

碱熔-电感耦合等离子体光谱法测定石墨矿中6种金属元素

崔丹^{1,2,3*}, 黎常成⁴, 涂莉娟^{1,3}, 刘伟^{1,3}, 张宇^{1,3}, 田宁彬^{1,3}

(1. 郴州市产品质量监督检验所, 郴州 423000; 2. 国家有色贵金属产品质量监督检验中心(湖南), 郴州 423000; 3. 国家石墨产品质量监督检验中心, 郴州 423000; 4. 湖南省郴州生态环境监测中心, 郴州 423000)

摘要:目的 采用碱熔-电感耦合等离子体光谱法测定石墨矿中铜、铁、锰、镍、铅、锌6种杂质金属元素。

方法 采用铂金坩埚底部铺垫碳酸钠与样品灰化后继续覆盖碳酸钠碱熔的方法分解石墨矿, 研究出碱熔的合适条件后采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石墨矿中的6种杂质金属元素。**结果** 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定结果表明铜、铁的质量浓度在0~20 mg/L范围内与发射强度呈线性关系, 锰、镍、铅、锌的质量浓度在0~10 mg/L范围内与发射强度呈线性, 校准曲线的线性相关系数均大于0.9995, 该方法测定6种杂质金属元素时, 相对标准偏差(RSD, $n=7$)均小于3.0%, 回收率为97%~104%。**结论** 碳酸钠碱熔法成功分解石墨矿且耗时短, 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜、铁、锰、镍、铅、锌6种杂质金属元素方法的精密度和加标回收率均能满足分析要求。

关键词: 碱熔; 电感耦合等离子体光谱法; 石墨矿; 金属元素

0 引言

石墨作为一种新能源关键材料, 由于其耐高温、耐腐蚀、自润滑等多方面优点广泛应用于机械、电子、医药、国防及航空航天等领域^[1-3]。我国湖南省郴州市境内矿产资源丰富, 其中隐晶质石墨矿更是占全国隐晶质石墨矿储量的74.7%, 名列第一^[4]。然而石墨矿中的杂质金属元素对石墨制品的性能有很大影响, 石墨中固定碳含量越高, 作为功能材料的性能越好^[5]。

碱熔法是将碱性熔剂与样品进行混合, 在高温下熔融以达到分解样品的目的, 再将冷却后的固态熔融物用热水或酸提取进行分析测试的一种样品前处理技术^[6-7], 被广泛应用于矿样的分解。张晨芳等利用氢氧化钠程序升温的方式熔融土壤样品, 缩短了样品分析时间^[8]。闫琼等采用碳酸钠高温分解煤样, 结果精密度和准确度良好^[9]。王小强等用过氧化钠对多金属矿进行碱熔, 提高了大批量多成分的矿样分析检测效率^[10]。朱永晓等用氧化镁-碳酸钠分解石墨矿, 有效避免坩埚的损毁和样品的损失^[11]。王利利等用碳酸钠与硝酸钾混合溶剂熔融高碳铬铁矿, 防止了样品的飞溅^[12]。这些碱熔的方法效率高成本低。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、精密度好、线性范围宽、多元素同时测定等特点, 其应用范

围日益广泛^[13-16]。本文选用郴州某石墨矿做试样, 通过铂金坩埚底部铺垫碳酸钠与样品灰化后继续覆盖碳酸钠碱熔的方法分解矿样, 再酸化固态物熔块的方法进行前处理, 建立电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石墨矿中铜、铁、锰、镍、铅、锌的分析方法, 为石墨矿中杂质金属元素的检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司iCAP6300, ICP-AES仪工作条件见表1。

表1 ICP-AES工作条件

参数	数值
等离子体气流量(L/min)	1.5
发射功率(kW)	1.15
辅助气流量(L/min)	0.5
载气流量(L/min)	1.5
蠕动泵转速(r/min)	50
溶剂清洗时间(s)	30
样品清洗时间(s)	20
读数次数(次)	3

* 通信作者: 崔丹, 硕士, 工程师, 研究方向为有色金属与石墨材料的检验检测及其研究开发。E-mail: 513441596@qq.com

1.2 主要试剂及标准溶液

碳酸钠、盐酸为优级纯, 实验用水为电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水, 氩气纯度大于 99.99%; 1 g/L 铜、铁、锰、镍、铅、锌标准储备液, 由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理

准确称取 0.20 g (精确至 0.0001 g) 石墨矿样品于已铺好 1.0 g 碳酸钠的铂金坩埚中, 放入 750°C 的马弗炉中灰化 1 h 除尽碳。取出稍冷后表面覆盖 1.0 g 碳酸钠, 继续放入马弗炉升温至 950°C 熔融 20 min。取出冷却, 将铂金坩埚放入盛有 100 mL 热水的 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 将 40 mL 盐酸(1+1)(体积比)由慢到快滴加溶解熔融物。溶解完全后用水洗出坩埚, 将烧杯中溶液蒸发浓缩至 100 mL 以下取下冷却, 转移至 100 mL 容量瓶中, 定容摇匀, 待测。

1.3.2 金属混合标准溶液配制

(1) 基体溶液的配制

考虑到熔融过程中使用了碳酸钠以及浸取过程中使用了盐酸, 对样品试液中元素的测试会产生基体效应, 因此需要在标准溶液系列中加入等量的基体来消除影响。称取 40 g 碳酸钠放入 800 mL(1+1)(体积比)盐酸中, 待试剂溶解完全后移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀待用。

(2) 混合标准溶液的配制

分别移取铜、铁、锰、镍、铅、锌 6 种单元素标准储备液 10.0 mL 至 6 个 100 mL 容量瓶中定容摇匀, 配制成铜、铁、锰、镍、铅、锌均为 100 mg/L 的标准储备溶液。在 7 个 100 mL 容量瓶中, 分别加入 50 mL 上述配制的基体溶液, 然后再依次加入配制好的标准储备溶液, 定容摇匀。各元素浓度见表 2。

表 2 混合标准溶液中各元素浓度(单位: mg/L)

标准编号	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	0	0	0	0	0	0
2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
3	1.00	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50
4	3.00	3.00	1.00	1.00	1.00	1.00
5	5.00	5.00	3.00	3.00	3.00	3.00
6	10.0	10.0	5.00	5.00	5.00	5.00
7	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0

2 结果与分析

2.1 样品称样量

矿石成分比较复杂, 由于本方法使用的石墨矿未经提纯,

因此灰分含量通常不小于 1%, 为保证样品灰化完全以及方法的准确性, 本文进行了灰化试验。称取不同的称样量在 750°C 分别进行了 0.5 h 和 1.0 h 的灰化, 灰化结果见图 1。经过 0.5 h 的灰化后, 0.50 g 和 1.00 g 样品有明显黑色残留物, 而 0.10 g 和 0.20 g 样品已经完全灰化无黑色残渣。而经过 1 h 的灰化后, 0.50 g 和 1.00 g 样品也已完全灰化(检查是否灰化完全可用干净牙签轻轻拨动灰分检查内部是否存有黑色残留物)。

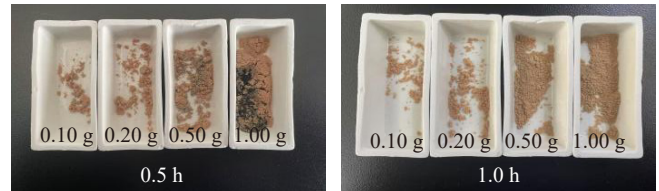


图 1 750°C 不同称样量灰化 0.5 h 和 1.0 h 的灰化结果对比图

确定灰化时间后, 用铂金坩埚底部预铺垫碳酸钠 1.0 g, 再称取不同称样量在 750°C 进行灰化 1 h(样品灰化前后对比见图 2), 然后在样品灰分上面覆盖 1.0 g 碳酸钠放入炉温为 950°C 的马弗炉熔融 20 min, 取出冷却, 可观察到红色流动熔液逐渐凝固成褐色熔块(不同称样量的熔块见图 3)。

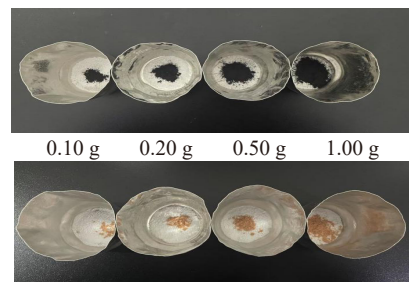


图 2 铂金坩埚称取不同称样量 750°C 灰化前后对比

0.10、0.20、0.50、1.00 g 样品完全灰化后的灰分与 2.0 g 碳酸钠熔剂熔融后均可形成均匀性比较好的熔块。

将装有熔块的铂金坩埚放入盛有 100 mL 热水的 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 将 40 mL 盐酸(1+1)(体积比)由慢到快滴加溶解熔融物。观察到 0.20 g 样品灰分的熔块最先脱离坩埚溶解且溶液最快变清亮, 可能是称样量与熔剂量达到了最佳配比所致, 由此本文选取称样量以 0.20 g 为宜。

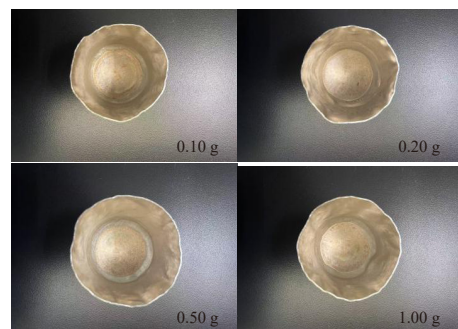


图 3 不同称样量灰分与碳酸钠熔融后形成的熔块图

2.2 样品灰化温度及时间

矿石灰化温度一般在 700~850℃, 本文称取 0.20 g 石墨矿样品, 对其灰化温度进行了试验, 试验结果见图 4。由图 4 可见, 当炉温为 750℃ 时, 0.20 g 样品在半小时内既可以灰化至无黑色斑点又可以避免碳酸钠出现黏结现象。而炉温为 700℃ 时灰化半小时还有少许黑色斑点, 当炉温为 800℃ 时, 灰化半小时可明显看到碳酸钠已经开始熔融, 由于碳酸钠的熔点在 850℃ 附近, 所以灰化温度过高会导致样品在灰化过程中就与碳酸钠产生粘结, 导致样品被包裹不能完全打开。而 700℃ 灰化速度比较慢, 因此本文采取的灰化温度为 750℃。为了避免碳含量较高的石墨矿在半小时内灰化不完全, 将灰化时间确定为 1 h。

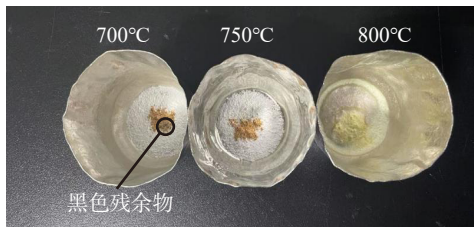


图 4 铂金坩埚底部预铺垫碳酸钠后不同温度下样品灰化结果

2.3 熔剂的选取及用量

碱熔法使用的熔剂需要综合考虑多方面因素。碱熔法主要熔剂包括碳酸盐、过氧化钠、氢氧化物、硼酸盐以及混合熔剂。过氧化钠和氢氧化物属于强碱性的熔剂, 熔融过程中易发生喷溅现象且腐蚀坩埚。硼酸盐熔样温度较高, 铅、锌等高温熔融条件下易挥发损失^[17]。因此为保证测试准确、保护坩埚、降低熔融温度, 本文选用底部铺垫碳酸钠对样品进行灰化避免

样品与坩埚粘连, 继续覆盖碳酸钠高温熔样的方法对样品进行分解, 试剂简单且耗时短。熔剂的用量采取刚好铺垫满铂金坩埚底部 1.0 g 碳酸钠以及刚好覆盖样品灰分的 1.0 g 碳酸钠。

2.4 分析谱线的选择

各元素的分析谱线选择时要选择线性关系好, 干扰谱峰小及稳定性高的谱线^[18-19]。具体分析谱线波长选择见表 3。

表 3 测定元素谱线波长

元素	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
谱线(nm)	327.39	238.20	257.61	231.60	220.35	202.54

2.5 各元素的拟合曲线

各元素的拟合曲线见图 5 和图 6, 线性方程及相关系数见表 4。从拟合曲线及相关系数可以看出铜、铁的质量浓度在 0~20 mg/L 范围内与发射强度呈线性关系, 锰、镍、铅、锌的质量浓度在 0~10 mg/L 范围内与发射强度呈线性关系, 校准曲线的线性相关系数均大于 0.9995, 因此在线性范围内所测得的铜、铁、锰、镍、铅、锌的数值是准确有效的。

2.6 精密度和加标回收试验

选取郴州某石墨矿作为测试样品, 按本文 1.3 实验方法平行制备 7 份样品溶液分别进行测定, 计算测定结果的相对标准偏差; 在得知样品结果后, 重新称取样品, 加入适量铜、铁、锰、镍、铅、锌标准储备溶液, 再进行样品处理, 测定该方法的加标回收率, 结果见表 5。由表 5 可知, 测定结果的相对标准偏差为 1.1%~2.8%, 表明该方法的精密度良好, 样品加标回收率为 97%~104%, 可以满足测定要求。

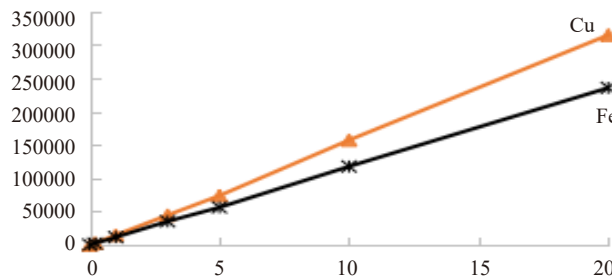


图 5 Cu、Fe 元素的拟合曲线

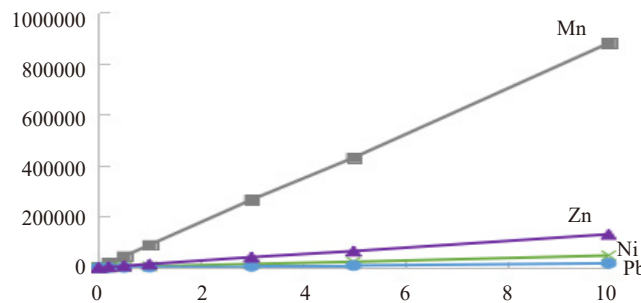


图 6 Mn、Ni、Pb、Zn 元素的拟合曲线

表4 各元素线性方程和相关系数

元素	回归方程	相关系数
Cu	$I=15778\rho-1384.3$	0.9998
Fe	$I=11775\rho-202.22$	0.9999
Mn	$I=87612\rho-41.784$	0.9999
Ni	$I=4681\rho-110.42$	0.9996
Pb	$I=1653.4\rho-27.867$	0.9996
Zn	$I=12991\rho+444.7$	0.9998

表5 精密度和加标回收试验

元素	测定值(%)	平均值(%)	RSD(n=7)(%)	加标量(mg)	测得总量(mg)	回收率(%)
Cu	0.14, 0.14, 0.14, 0.14, 0.14, 0.14, 0.13	0.14	2.7	0.20	0.336	98
Fe	0.44, 0.43, 0.44, 0.43, 0.44, 0.44, 0.44	0.44	1.1	0.50	0.946	101
Mn	0.017, 0.017, 0.017, 0.018, 0.017, 0.017, 0.018	0.017	2.8	0.05	0.069	104
Ni	0.037, 0.039, 0.038, 0.038, 0.038, 0.037, 0.037	0.038	2.0	0.10	0.135	97
Pb	0.025, 0.026, 0.025, 0.025, 0.026, 0.025, 0.026	0.025	2.1	0.05	0.074	98
Zn	0.20, 0.20, 0.20, 0.20, 0.20, 0.21, 0.20	0.20	1.9	0.20	0.404	102

3 讨论与结论

本研究采用铂金坩埚底部预铺垫碳酸钠并覆盖碳酸钠高温熔融的方法分解石墨矿样品,通过对石墨矿的称样量、灰化温度及时间进行优化,发现当称样量为0.20 g,灰化温度为750°C时,可以快速将石墨矿灰化且避免样品粘锅,样品与熔剂可以形成有效熔块。

采用盐酸提取熔块后,建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定石墨矿中杂质金属元素(铜、铁、锰、镍、铅、锌)的分析方法。该方法相对标准偏差(RSD, n=7)均小于3.0%,回收率为97%~104%,符合国家标准。

测定石墨矿中的杂质元素对于评估矿石价值、指导选矿加工、提升矿产品质量有着重要的意义。未来,通过优化前处理方法或更新分析测试技术,可以进一步提高样品检测效率和测试数据准确性。

参考文献

[1] 谢刚,李晓阳,臧健,等.高纯石墨制备现状及进展[J].云南冶金,2011,40(01):48-51.
 [2] 刘艳飞,陈正国,颜玲亚,等.全球石墨资源现状、生产、消费及贸易格局[J].中国非金属矿工业导刊,2019,(S1):13-17.
 [3] 祝雯霞,亢建华,张丹仙.石墨资源成矿规律与浮选技术研究现状[J].矿物学报,2023,43(18):1000-4734.
 [4] 魏娜,刘登,陈迎新,等.湖南某低品位隐晶质石墨浮选提纯试验研究[J].非金属矿,2024,(47):56-59.
 [5] 杨倩倩,何石,胡月,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯石墨中9种元素[J].冶金分析,2016,36(03):49-53.
 [6] 冯春明.土壤中重金属元素分析的前处理技术的现状[J].科技视界,2015,(02):259-260.

[7] 高晨,李志鸿.碱熔法前处理自地矿及环境样品中无机元素分析测试的研究进展[J].环境科学导刊,2022,41(03):86-91,96.
 [8] 张晨芳,刘献锋,李墨,等.碱熔-超声提取-离子色谱法测定土壤中总氟化物的含量[J].理化检验-化学分析,2023,(59):93-97.
 [9] 闫琼,谭剑锐,高志敏,等.碳酸钠碱熔-氟离子选择电极法检测煤中氟含量[J].广东化工,2024,(51):159-161.
 [10] 王小强,夏辉,秦九红,等.过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主次量成分[J].岩矿测试,2017,(36):52-58.
 [11] 朱永晓,刘爱琴,孙孟华,等.碱熔-离子选择电极法测定石墨矿中氟量[J].中国无机分析化学,2025,15(02):257-263.
 [12] 王利利.碳酸钠与硝酸钾混合熔剂测高碳铬铁中的硅[J].天津冶金,2015,(02):59-61.
 [13] 郑国经.电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展[J].冶金分析,2014,34(11):1-10.
 [14] 王干珍,严慧,易晓明.电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定石墨中的钙[J].光谱实验室,2011,28(05):2599-2602.
 [15] 付爱瑞,陈庆芝,罗治定,等.碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定大气颗粒物样品中无机元素[J].岩矿测试,2011,(30):751-755.
 [16] 时天昊,加丽森·依曼哈孜.过氧化钠-氢氧化钠熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铬铁矿中11种元素[J].分析检测,2019,48(11):1136-1139.
 [17] 肖红新,庄艾春.化学分析样品分解技术研究进展[J].化学分析计量,2021,30(04):97-104.
 [18] 崔丹.某铅锌尾矿渣浸出毒性的鉴别和处置方式[J].世界有色金属,2022,(14):142-144.
 [19] 蒿艳飞,陈璐,辜洋建,等.石墨消解-电感耦合等离子体光谱法测定土壤中全硼[J].化学分析计量,2023,32(06):57-60.