006, 34(1): 48-50.
- [22] 周天泽. 原子光谱样品处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 21-38.

《中国科协科技期刊发展报告(2011)》关注中国优秀论文外流现象

2011年4月7日《中国科协科技期刊发展报告(2011)》(以下简称《发展报告》)在北京发布,《发展报告》分析认为,我国的科技期刊学术质量未能全面反映出我国科技发展的真实水平。

资料显示,国家对科技工作的大力支持以及科研经费的持续投入,使得我国科技产出迅猛发展。近10年来,我国科技论文的发表数量大幅增长,目前已位居世界第二,仅次于美国。但我国学术期刊在整体上还没有形成国际竞争力,一些重大科研成果多数是以在国外期刊上发表的方式而受到世界关注。

《发展报告》认为,导致我国科技期刊学术质量未能全面反映我国科技发展真实水平的原因是,国内不少学术研究和管理评价机构为了提高研究成果的国际显示度与影响力,制定了针对在国际知名学术期刊(例如《SCI》收录的国外期刊)上发表论文的各种奖励政策,“正是在这样的政策导向下,我国学者投稿首选国外高影响力期刊,造成大量的优质稿件外流”。

近年来,美国《工程学与科学中的计算机建模》在JCR(《期刊引用报告》,全称 Journal Citation Reports)中的影响因子为4.785,2000年时还未发表中国作者论文,2008年发表中国作者论文数量达33篇,占该刊全年载文量的16.7%,份额列于美国之后。在材料科学领域,2001年《纳米快报》发表中国作者论文5篇,至2009年已增长到72篇(《纳米快报》由美国化学会主办,在JCR材料科学期刊中排名第六)。

《发展报告》分析认为:“如果不改变当前的科研评价导向机制和政策,倡导国内学者和专家将优秀成果更多地投向国内期刊,论文外流现象势必进一步加剧。”由此将导致国内期刊无法获得优秀科研成果的首发权,期刊质量和学术影响力难以提升。

《发展报告》同时呼吁,亟须建立健全科学的、符合中国国情的科研评价环境,使评价体系起到促进科研的作用,这也是国内期刊提升学术质量迫切需要解决的问题。中国科协书记处书记冯长根表示,学术论文不能称之为“外流”,我国应当鼓励学术论文走向更广阔的国际舞台。他同时指出,大量的论文没有在中国的期刊上发表,问题在于我国现在办刊的质量还不是太高,主要是学术论文信用方面存在问题,对优秀论文缺乏激励举措;吸引优秀论文,培育好作者,我国期刊为此需要付出更多的努力。