

ICP-AES 内标法快速测定磷矿中的主要氧化物

邓云江

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

[摘 要] 试样采用 HF-HNO₃-HClO₄ 混酸溶解, Rh 作为内标, 采用 ICP-AES 测定磷矿中的 P₂O₅、CaO、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、K₂O、Na₂O 和 TiO₂ 的含量, 其检出限依次分别为 0.022, 0.019, 0.005, 0.004, 0.001, 0.040, 0.013, 0.002 μg/mL。回收率在 91.2%~100.7% 之间, 相对标准偏差小于 5.0%。该方法简单快速、准确度高、精密度良好, 测定值与标准值吻合。

[关键词] 电感耦合等离子体发射光谱法; 内标法; 磷矿

[中图分类号] O655; O657.3 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943(2017)01-0060-03

1 引言

磷矿是一种重要的化工矿物原料, 广泛用于农业、化工、轻工、国防等领域(周永兴等, 2014; 杨彦林, 2015)。贵州磷矿资源十分丰富, 储量亚洲排名第一(尹迪信等, 1993)。近年来, 我省开展了多个磷矿的整装勘查项目, 样品分析量剧增。现有测定磷矿中的分析方法操作较繁琐、检验周期长、分析成本高(冯晓军等, 2012)。而电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES法)测定磷矿中主要成分的方法, 灵敏度高, 干扰小, 线性范围广, 且能快速测定其主要成分(冯晓军等, 2009; 陈晶亮等, 2010; 吴迎春等, 2014)。本文用混酸(HF-HNO₃-HClO₄)溶解试样, 采用 Rh 作内标元素 ICP-AES 法测定磷矿中 P₂O₅、CaO、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、K₂O、Na₂O 和 TiO₂, 其检测速度快、成本低、稳定性好, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP6300, Thermo Fisher)。通过实验确定仪器最佳工作参数和元素谱线见表1、表2。

表 1 ICP-AES 仪器最佳工作参数
Table 1 Optimum parameters of ICP-AES instrument

项 目	参 数
样品冲洗时间(s)	30
积分时间(s)	长波段 20, 短波段 10
RF 发生器	直接耦合式 RF 发生器, 27.12MHz, 入射功率 1150W
氩辅助气流量(L/min)	0.55
载气压力(Pa)	1.99×10 ⁵

表 2 元素分析谱线

Table 2 Analytical spectral lines of elements

元 素	P	Ca	Fe	Al	K	Na	Ti	Mg	Rh(内标)
谱线(nm)	178.29	317.93	238.20	308.21	769.90	589.59	334.94	279.55	343.489

[收稿日期] 2017-02-15

[作者简介] 邓云江(1983—), 男, 贵州余庆人, 工程师, 主要从事等离子体发射光谱法和等离子体质谱法分析测试研究工作。

2.2 主要试剂

硝酸(HNO_3)、高氯酸(HClO_4)、氢氟酸(HF)均为优级纯。实验用水电阻为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

2.3 样品处理

准确称取 0.2000 g (精确至 0.0001 g) 已经烘干的试样于 100 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加少许水润湿矿样, 分别加入 4 mL LHF, 3 mL HNO_3 , 1 mL

HClO_4 , 置于电热板上加热至高氯酸烟冒尽, 取下冷却后加 10 mL 浓盐酸提取并用少量去离子水洗坩埚壁, 然后将坩埚置于电热板上加热至溶液清澈后取下冷却, 并用超纯水转移定容至 250 mL , 摇匀。随同试样做 2 份空白试验。

2.4 校准工作曲线的制作

根据 ICP 的线性范围及磷矿中各组分含量范围配制工作曲线, 标准溶液配制过程中均用 5% HCl 逐级稀释定容。标准系列溶液浓度见表 3。

表 3 工作曲线中标准溶的配制

Table 3 Configuration of standard solution in the work curve

项 目	$\mu\text{g/mL}$					
P	0.00	5.00	25.00	50.00	100.00	200.00
Ca	0.00	20.00	40.00	80.00	160.00	320.00
Al, K, Na, Ti, Fe, Mg	0.00	2.00	4.00	8.00	16.00	32.00

3 结果与讨论

3.1 内标元素的确定

内标法是 ICP 光谱中的常见方法, 是为了克服因样品基体所导致的强度变化和波动而采用的一种补偿技术, 主要用来监测和校正信号的漂移和一般的基体效应, 可有效改善分析的准确性和精密度(胡璇等, 2014; 李冰等, 2005)。常用的内

标元素一般是 In, Rh 和 Re, 本文采用 Rh [$\rho(^{103}\text{Rh}) = 1 \mu\text{g/mL}$] 为内标元素, 通过微型三通在线加入内标元素与样品溶液合并混合后, 由载气输送至等离子火焰中。

3.2 方法的检出限

按试样的制备方法同时制备空白溶液, 在仪器最佳工作条件下平行测定 11 次, 检出限取其 3 倍标准偏差所对应的浓度, 各元素的检出限见表 4。

表 4 方法检出限

Table 4 Limit of detection

组分	P_2O_5	CaO	TFe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	MgO
检出限	0.022	0.019	0.004	0.005	0.040	0.013	0.002	0.001

3.3 方法的精密度

将国家标准物质 GBW 07210 制成待测液平

行测定 11 次, 计算出各元素的精密度结果如表 5 所示。

表 5 精密度实验结果

Table 5 Results of precision experiment

项 目	测量结果												平均值	RSD
GBW 07210	P_2O_5	36.70	36.78	36.69	36.69	36.78	36.67	36.63	36.65	37.04	36.76	37.03	36.77	0.52
	CaO	51.24	51.19	51.12	51.30	51.18	51.22	51.40	51.30	51.14	51.20	51.39	51.24	0.24
	TFe_2O_3	1.02	1.04	1.03	1.05	1.04	1.03	1.04	1.03	1.02	1.04	1.03	1.03	1.10
	Al_2O_3	0.59	0.58	0.59	0.58	0.60	0.58	0.59	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	1.64
	K_2O	0.18	0.16	0.17	0.16	0.18	0.17	0.17	0.16	0.17	0.16	0.18	0.17	4.92

续表

项 目	测量结果												平均值	RSD	
GBW 07210	Na ₂ O	0.32	0.33	0.34	0.33	0.32	0.33	0.34	0.34	0.33	0.32	0.32	0.32	0.329	2.54
	TiO ₂	0.036	0.035	0.037	0.038	0.037	0.036	0.036	0.035	0.038	0.037	0.036	0.036	0.036	3.20
	MgO	0.42	0.42	0.43	0.42	0.44	0.43	0.44	0.42	0.43	0.43	0.44	0.43	0.43	1.95

由表5可见,各元素的相对标准偏差均小于5%,说明此方法精密度良好。

3.4 方法的准确度

采用电感耦合等离子体光谱法测定国家标准

物质 GBW07210、GBW07211 和 AI3(实验室内部质控样),测量值与标准样品推荐值比较结果如表6所示。

表6 测定结果对照

Table 6 Comparison of test results

项 目		P ₂ O ₅	CaO	TFe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO
GBW07210	标准值	36.89	51.32	1.04	0.58	0.17	0.33	0.037	0.43
	测量平均值	36.77	51.24	1.03	0.59	0.17	0.33	0.036	0.43
GBW07211	标准值	20.86	40.71	1.08	2.58	0.28	0.059	0.14	8.19
	测量平均值	20.92	40.80	1.07	2.56	0.29	0.057	0.14	8.15
实验室 内部质控样	标准值	38.49	52.49	0.79	1.02	0.27	0.23	0.06	0.17
	测量平均值	38.39	52.34	0.78	1.03	0.27	0.24	0.06	0.16

由表6可知,该方法准确度较高,能满足实验室日常生产和质量管理的要求。

4 结语

本文建立了 ICP-AES 内标法快速测定磷矿中的磷、钙、铁、铝、钾、钠、钛和镁氧化物含量的方法,通过精确度和准确度实验表明,ICP-AES 光谱法测定磷矿中、钙、铁、铝、钾、钠、钛和镁氧化物的含量,测试结果准确、可靠,能较好地为科研和日常生产提供技术支持。

[参考文献]

陈晶亮,冯晓军,姜威. 2010. 电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿浮选尾矿水中的磷酸根、硫酸根含量[J]. 磷肥与复肥, 25(1):66-67.

冯晓军,陈晶亮,姜威. 2009. ICP-AES 快速测定磷矿中常量和微量元素含量[J]. 岩矿测试, 28(4):399-400.

冯晓军,梅连平,陈晶亮,等. 2012. 采用不同分析仪器测定磷矿中微量铅的方法[J]. 磷肥与复肥, 27(3):74-75.

胡璇,李跃平,石磊. 2014. 基体匹配法和内标法-电感耦合等离子体原子发射光谱测定铸造锌合金中高含量铝和铜光谱干扰校正的比较[J]. 冶金分析, 34(4):17-20.

李冰,杨红霞. 2005. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京:地质出版社.

吴迎春,岳宇超,聂峰. 2014. 电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中磷镁铝铁[J]. 岩矿测试, 33(4):497-500.

杨彦林. 2015. 云南省磷矿成因及其研究方法[J]. 中国科技博览, (14):312-312.

尹迪信,曾令伦. 1993. 贵州省磷资源,土壤含磷状况及磷肥的应用[J]. 贵州农业科学, (3):49-53.

周永兴,田宗平,曹健,等. 2014. 磷矿选矿现状及发展趋势[J]. 广州化工, (19):31-33.

(下转第 44 页)

Discovery and Its Tectonic Significance of the Conglomerate from the Lower Ordovician in the Northwestern Guizhou

WANG Bo¹, DENG Xin², TANG Ting-ting¹, ZHU Hua-li¹, QIAO Chang¹, YANG Kun-guang^{3*}

(1. Guizhou Geological Survey, Guiyang 550004, Guizhou, China; 2. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 43020, Hubei, China; 3. Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

[Abstract] Located in southwest margin of Yangtze Block, the northeastern part of Guizhou experienced a complicated evolution process from the Neoproterozoic plates convergence and collision orogenesis to the Early Paleozoic Caledonian intracontinental orogeny. This process, especially the three stages of Caledonian tectonic movements (Yunan Orogeny, Douyun Orogeny and Guangxi Orogeny), results in the lost stratum of different degrees. In our study area, at the Bijie District, we find a conglomerate layer characterized by siliceous gravels between the Lower Ordovician Meitan Formation and Tongzi Formation for the first time ever. By measuring and mapping geological profile, microscopic analysis of petrology, stratigraphic correlation, identification of ancient fossils and so forth, we have led a comprehensive research in the occurrence, petrologic features, horizontal strata correlation and other aspects of the conglomerate layer. We reckon that the middle part of Guizhou, including our study area, experienced brief uplifts above water in the Early Ordovician, leading to the forming of a parallel unconformable contact between the stratigraphical units within this stage. And the parallel unconformity of the clay rock of Meitan Formation overlapping on the dolomite of Loushanguan Formation marked the end of this uplift. Taking the tectonic deformation and sedimentary environment into consideration, we conclude that a brief uplift turned the Bijie District into an ancient denudation area while most parts in Guizhou underwent uplifts under water and shallowing of sea basins with the result of Early Ordovician carbonates sedimentation in large area during the stage of Yunan Orogeny; the middle part of Guizhou uplifted in the Douyun movement with its compression from south to north; the northwest Guizhou is an area of successive sedimentation with stratigraphic conformity, while the middle Guizhou is sedimentation hiatus with stratigraphic disconformity.

[Key words] Conglomerate; Stratigraphic correlation; Ordovician; Tectonic significance; Northwestern Guizhou

(上接第 62 页)

Quick Determination of Main Oxide in Phosphate Rock by ICP-AES Internal Standard Method

DENG Yun-jiang

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China)

[Abstract] The contents of P_2O_5 , CaO, Al_2O_3 , TFe_2O_3 , MgO, K_2O , Na_2O and TiO_2 in phosphate rock were determined by ICP-AES internal standard method (using Rh as internal standard). The mixed digestion of HF, HNO_3 and $HClO_4$ was used for sample preparation. The detection limit for P, Ca, Al, Fe, Mg, K, Na and Ti was 0.022, 0.019, 0.005, 0.004, 0.001, 0.040, 0.013, 0.002 $\mu g/mL$, respectively, recoveries were between 91.2% to 100.7%, RSDs were less than 5.0%. The method has the advantages of accurate result, high accuracy, and rapid determination of multi-elements. The determination results matched well with the certified values.

[Key words] ICP-AES; Internal standard method; Phosphate rock