

用 ICP-OES 法测定钼精矿中的多种元素

王志梅, 霍玉宝, 魏恩波, 王冬月

(中核沽源铀业有限责任公司, 河北 张家口 076561)

摘要: 为解决钼精矿标准分析方法步骤繁琐、1 次只能测定 1 种元素的问题, 开发了一种分析速度快、溶样方法简单且适用于钼精矿中多种元素同时测定的分析方法。该方法采用基体分离方式, 利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对钼精矿中多种元素进行测定; 使用双氧水-盐酸-硝酸-高氯酸强氧化体系溶解钼精矿, 去除矿物中的碳和浮选剂等物质, 然后通过过滤将三氧化钼沉淀从样品溶液中与铼分离, 有效消除基体干扰。在发射功率 1.2 kW、辅助气流速 1.0 L/min、雾化气流速 0.7 L/min、蠕动泵泵速 12 r/min 条件下, 对溶液酸度、基体及共存元素的干扰进行了探究。结果表明, 工作曲线线性相关系数均 >0.999 , 检出限为 $0.0003 \sim 0.02 \mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差为 $0.82\% \sim 4.96\%$ 。该方法与钼精矿国家标准分析方法相比, 对钼精矿标准物质 GBW(E)070212 和 GBW(E)070213 的分析结果基本一致。

关键词: 钼精矿; 基体分离; 电感耦合等离子体发射光谱法; 多种元素; 强氧化体系

中图分类号: TD864; O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)01-0042-08

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2023.09.01

钼以其优越的性能, 广泛应用于航空航天、石油化工、催化剂、电子工业等领域, 可与铅、钛及稀土元素制成有色金属合金^[1-2]。钼精矿是精炼钼铁、三氧化钼、钼酸铵等各种钼产品的重要材料, 也是粉末冶金行业后续加工的重要原料。近年来随着高新技术的迅猛发展, 对钼及钼产品的性能要求也大幅提升^[3-5]。钼精矿中的微量杂质含量直接影响钼产品的质量, 准确分析钼精矿中元素的种类及含量至关重要^[6-7]。

目前对钼精矿进行化学分析的国家标准主要有硫氰酸盐分光光度法^[8]、火焰原子吸收光谱法^[9]、原子荧光光谱法^[10]、萃取法^[11]等。此外, 对钼精矿中元素的检测方法还有极谱法^[12-13]、X 荧光光谱法^[14]、电感耦合等离子质谱法^[15]。对于工矿企业, 这些传统分析技术由于 1 次只能进行 1 种元素的测定, 且溶样方法复杂、分析耗时长、检测效率低, 其技术推广难度大。因此, 开发分析速度快、溶样方法简单且适用于多种元素同时分析的技术非常必要。

电感耦合等离子体原子发射光谱法在宽线性范围上更有优势, 具有抗干扰能力强、灵敏度高、

操作简单、分析速度快等特点^[16-18]。ICP 光谱仪对不同样品具有很高的兼容性, 适用于矿物、地下水、工艺样品的测定^[19-20]。因此, 基于 ICP-OES 技术, 开发了同时检测钼精矿中多种元素的分析方法, 对电感耦合等离子体光谱仪的工作参数进行优化, 并从样品消解、溶液酸度、溶液基体及共存元素干扰等方面进行探究。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: 电感耦合等离子体发射光谱仪 (Agilent 5800); 电热板 (EG37B 型); 电子天平 (BS224S 型); 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9070A 型)。

主要试剂: 盐酸 ($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯); 过氧化氢 (30%, 优级纯); 高氯酸 ($\rho = 1.77 \text{ g/mL}$, 优级纯); 硝酸 ($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯); 多元素标准溶液 $100 \mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心); 多元素工作标准溶液 $10 \mu\text{g/mL}$ (用多元素标准溶液稀释 10 倍配制而成); Cr、Ni、Sn、Co、W、Bi、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe

收稿日期: 2023-09-02

第一作者简介: 王志梅(1995—), 女, 山西忻州人, 硕士, 助理工程师, 主要从事矿物分析及分析方法的开发研究。

单元素标准溶液 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心);试验用水均为超纯水。

钼精矿标准样品相关技术指标见表 1。标准

样品 GBW(E)070212、GBW(E)070213 均来自济南众标科技有限公司,其中 GBW(E)070212 中 Sn 元素、GBW(E)070213 中 Ni 元素认定值只有范围,没有具体数值。

表 1 钼精矿标准样品技术指标

Table 1 Technical indicators of molybdenum concentrate standard samples

标准物质	项目	Mo	Cr	Ni	Sn	Co	Bi	W	Zn	Mn	Cu	Pb	Fe
GBW(E) 070212	认定值/%	45.34	0.002 9	0.001 6	<0.004 0	0.001 4	0.029 0	0.004 6	0.088	0.030 0	0.354	0.432	3.93
	不确定度/%	0.13	0.000 4	0.000 2		0.000 5	0.003 0	0.000 4	0.004	0.003 0	0.004	0.003	0.06
GBW(E) 070213	认定值/%	54.29	0.000 6	<0.002 0	0.001 3	0.001 0	0.000 8	0.007 1	0.018	0.006 4	0.251	0.057	0.675
	不确定度/%	0.21	0.000 1		0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 4	0.002	0.000 3	0.003	0.002	0.003

1.2 试验原理

采用双氧水-盐酸-硝酸-高氯酸强氧化体系溶解钼精矿,可更好地去除矿物中的碳和浮选剂等含油物质,过量的过氧化氢可将基质钼氧化成三氧化钼。三氧化钼是不溶于水的白色沉淀,通过过滤将三氧化钼沉淀从样品溶液中与其他元素分离。

采用 ICP-OES 测定滤液,消除了测定过程中钼基体对杂质元素的干扰,保证检测结果的准确性。ICP-OES 具有高分辨率,可利用实时扣除背景及不同离峰的方式,并结合基体分离方式消除物理、背景、谱线重叠等干扰。

1.3 试验方法

1.3.1 样品消解

准确称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)钼精矿样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,采用少量水将样品润湿;先加入 5 mL 双氧水并盖上表面皿于 120 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上进行加热(需在低温电热板上进行,防止样品飞溅);待剧烈反应结束,继续加入 5 mL 盐酸、5 mL 硝酸,将电热板升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ 后加入 4 mL 高氯酸,根据溶解情况继续补加适量硝酸;不断加热至样品逐渐形成白色沉淀,去盖继续加热至仅余约 1~2 mL 溶液;然后用少量水转洗至 50 mL 容量瓶中定容,取上清液进行测定。同时随试样做空白试验。

1.3.2 工作曲线的绘制

分别移取 0.25、0.50、2.50 mL 多元素工作标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 50 mL 称量瓶中,用 2% HNO_3 定容;分别移取 0.50、2.50、5.00 mL 多元

素标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 50 mL 称量瓶中,用 2% HNO_3 定容,混匀;整个过程采用重量法进行标准溶液的配制。此系列标准使用溶液浓度分别为 0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

在等离子体光谱仪最佳工作条件下,测定标准溶液的强度,依据发射光强度和浓度的关系绘制工作曲线。当曲线的相关系数 >0.999 时,即可用于分析测定。

1.4 样品测定

按 1.3.1 方法消解 GBW(E)070212、GBW(E)070213,将消解的试样溶液引入光谱仪中,在最佳工作参数下,于合适的分析谱线处,测定溶液中元素的发射强度,根据工作曲线计算样品中元素的含量。

2 试验结果与讨论

2.1 溶样条件选择

中国大部分的钼矿是以辉钼矿(MoS_2)状态开采出来的,主要通过浮选法得到钼精矿。钼精矿中残留的浮选油在遇到水或酸时会沿着烧杯内壁漂浮到表面皿上,导致样品溶解不完全,导致钼精矿中的 Cr、Ni、Sn、Co、Bi 等元素的检测结果偏低。

故在强氧化体系下进行试样的溶解,同时实现氧化除油。选择 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO}_4$ 消解钼精矿样品。称取 0.20 g 样品,用少量水润湿, H_2O_2 、 HNO_3 、 HCl 和 HClO_4 的加入量及溶解情况见表 2。

表 2 溶样试验条件及结果
Table 2 Conditions and results of sample dissolution test

加入量	试验现象/结果	
	GBW(E)070212	GBW(E)070213
5 mL H ₂ O ₂ + 5 mL HCl	样品溶解缓慢;黑色油状物质漂移到烧杯内壁,底部有部分黑粒,飞溅严重	样品溶解缓慢;黑色油状物质漂移到烧杯内壁,底部有部分黑粒,飞溅严重
5 mL H ₂ O ₂ + 5 mL HNO ₃	样品溶解较快;黑色油状物质得到有效处理;保持微沸状态;但样品溶液不透亮、微浑浊	样品溶解较快;黑色油状物质得到有效处理;保持微沸状态;但样品溶液不透亮、微浑浊
5 mL H ₂ O ₂ + 5 mL HCl + 5 mL HNO ₃	样品溶解较快;黑色油状物质得到有效处理;保持微沸状态;但样品溶液不透亮、微浑浊,底部有细小黑色颗粒	样品溶解较快;黑色油状物质得到有效处理;保持微沸状态;但样品溶液不透亮、微浑浊,底部有细小黑色颗粒
5 mL H ₂ O ₂ + 5 mL HCl + 5 mL HNO ₃ + 4 mL HClO ₄	样品溶解很快;黑色油状物质得到有效处理;样品溶液透亮保持微沸状态,能完全溶解	样品溶解很快;黑色油状物质得到有效处理;样品溶液透亮保持微沸状态,能完全溶解

从表 2 可看出,采用 5 mL H₂O₂ + 5 mL HCl、5 mL H₂O₂ + 5 mL HNO₃、5 mL H₂O₂ + 5 mL HCl + 5 mL HNO₃ 在短时间内将钼精矿样品完全溶解存在一定难度;采用 5 mL H₂O₂ + 5 mL HCl + 5 mL HNO₃ + 4 mL HClO₄ 溶解样品,发现黑色油层得到有效处理,未漂浮到内壁及表面,样品溶解较快,溶液透亮,可将钼精矿完全溶解。

2.2 分析谱线选择

依据稳定性好、发射强度高、干扰低、灵敏度高原则选择分析谱线,同时也可依据标准曲线的精度以及样品中待测元素的含量选择合适的谱线。本方法谱线选择既要避开基体元素(钼)的干扰,又需考虑元素的强度及灵敏度。通过计算各元素分析谱线信背比可确定元素的最佳分析谱线(表 3)。

表 3 分析谱线的选择
Table 3 Selection of analytical lines

元素	分析谱线/nm	信背比
Cr	206.158	12.88
Ni	231.604	6.23
Sn	189.925	9.61
Co	228.615/238.892	4.49
W	207.912	5.38
Bi	223.061/228.615	11.75
Zn	213.857	12.30
Mn	257.610	20.09
Cu	327.395	9.20
Pb	220.353	13.42
Fe	234.350	5.77

2.3 仪器参数优化

以多元素标准使用溶液(0、0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00 μg/mL)为研究对象。采用单一变量法固定光谱仪其他工作参数,改变不同的发射功率、蠕动泵泵速、雾化气流量、辅助气流量进行研究,根据参数改变导致的发射光强度来变化选择最优参数。

2.3.1 发射功率的影响

在光谱仪默认参数下(雾化气流量 0.7 L/min、蠕动泵泵速 12 r/min、辅助气流量 1.0 L/min),对 1.10、1.15、1.20、1.25 kW 的发射功率进行研究,得出发射功率对标准溶液发射光强度的影响。试验表明,发射功率越大,发射强度越大;但功率过大会导致背景辐射强度增大,同时也会导致信背比变差。综合考虑,仪器发射功率以 1.20 kW 为宜。

2.3.2 蠕动泵泵速的影响

在光谱仪发射功率 1.20 kW、辅助气流量 1.0 L/min、雾化气流量 0.7 L/min 条件下,研究蠕动泵泵速为 8、10、12、14、16 r/min 时,泵速对发射光强度的影响。试验表明,泵速越大,发射强度越大,而背景强度增加幅度不大。蠕动泵泵速过快可能会导致等离子体火焰不稳定,出现熄火现象;同时也会使样品消耗量加大。综合考虑,蠕动泵泵速以 12 r/min 为宜。

2.3.3 雾化气流量的影响

雾化气流量的大小很大程度上决定雾化器的效率,影响气溶胶在通道中的停留时间及雾滴的

粒径。固定光谱仪参数:发射功率 1.20 kW、辅助气流量 1.0 L/min、蠕动泵泵速 12 r/min,研究雾化气流量为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 L/min 时,雾化气流量对发射光强度的影响。

试验表明,随着雾化气流量的增加,发射强度和背景强度均呈现先增加后降低的趋势。这主要是由于雾化气流量增加,单位时间内进入等离子体的分析物质量会增加,导致发射强度增大。随着雾化气流量不断增加,导致进入等离子体的离子在被激发前冲出,从而稀释分析物。另外,雾化气流量过大也会降低等离子体温度,导致元素的停留时间缩短,信噪比差,光谱的发射强度降低。在雾化气流量为 0.7 L/min 时,标准溶液信号值最高。因此,本试验选择适宜的雾化气流量为 0.7 L/min。

2.3.4 辅助气流量的影响

固定光谱仪参数:发射功率 1.20 kW、雾化气流量 0.7 L/min、蠕动泵泵速 12 r/min,研究辅助气流量为 0.8、0.9、1.0、1.1、1.2 L/min 时,辅助气流量对发射光强度的影响。试验表明,随着辅助气流量的增加,发射强度逐渐降低;而信背比呈现先增大后减少的趋势,在辅助气流量为 1.0 L/min 时信背比最大。

2.3.5 仪器最佳使用条件

通过以上试验研究,确定了本试验光谱仪最佳使用条件:发射功率为 1.2 kW、辅助气流量为 1.0 L/min、雾化气流量为 0.7 L/min、蠕动泵泵速为 12 r/min。

2.4 酸度的影响

在光谱仪最佳条件下,以多元素标准使用溶液(0、0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)为研究对象,分别加入 0、1%、2%、3%、5%、10% 的 HNO_3 ,研究酸度对混合标准溶液发射光强度的影响。结果表明,溶液酸度越高,发射光强度越低。这是由于 MoO_3 会溶解在酸性溶液中,钼基体浓度太大会引起基体效应,进而造成光谱干扰。综上所述,选择 2% HNO_3 作为本试验最佳酸性介质。

2.5 工作曲线的绘制

在光谱仪最佳工作参数下,对 Cr、Ni、Sn、Co、W、Bi、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 元素进行测定并绘制工作曲线,得到各元素的线性方程和相关系数(表 4)。

表 4 多种元素线性方程及相关系数

Table 4 Linear equation and correlation coefficient of multiple elements

元素	线性方程	相关系数
Cr	$I=7\ 132.288c+6.458$	0.999 96
Ni	$I=6\ 569.225c+9.007$	0.999 88
Sn	$I=1\ 595.842c+5.011$	0.999 89
Co	$I=5\ 022.059c+8.907$	1.000 00
W	$I=2\ 212.608c+8.081$	0.999 78
Bi	$I=1\ 178.132c+11.650$	0.999 95
Zn	$I=3\ 079.492c+15.067$	0.999 81
Mn	$I=10\ 271.071c+10.504$	0.999 91
Cu	$I=16\ 905.396c+7.810$	0.999 85
Pb	$I=2\ 108.984c+20.220$	0.999 97
Fe	$I=6\ 482.392c+1.721$	0.999 94

注: I 表示发射光强度; c 表示浓度。

2.6 方法检出限的确定

按 2.3 所述方法配制系列标准溶液,在选定的试验条件下连续测定空白溶液 11 次,以测定结果 3 倍标准偏差所对应的浓度作为方法的检出限,结果见表 5。

表 5 ICP-OES 方法的多元素检出限

Table 5 Detection limit of multi-element of ICP-OES

元素	检出限/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	元素	检出限/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$
Cr	0.000 3	Zn	0.000 7
Ni	0.000 5	Mn	0.000 4
Sn	0.000 6	Cu	0.002 0
Co	0.000 3	Pb	0.001 0
W	0.000 5	Fe	0.002 0
Bi	0.000 8		

从表 5 可看出, Cr、Ni、Sn、Co、W、Bi、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 元素的检出限较低, ICP-OES 直接进行测定能够满足痕量分析要求。

2.7 基体元素的干扰

研究了钼基体对混合标准溶液的影响(表 6)。在浓度为 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cr、Ni、Sn、Co、Bi、W 标准溶液和 5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 标准溶液中加入不同浓度的钼基体溶液,对 Cr、Ni、Sn、Co、Bi、W、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 质量浓度进行测定,分别计算其回收率。

表 6 钼基体浓度对多元素测定的影响

Table 6 Effect of molybdenum matrix concentration on multi-element determination

加入钼基体质量 浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	实测回收率/%										
	Cr	Ni	Sn	Co	Bi	W	Zn	Mn	Cu	Pb	Fe
50	99.32	99.18	98.75	99.83	99.66	99.24	98.27	98.91	100.30	99.57	99.63
100	99.64	99.09	99.40	101.22	99.98	99.13	99.50	97.88	99.91	98.42	98.85
500	98.36	98.45	99.06	99.81	99.82	100.27	99.79	99.01	98.73	95.48	99.22
1 000	96.55	99.48	97.33	95.96	98.28	98.72	99.08	99.65	99.09	95.32	97.87
5 000	98.78	98.62	98.89	94.75	90.35	98.61	99.20	99.37	98.85	94.56	92.66

由表 6 可知,加入不同浓度的钼基体,Ni、Sn、Bi、W、Zn、Mn、Cu 元素的回收率在 95.48%~101.22%,说明钼基体浓度对这些元素的测定无显著影响。当钼基体质量浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,各元素均不受钼基体的干扰;当钼基体质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Cr、Co、Fe、Pb 元素受到微小

影响;当钼基体质量浓度为 5 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,Co、Pb、Fe 元素受到的影响较大(图 1),实测回收率低于 95%。通过沉淀分离后溶液中钼基体质量浓度(最大为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$)对各元素的影响较小,说明本试验中采取的基体分离手段是可行的。

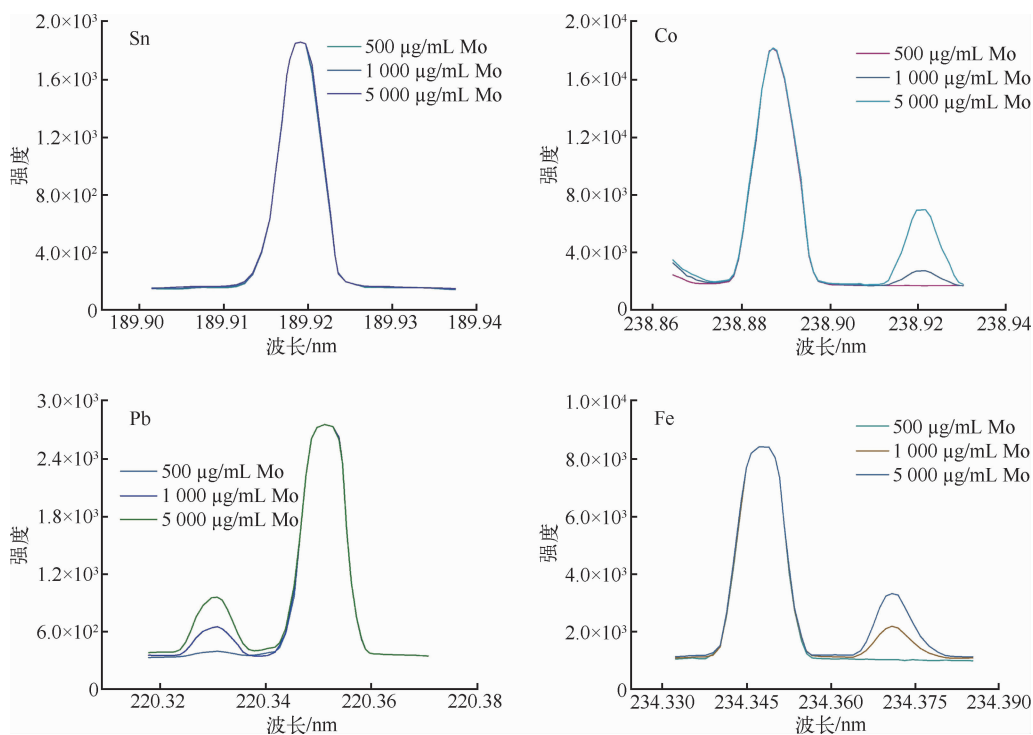


图 1 钼基体浓度对 Sn、Co、Pb、Fe 测定的干扰

Fig. 1 Interference of molybdenum matrix concentration on the determination of Sn, Co, Pb, Fe

2.8 共存元素的干扰

考察了干扰元素对各关注元素的影响(表 7),在浓度为 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cr、Ni、Sn、Co、Bi、W 标准溶液和 5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 标准溶

液中分别加入 100 μg Cr、Ni、Sn、Co、Bi、W、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 作为干扰元素,按质量浓度计算其回收率,研究其是否存在干扰。加入 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 干扰元素对 Co(238.892 nm, 228.615 nm)的干扰见图 2。

表 7 共存元素干扰

Table 7 Interference of coexistent elements

干扰元素	关注元素回收率/%										
	Cr	Ni	Sn	Co	Bi	W	Zn	Mn	Cu	Pb	Fe
Cr	98.88	99.28	99.01	98.67	98.35	99.24	98.19	97.61	96.33	99.54	100.05
Ni	100.45	98.77	100.14	99.31	98.98	97.04	103.48	98.32	95.63	98.89	101.86
Sn	99.11	99.18	99.06	98.64	97.96	99.20	99.18	96.96	96.80	98.19	100.13
Co	98.73	98.56	99.35	100.02	97.88	98.51	98.72	97.99	97.64	97.72	94.88
Bi	98.64	99.13	99.18	98.29	100.30	98.25	98.86	97.32	96.65	99.39	100.10
W	97.95	100.20	98.19	96.42	97.24	98.33	97.40	96.85	96.94	99.76	99.08
Zn	98.86	98.48	98.17	98.14	98.00	99.11	99.80	97.37	98.75	96.34	99.49
Mn	96.43	97.88	97.61	98.53	98.72	97.99	98.25	98.41	95.04	98.68	98.70
Cu	100.27	99.86	99.76	98.60	98.83	98.61	99.24	97.87	95.11	100.33	100.21
Pb	99.60	99.21	98.91	98.25	98.13	98.04	97.91	97.10	95.56	100.69	99.67
Fe	101.53	101.00	98.21	96.16	97.07	95.20	99.31	98.55	96.03	98.29	99.58

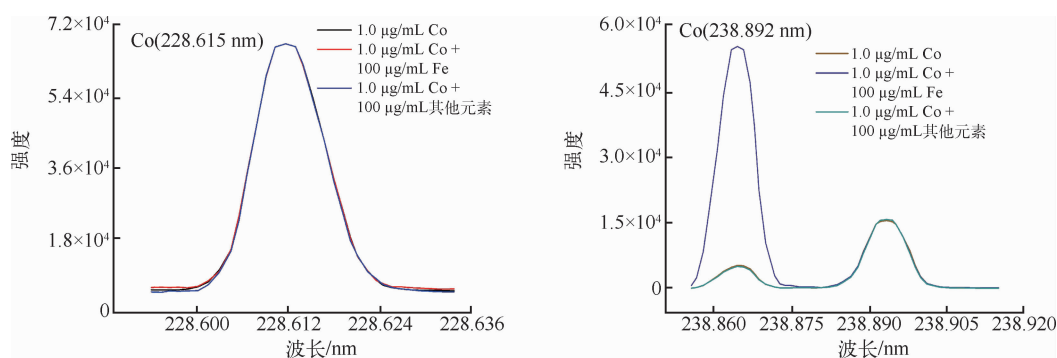


图 2 加入 100 µg/mL 干扰元素对 Co(228.615 nm、238.892 nm) 的干扰

Fig. 2 Interference of adding 100 µg/mL interference element at Co(228.615 nm, 238.892 nm)

由表 7 可得,当加入可能存在的最大量的共存元素时, Cr、Ni、Sn、Bi、W、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 元素实测回收率在 95.04%~103.48%,表明共存元素对测定结果影响很小或者影响在允许范围内。因此,根据钼精矿质量标准(GB 3200—1989)中技术条件规定的杂质元素可能存在的最大量考虑,在加入 100 µg/mL 的杂质元素时对测定结果的影响可忽略。

在研究中发现,Co 分析线于 238.892 nm 处时会受到 Fe 元素于 238.863 nm 处的光谱干扰(图 2),导致其回收率小于 95%。由于钼精矿样品中 Fe 的质量浓度远远大于 Co 元素,故该分析线不适合。Co 元素于 228.615 nm 处分析线抗干扰能力强,不受共存元素的影响。

2.9 方法精密度

按照选定的试验方法,在光谱仪最佳条件下

分别对钼精矿标准样品(GBW(E)070212)进行 11 次独立测定,考察该方法的精密度(表 8)。可以看出,Bi、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 元素的相对标准偏差(RSD)均小于 3%,Cr、Ni、Sn、Co、W 的相对标准偏差(RSD)均小于 5%,各元素精密度较好。

2.10 方法准确度

在光谱仪最佳工作条件下,于样品中分别加入 5.00、100.00、1 000.00、5 000.00 µg 的标准溶液,对钼精矿标准样品(GBW(E)070212)进行测定(表 9),回收率为 95.62%~105.07%,表明该方法的准确度较好。

2.11 对比试验

将本方法对钼精矿标准样品 GBW(E)070212、GBW(E)070213 的测定结果与其标准值进行分析比较,结果见表 10。

表 8 精密度试验结果
Table 8 Results of the precision test

测定次数	元素质量分数/%										
	Cr	Ni	Sn	Co	W	Bi	Zn	Mn	Cu	Pb	Fe
1	0.002 8	0.001 5	0.001 9	0.001 5	0.004 5	0.028 1	0.088 3	0.029 4	0.349 0	0.428 0	3.900 0
2	0.002 9	0.001 6	0.002 0	0.001 4	0.004 7	0.029 3	0.087 7	0.029 7	0.358 0	0.431 0	4.030 0
3	0.002 6	0.001 7	0.002 0	0.001 5	0.004 8	0.029 1	0.087 8	0.030 1	0.350 0	0.427 0	4.010 0
4	0.002 9	0.001 6	0.001 9	0.001 4	0.004 3	0.029 5	0.088 2	0.030 3	0.348 0	0.436 0	3.940 0
5	0.003 0	0.001 6	0.001 8	0.001 4	0.004 5	0.028 6	0.088 5	0.029 6	0.350 0	0.433 0	3.890 0
6	0.002 8	0.001 6	0.002 0	0.001 4	0.004 6	0.028 2	0.088 0	0.030 3	0.354 0	0.429 0	3.960 0
7	0.003 0	0.001 5	0.001 8	0.001 6	0.004 7	0.029 3	0.087 9	0.029 8	0.358 0	0.431 0	3.990 0
8	0.002 7	0.001 5	0.001 9	0.001 5	0.004 7	0.029 0	0.088 3	0.029 4	0.357 0	0.427 0	3.940 0
9	0.002 7	0.001 6	0.001 9	0.001 4	0.004 6	0.029 5	0.088 0	0.030 2	0.353 0	0.435 0	3.990 0
10	0.002 6	0.001 4	0.002 0	0.001 4	0.004 3	0.028 7	0.087 9	0.030 5	0.348 0	0.437 0	3.980 0
11	0.002 9	0.001 5	0.001 9	0.001 4	0.004 5	0.029 4	0.088 3	0.030 2	0.359 0	0.432 0	3.880 0
平均值	0.002 8	0.001 6	0.001 9	0.001 4	0.004 6	0.029 0	0.088 1	0.030 0	0.353 5	0.431 5	3.955 5
RSD	3.57	4.87	3.95	4.93	3.54	1.74	2.86	1.29	1.18	0.82	1.26

表 9 加标回收率试验结果
Table 9 Results of standard recovery rate test

元素	加标前测定值/ μg	加入量/ μg	加标后测定值/ μg	回收率/%
Cr	5.50	5.00	10.34	96.76
Ni	3.50	5.00	8.42	98.35
Sn	4.00	5.00	8.78	95.67
Co	2.50	5.00	7.52	100.40
W	9.00	5.00	14.25	105.07
Bi	53.00	100.00	156.87	103.87
Zn	182.50	100.00	282.59	99.25
Mn	59.50	100.00	156.78	97.28
Cu	710.00	1 000.00	1 676.10	96.61
Pb	850.00	1 000.00	1 806.20	95.62
Fe	7 990.00	5 000.00	12 934.50	98.89

表 10 钼精矿标准样品测定值与标准值对比

Table 10 Comparison of measured values and standard values of molybdenum concentrate standard samples

样品	项目	Cr	Ni	Sn	Co	W	Bi	Zn	Mn	Cu	Pb	Fe
GBW(E) 070212	测定值/%	0.002 7	0.001 6	0.001 9	0.001 1	0.004 9	0.029 0	0.088	0.029 8	0.352	0.433	3.95
	标准值/%	0.002 9	0.001 6	<0.004 0	0.001 4	0.004 6	0.029 0	0.088	0.030 0	0.354	0.432	3.93
	误差/%	-0.000 2	0		-0.000 3	0.000 3	0	0	-0.000 3	-0.002	0.001	-0.01
	不确定度/%	0.000 4	0.000 2		0.000 5	0.000 4	0.003 0	0.004	0.003 0	0.004	0.003	0.06
GBW(E) 070213	测定值/%	0.000 6	0.000 5	0.001 2	0.001 0	0.007 2	0.000 7	0.019	0.006 2	0.254	0.056	0.677
	标准值/%	0.000 6	<0.002 0	0.001 3	0.001 0	0.007 1	0.000 8	0.018	0.006 4	0.251	0.057	0.675
	误差/%	0		-0.000 1	0	0.000 1	-0.000 1	0.001	-0.000 2	0.003	-0.001	0.002
	不确定度/%	0.000 1		0.000 2	0.000 2	0.000 4	0.000 2	0.002	0.000 3	0.003	0.002	0.003

由表 10 可得,ICP-OES 测定结果与标准值基本一致,误差在扩展不确定度范围内。本方法用于同时检测钼精矿中的 Cr、Ni、Sn、Co、Bi、W、Zn、Mn、Cu、Pb、Fe 是准确可靠的。

3 结论

建立了电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)同时测定钼精矿中多种元素的方法,使用 5 mL H_2O_2 +5 mL HCl+5 mL HNO_3 +4 mL $HClO_4$ 的强氧化体系对样品进行溶解并与基体分离,通过实时背景、左右离峰方式消除了基体、物理、背景等干扰。试验确定的光谱仪最佳工作条件为:发射功率 1.2 kW,辅助气流速 1.0 L/min,雾化气流速 0.7 L/min,蠕动泵泵速 12 r/min。

钼基体对各元素的影响较小。当加入可能存在的最大量的共存元素时,实测回收率在 95.04%~103.48%,共存元素对测定结果影响很小。工作曲线线性相关系数均 >0.999 ,检出限为 0.000 3~0.02 $\mu\text{g/mL}$,相对标准偏差为 0.82%~4.96%。该方法与钼精矿国家标准方法相比,测量结果准确度和精密度均能满足要求,操作简单,分析速度快,适用于测定钼精矿中多种元素。

参考文献:

[1] 柏小丹,曾毅,孙院军.钼及钼合金在核领域应用研究现状与展望[J].中国钼业,2021,45(6):12-22.
 [2] 王轲,吴梅.电感耦合等离子体发射光谱法测定有机钼中的微量元素[J].石油炼制与化工,2020,51(11):76-81.
 [3] 李延槐,姚良俊,李爱玉.ICP-AES 法测定钼精矿中杂质元素研究[J].中国钼业,2022,46(6):51-54.
 [4] 孟丽丽.碱熔 ICP-AES 法测定钛精矿中 7 种有害杂质元素含量[J].山东冶金,2020,42(6):51-53.
 [5] 张慧.ICP-AES 法连续测定磷矿石中杂质元素含量[J].云南化工,2021,48(8):87-89.

[6] 孔会民,董更福,王景凤,等.基体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定精铋中 10 种杂质元素[J].中国无机分析化学,2021,11(3):71-74.
 [7] 张亮亮,王长华,胡芳菲,等.离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定铅锡合金中痕量杂质元素[J].光谱学与光谱分析,2020,40(8):2622-2628.
 [8] 李立明,李娅璇,邹世伟.ICP-OES 法和分光光度法测定水中硅的比较分析[J].科技视界,2022(33):146-148.
 [9] 党蓓君,王波,邱少花,等.钼精矿中钾含量分析方法改进[J].中国钼业,2021,45(1):43-48.
 [10] 李岩.氢化物发生原子荧光光谱法测定钼精矿中砷和铋[J].光谱实验室,2001(1):107-111.
 [11] 张义丞,孟建华,赫婷婷,等.微波消解-萃取-ICP-MS 法测定高纯金中杂质元素[J].黄金,2020,41(3):82-85.
 [12] 张菊琴.极谱法测定化探样品中钨钼的技术改进[J].中国无机分析化学,2018,8(4):30-33.
 [13] 颜忠国,杨洁懿,刘文艳.示波极谱法钨钼连续测定[J].冶金与材料,2021,41(6):57+59.
 [14] 袁翠宏,王枝梅,杨永明,等.X 射线荧光光谱法测定钼合金中钼[J].化学分析计量,2022,31(3):65-68.
 [15] 姜玉梅,刘燕,熊朝东,等.电感耦合等离子体质谱法测定钼精矿中的砷锡磷铜钙钨铋[J].现代测量与实验室管理,2007(1):17+33.
 [16] 韩晓.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高铋铅中的杂质元素[J].中国无机分析化学,2020,10(4):71-75.
 [17] 刘鸿,谢璐,杨峰.ICP-OES 法测定钼精矿及焙烧钼精矿中的钨量[J].中国钨业,2019,34(3):65-68.
 [18] 谢华林,刘宏伟.ICP-AES 法测定钼精矿中铜、铅、铁、钙[J].冶金分析,2003(6):47-48.
 [19] 赖永锋,吴伟明.石墨消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定云南某地煤尾矿中钼[J].冶金分析,2023,43(3):52-56.
 [20] 宋鑫,刘润清,陈臣,等.某低品位钼矿浮选回收试验研究[J].矿冶工程,2022,42(2):59-62.

