

文章编号: 0254 - 5357(2013)06 - 0978 - 04

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤中的 13 种元素

吴 峥, 张飞鹤, 张 艳

(陕西省地质矿产实验研究所, 陕西 西安 710054)

关键词: 石煤; 多元素测定; 酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: TQ533.1; O657.31 文献标识码: B

石煤是形成于早元古代和早古生代的一种沉积的可燃性有机岩, 大多具有高灰、高硫、低发热量和硬度大的特点。其成分除含有机碳外, 还含有氧化硅、氧化钙和少量的氧化铁、氧化铝和氧化镁等。石煤可作燃料, 还可从石煤中提取钒、铀、钼、镍、铜、钴等金属元素<sup>[1-3]</sup>。

目前石煤中金属元素的分析方法已有文献报道, 主要包括分光光度法<sup>[4-9]</sup>、电位滴定法<sup>[10]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)等<sup>[11-12]</sup>。石煤样品的分析难点在于样品中有机物和碳类物质含量很高, 对于样品溶解和分析测试有一定的影响。分光光度法和电位滴定法操作繁琐, 分析效率低, 无法实现多元素同时测定, 而且方法检出限无法满足微量元素的分析要求。文献[11 - 14]利用 ICP - AES 测定石煤样品中多元素的含量, 普遍存在样品有机质过高、分解不完全的问题。本文采用高温灼烧样品以去除有机质和碳类物质, 再用硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸体系溶矿, 稀王水浸提, ICP - AES 法测定了石煤中铝铜钴铁钾镁锰镍磷钛钒锌 13 种元素, 通过选择适当的分析谱线, 采用离峰背景校正法和干扰背景校正法消除元素的测定干扰, 获得了准确的分析结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和工作条件

iCAP6000 ICP - AES (美国 Thermo Scientific 公司), 高盐雾化器。仪器工作参数见表 1。

高纯氩气(质量分数 >99.99%)。

表 1 ICP - AES 工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-AES

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1150 W	蠕动泵流速	50 r/min
冷却气(Ar)流量	14.0 L/min	总采样时间	20 s
辅助气(Ar)流量	1 L/min	高波段曝光	5 s
雾化气压力	0.20 MPa	低波段曝光	10 s

### 1.2 标准溶液及主要试剂

13 种元素标准储备溶液(铝铜钴铁钾镁锰镍磷钛钒锌): 浓度 1 g/L (中国计量科学研究院国家标准物质研究中心研制)。

混合标准工作溶液: 由各元素标准储备溶液逐级稀释, 组合配制为系列混合标准溶液, 标准溶液浓度见表 2, 溶液介质为 5% 硝酸。

盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯, 高氯酸为分析纯, 水为高纯水。

表 2 标准溶液的浓度

Table 2 Concentrations of mixed calibration solutions

元素	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	系列 1	系列 2	系列 3	系列 4
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, MgO	0	50.0	100	400
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	100	200	500
Ti, Mn, V	0	1.0	10.0	50.0
Cu, Ni, Zn, Co, P	0	0.1	0.5	1.0

### 1.3 实验方法

准确称取自然干燥后的样品 0.1000 ~ 0.2500 g 于瓷坩埚中, 放入马弗炉, 由室温升至 600℃, 直至将黑色碳类物质烧尽, 冷却。将残渣全部转移至聚

收稿日期: 2013 - 02 - 04; 接受日期: 2013 - 06 - 01

基金项目: 中国地质大调查项目(1212011220326); 陕西省地质矿产实验研究所总工基金项目(2012 - 03)

作者简介: 吴峥, 工程师, 从事分析化学技术研究。E-mail: yswz007@163.com。

四氟乙烯坩埚中,加水润湿,再依次加入 10 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸、2 mL 高氯酸,置于控温电热板上 220℃ 加热至白烟冒尽,再加入 10 mL 50% 王水浸提,溶液澄清后定容于 50 mL 容量瓶中,摇匀,备 ICP-AES 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理方式

石煤样品中含有大量有机物和碳类物质,如果直接酸溶会剩余部分黑色残渣,测定结果偏低。其原因有可能是待测元素分解不完全,或黑色残渣对待测元素产生吸附作用。此外,残存的有机物还会在仪器测定时造成信号漂移或熄火。

本实验选取 4 个石煤样品,分为 2 组,一组样品按 1.3 节方法处理,另一组样品不经灼烧直接酸溶,测定结果见表 3。由表 3 的分析数据可知,未经过灼烧的石煤样品的测定结果普遍偏低,观察发现溶液中有黑色不溶物残渣;而经过灼烧处理的样品分解更加完全,溶液澄清透明。

表 3 样品经过灼烧和不经灼烧处理的测定结果比较

Table 3 Analytical results of elements in burned and non-burned samples  $w/\%$

元素	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4	
	灼烧	未灼烧	灼烧	未灼烧	灼烧	未灼烧	灼烧	未灼烧
Al	1.41	1.32	4.88	3.94	1.71	1.58	5.26	4.55
Co	0.0024	0.0018	0.0069	0.0065	0.0098	0.0092	0.024	0.021
Cu	0.0085	0.0071	0.0067	0.006	0.017	0.015	0.0045	0.0042
Fe	1.02	0.982	2.74	2.57	1.64	1.59	3.68	3.36
K	0.89	0.79	2.58	2.47	0.93	0.90	3.60	3.50
Mg	0.315	0.30	1.03	0.97	0.51	0.50	1.03	0.98
Mn	0.027	0.024	0.033	0.028	0.044	0.044	0.024	0.023
Na	0.048	0.047	0.12	0.11	0.066	0.061	0.17	0.17
Ni	0.01	0.01	0.054	0.052	0.025	0.024	0.025	0.025
P	0.60	0.58	0.096	0.085	0.098	0.093	0.14	0.13
Ti	0.062	0.067	0.17	0.19	0.085	0.086	0.098	0.085
V	0.77	0.69	1.56	1.38	0.56	0.49	0.28	0.24
Zn	0.053	0.053	0.12	0.11	0.15	0.14	0.042	0.039

### 2.2 元素分析谱线的选择及干扰消除

对测定元素选定 2 条或 3 条不同级次的谱线进行测定。经过样品溶液的多次扫描,比较了各条谱线的谱图、背景轮廓后分析每条谱线的发射强度,再考虑元素的检出限和该元素的线性范围,选择测定元素的最佳谱线波长。石煤中的主量元素包括钙、

铁、镁、铝等,在本实验选定的 13 个待测元素中,主量元素的测定基本不受基体和谱线干扰的影响,而部分微量元素则受到一定程度的谱线重叠干扰。如铁的存在会对钴的测定产生干扰,而铁和钙会对镍的测定产生干扰。为了扣除共存元素对一些微量元素的干扰,本文采用了干扰元素校正系数法,即求出各共存元素对待测元素的干扰校正系数  $K_{ij}$ ,将  $K_{ij}$  输入分析程序,计算机根据系统软件按公式自动校正分析测试结果。最终选定各元素分析谱线波长及干扰系数见表 4。

### 2.3 方法检出限

在选定的最佳仪器和实验条件下,对空白溶液连续测定 12 次,计算标准偏差,以 3 倍标准偏差计算各个元素的方法检出限,结果列于表 4,各元素的检出限为 0.37 ~ 2.77  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

表 4 元素分析波长及检出限、干扰校正系数

Table 4 Analytical wavelength and detection limits, interference correction coefficients for each element

元素	分析波长 $\lambda/\text{nm}$	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	背景校正	干扰元素及干扰 校正系数 $K_{ij}$
Al	237.3	0.79	左	-
Co	230.7	0.43	左	Fe(-0.08)
Cu	324.7	0.56	左,右	-
Fe	259.8	1.33	左	-
K	766.4	2.59	-	-
Mg	279.0	1.60	右	-
Mn	279.4	0.63	左	-
Na	818.3	1.98	-	-
Ni	231.6	0.37	左	Fe(-0.01), Ca(-0.01)
P	213.6	2.77	-	-
Ti	338.3	1.20	右	-
V	292.4	0.87	-	-
Zn	213.8	0.79	左,右	-

### 2.4 方法精密度和加标回收率

采用本方法测定随机抽取的石煤样品,每个样品各称取 12 份处理并测定,计算相对标准偏差(RSD)。同时进行全流程加标回收率实验,标准在样品灼烧前加入,样品灼烧过程由室温开始逐渐升温,加标原则是标准加入量与样品待测元素含量接近,验证测定方法的准确性。由表 5 测定结果可以看出,测定各元素的精密度(RSD)为 1.3% ~ 7.3%,加标回收率为 90.2% ~ 119.0%,能够满足分析要求。

表5 方法精密度和回收率

Table 5 Precision and recovery tests of the method

元素	样品 12QJ137				样品 12QJ138			
	w/%		回收率/%	RSD/%	w/%		回收率/%	RSD/%
	加标量	加标后测定值			加标量	加标后测定值		
Al	5.00	12.5	94.0	2.6	5.00	8.72	97.4	1.9
Cu	0.005	0.014	110.0	1.7	0.005	0.015	114.0	1.8
Co	0.005	0.011	117.0	3.2	0.005	0.014	96.0	3.6
Fe	5.00	15.0	93.8	2.2	5.00	8.25	97.8	3.8
K	1.00	2.19	104.0	2.0	1.00	6.88	111.0	2.6
Mg	5.00	9.69	105.0	1.8	5.00	11.2	96.9	3.6
Mn	0.10	0.23	118.0	3.2	0.10	0.23	105.0	4.5
Na	2.00	6.51	105.0	2.8	2.00	4.34	105.0	6.9
Ni	0.005	0.012	90.2	2.5	0.005	0.018	114.0	4.9
P	0.01	0.023	90.9	1.5	0.01	0.035	92.0	1.6
Ti	0.02	0.049	115.0	2.1	0.02	0.16	119.0	2.1
V	0.30	0.62	93.3	2.0	0.30	0.91	101.0	1.3
Zn	0.05	0.13	104.0	1.5	0.05	0.094	96.6	7.3

2.5 方法验证

石煤中可形成工业矿床的元素最主要的是钒,因此石煤中钒的分析测定格外重要。测定矿石中钒的传统方法是采用碱熔比色法,其优点是矿物分解更加完全,测定结果准确。采用本方法测定随机抽取的6件石煤样品中的钒,并与过氧化钠碱熔比色法进行对比,由表6数据可知,两种方法测定钒的分析结果基本一致。

表6 本方法和传统比色分析方法测定钒的结果比较

Table 6 Comparison of analytical results of V by ICP-AES and colorimetric method

样品编号	w(V)/%	
	本法测定值(ICP-AES)	碱熔比色法测定值
1	0.54	0.55
2	1.03	1.00
3	1.36	1.35
4	0.42	0.41
5	0.21	0.21
6	0.98	1.01

3 结语

本文利用高温灼烧去除石煤样品中的有机物和碳类物质后进行酸溶,使样品分解更为彻底并消除了对ICP-AES仪器测定的影响。利用干扰校正系数法校正了基体中钙、铁等元素对钒、镍测定的影响。方法精密度和全流程加标回收率能够满足分析要求。该方法已经应用于大量石煤样品的分析测试工作。

4 参考文献

[1] 王学文,王明玉. 石煤提钒工艺现状及发展趋势[J].

钢铁钒钛,2012,33(1): 8-14.

[2] 孙伟,王丽,曹学锋,刘润清,徐龙华,韩海生. 石煤提钒的浮选工艺及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2012,22(7): 2069-2074.

[3] 汪平,冯雅丽,李浩然,刘欣伟,张萍. 采用氧化焙烧-酸浸法从高碳石煤中提钒试验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版),2011,42(10): 2917-2921.

[4] 罗道成,宁立波. 流动注射离子交换-分光光度法测定石煤渣中痕量钼[J]. 冶金分析,2006,26(2): 14-16.

[5] 罗道成,陈安国,胡忠于. 固相分光光度法测定石煤渣中痕量钼[J]. 冶金分析,2004,24(2): 13-15.

[6] 李晓湘,唐冬秀,宋和付. 催化动力学光度法测定痕量钼(VI)的研究[J]. 分析化学,2002,30(6): 765.

[7] 黄念东,夏畅斌. 用若丹明B光度法测定石煤渣中微量钒[J]. 分析测试学报,2000,19(2): 52-54.

[8] 罗道成,刘俊峰. 巯基棉富集分光光度法测定石煤渣中痕量钼[J]. 冶金分析,2010,30(8): 54-57.

[9] 黄念东,夏畅斌. 石煤渣中痕量钒的高灵敏光度法测定[J]. 分析化学,2000,28(6): 785.

[10] 何东升,徐雄依,池汝安,秦芳,罗彤. 自动电位滴定法测定石煤浸出液中钒含量[J]. 有色矿冶,2012,28(3): 88-91.

[11] 周万峰. ICP-AES测定石煤中钒和钼[J]. 贵州地质,2010,27(3): 240-241.

[12] 李佗,杨军红. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤矿中钒镁锌铁铜钼[J]. 冶金分析,2012,32(2): 70-72.

[13] 杜白,徐红梅,廖丽荣. ICP-OES法测定煤样中磷、铜、铅、锌、镉、铬、镍、钴等元素[J]. 云南地质,2012,31(1): 128-130.

[14] 邹本东,敖登高娃,尚洪山,其鲁. 双向视ICP-OES法同时测定褐煤中钼和一些主要成灰元素[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(9): 1496-1499.

# Determination of 13 Elements in Stone-like Coal by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

WU Zheng, ZHANG Fei-ge, ZHANG Yan

(Experimental Institute of Geology and Mineral Resources of Shaanxi Province, Xi'an 710054, China)

**Key words:** stone-like coal; determination of multi-elements; acid dissolution; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

## 《色谱》2014年征订启事

国内刊号: CN 21-1185/06

邮发代号: 8-43

国际刊名 CODEN 编码: SEPUER

国际标准刊号: ISSN 1000-8713

国外代号: DK21010

广告经营许可证号: 8-43

《色谱》是中国唯一的色谱专业期刊,主要报道色谱学科的基础性研究成果,色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展。适于科研院所及分析测试领域等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、色谱器件及仪器的开发人员阅读。

《色谱》已被美国《医学索引》(Medline)、美国《化学文摘》(CA)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、波兰《哥白尼索引》(IC)、《日本科学技术文献数据库》(JICST)和英国皇家化学学会系列数据库中的《分析化学文摘》(AA)、《工业化学灾害》(CHI)、《质谱学通报(增补)》(MSB-S)等收录。连续多年入选 CA 千刊表。

《色谱》在国内也具有较高的影响力。曾连续入选百种中国杰出学术期刊,是中国科学院优秀期刊、中国科协优秀期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊、中文核心期刊、中国科协精品科技期刊工程项目入选期刊。

《色谱》近几年在中国科学技术信息研究所的影响因子等评价指标一直名列化学学科期刊前茅。2013年公布的影响因子为 1.382,名列全国 33 种化学类核心期刊第一名。

《色谱》每月 8 日出版。单价 20 元,全年 240 元。请在全国各地邮局订阅,邮发代号 8-43;也可直接与《色谱》编辑部联系订购,联系人:卫晓鸾。

网址: [www.chrom-China.com](http://www.chrom-China.com)

地址:辽宁省大连市中山路 457 号;电话:(0411) 84379021; E-mail: [sepu@dicp.ac.cn](mailto:sepu@dicp.ac.cn)。