

石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 同时测定铜精矿中 4 种有害元素

张书敏¹ 万明轩¹ 蔡丹² 于清丽¹ 张恒¹ 江龙发^{1*}

(1. 南昌海关技术中心, 南昌 330038; 2. 南昌海关后勤管理中心, 南昌 330009)

摘 要 为弥补标准检测方法的不足,建立了石墨消解-ICP-MS法同时检测铜精矿中 Pb、Cd、As 和 Hg 等 4 种有害元素的方法。确定了样品前处理和仪器分析条件。用铜精矿标准样品和参考样品分别进行 7 次重复实验,Pb、Cd 和 As 的检测结果均在标准偏差范围内,Hg 的检测结果与参考值基本一致。7 次重复检测结果的变异系数符合 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》要求。选择 5 种不同物相铜精矿作为待测样品,通过与标准方法比对,两种方法检测结果的绝对差符合标准方法的再现性要求,说明方法适用于不同种类的铜精矿。方法操作简单,可同时测定多种有害元素,实用性强。

关键词 铜精矿;有害元素;石墨消解;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63 TH843

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)06-0017-05

Determination of 4 Harmful Elements in Copper Concentrate by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Graphite Digestion

ZHANG Shumin¹, WAN Mingxuan¹, CAI Dan², YU Qingli¹,

ZHANG Heng¹, JIANG Longfa^{1*}

(1. Technology Center of Nanchang Customs District, Nanchang, Jiangxi 330038, China;

2. Logistics Management Center of Nanchang Customs District, Nanchang, Jiangxi 330009, China)

Abstract A method is presented in this paper for four harmful elements of examining copper concentrate, in order to determine Pb, Cd, As and Hg by ICP-MS with graphite digestion in order to make up for the deficiency of standard detection method. The conditions of sample pretreatment and instrumental analysis were determined. The standard sample and reference sample were used for 7 times of repeated experiments, and the detection results of Pb, Cd and As were all within the standard value range of the standard sample, while the detection results of Hg were basically consistent with the reference value. The variation

收稿日期: 2021-08-30 **修回日期**: 2021-10-14

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2017IK177)

作者简介: 张书敏,男,工程师,主要从事矿产品检测研究。E-mail: 307603732@qq.com

* **通信作者**: 江龙发,男,高级工程师,主要从事矿产品检测研究。E-mail: jianglongfa@126.com

引用格式: 张书敏,万明轩,蔡丹,等. 石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定铜精矿中 4 种有害元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 17-21.

ZHANG Shumin, WAN Mingxuan, CAI Dan, et al. Determination of 4 Harmful Elements in Copper Concentrate by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Graphite Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 17-21.

coefficients of the 7 repeated tests results are in line with the relevant requirements of GB/T 27417—2017 “Conformity Assessment-Guidelines on Validation and Verification of Chemical Analytical Methods”. Five copper concentrates with different physical phases were selected as the samples to be tested. The absolute difference between the detection results of this method and the standard method meets the reproducibility requirements of the standard method, indicating that this method is suitable for different kinds of copper concentrates. The method is simple in operation and can be used to determine a variety of harmful elements at the same time.

Keywords copper concentrate; harmful element; graphite digestion; ICP-MS

前言

铜精矿是铜矿石经浮选或其他方法选矿得到的含铜量不小于 13% 的供冶炼铜用的精矿产品。我国铜矿资源并不丰富,需要大量进口铜精矿来满足国内需求^[1]。铜精矿中除铜外,还含有大量其他伴生元素,其中有些属于有害元素。我国对进口铜精矿中有害元素 Pb、Cd、As 和 Hg 的含量有强制性限量要求^[2]。

铜精矿中 Pb、Cd、As 和 Hg 的前处理消解方式和测定方法主要包括:微波消解-ICP-MS 法检测 As、Hg 和 Cd^[3],电热板加热消解-原子吸收光谱法检测 Pb 和 Cd^[4],电热板加热消解-原子荧光光谱法检测 As^[5],微波消解-原子荧光法检测 Hg^[6],电热板加热消解-冷原子吸收光谱法检测 Hg^[7]。ICP-MS 法具有极高的灵敏度、背景低、干扰较少的优点,特别适合于矿物试样的痕量分析^[8-10]。石墨消解仪具有操作简便、样品受热稳定均匀、温度控制精确等特点。陈冉冉等^[11]通过石墨消解-ICP-MS 法检测 Hg,但未考察铜精矿中其他有害元素以及不同物相铜精矿的适用性。

本文通过石墨消解-ICP-MS 法同时检测铜精矿中 Pb、Cd、As 和 Hg 等 4 种有害元素,研究了前处理消解条件(消解用酸、温度和时间)和仪器测定条件(基体干扰、质谱干扰及校正)对测定结果的影响,并验证了方法的定量限、准确度、重复性以及不同物相铜精矿的适用性。

1 实验部分

1.1 主要仪器及分析条件

7800 型电感耦合等离子体质谱仪/ICP-MS(美国安捷伦公司),分析条件见表 1;DigiPREP MS 型石墨消解仪(加拿大思耐睿化学产品公司);CEM6 型微波消解仪(美国培安公司);D8 型 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司)。

表 1 ICP-MS 工作参数

Table 1 ICP-MS operating parameters

工作参数	数值
等离子体 RF 功率/W	1 550
等离子体气/(L·min ⁻¹)	15
雾化气/(L·min ⁻¹)	1.05
辅助气/(L·min ⁻¹)	0.9
背景强度 205/cps	<1
氧化物比(¹⁵⁶ CeO/ ¹⁴⁰ Ce)	<0.01
双电荷比(⁷⁰ Ce ⁺⁺ / ¹⁴⁰ Ce)	<0.02
He 流量/(L·min ⁻¹)	5.0
偏转电压/V	-18.0
八极杆 RF 电压/V	190
能量歧视/V	5.0
Pb 质量数	208
As 质量数	75
Cd 质量数	111
Hg 质量数	202

1.2 主要试剂及试样

铅、镉、砷、汞单元素标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),使用时逐级稀释;内标储备溶液(100 mg/L,美国安捷伦公司),使用时逐级稀释;铜精矿标准样品(陕西省地质矿产实验研究所);硝酸(苏州晶瑞化学股份有限公司,UP 级);盐酸(国药集团化学试剂有限公司,优级纯);纯水(ELGA Option Q15 纯水机纯化,电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 样品消解

1) 石墨炉消解:称取 0.2 g 铜精矿(精确到 0.000 1 g)至 50 mL 消解管中,加入 8 mL 王水,用少量水冲洗管壁,在 120 °C 石墨消解仪中消解 60 min 后,取下冷却至室温,加水定容至 50 mL,混匀,滤膜过滤。

2) 微波消解:按照 SN/T 4243—2015 执行,称取 0.1 g 铜精矿(精确到 0.000 1 g)至消解罐,加入

5 mL 王水,旋紧盖子,180 ℃微波消解 25 min,冷却后,加水定容至 100 mL,混匀,滤膜过滤。

1.4 样品溶液测定

仪器点火预热调谐后,依次引入标准系列溶液和样品溶液的同时,自动加入 Ge、In 和 Rh 内标溶液,根据标准曲线得到样品溶液浓度。对浓度超出标准曲线范围的溶液,用 HNO₃溶液(3%)稀释适当的倍数再进行测定。

2 结果与讨论

2.1 消解用酸的选择

根据铜精矿中有害元素的标准检测方法^[3-7],消解用酸主要有 2 种:1)王水;2)HNO₃+HCl+HF+HClO₄(四酸)。四酸消解虽然能够将铜精矿样品分解完全,但消解温度较高,Hg 元素容易损失^[10]。现有的标准检测方法和前人的研究表明^[3,6,10],王水虽然不能将铜精矿完全溶解,但是只要控制适当的消解温度和时间,就能将 Pb、Cd、Hg 和 As 全部溶出,而且 Hg 不容易损失。考虑到加入酸过少,样品消解不完全;加入酸过多,对仪器有损伤,也增加基体效应,同时结合以往经验,选择 8 mL 王水作为铜精矿的消解用酸。

2.2 消解温度及时间

考察消解温度(100、120、140 ℃)和消解时间(30、60、90 min)对铜精矿中 Pb、Cd、As 和 Hg 检测结果的影响。在不同消解温度和消解时间条件下,检测标准样品的 Pb、Cd 和 As 含量和参考样品的 Hg 含量,结果见表 2。由于标准样品中没有 Hg 的标准值,因此选用日常检测样品作为参考样品,该样品通过 SN/T 4243—2015^[3] 7 次重复检测 Hg 结果平均值为 8.52 mg/kg。

最优的消解温度和消解时间必须能够将待测元素全部溶出,同时,又能避免 Hg、As 等低温挥发元素损失,这是保证测试准确性的关键。从表 2 可以看出,Pb 和 Cd 受消解温度和时间的影响不大,不同的消解温度和时间条件下,测定结果均在标准值范围内。相同温度下,消解时间对 As 的含量影响不大,但是随着温度升高,As 的检测结果逐渐下降。原因可能是盐酸与砷化物反应,生成低温挥发物 AsCl₃^[12]。消解温度和时间均会对 Hg 测定结果产生影响,在 120 ℃条件下,消解 60 min 最接近参考值。因此,选择 120 ℃消解 60 min 作为最佳的消解温度和消解时间。

2.3 基体干扰、质谱干扰及消除方案

ICP-MS 的干扰分为基体干扰和质谱干扰。对于铜精矿试样溶液,基体干扰是样液中高盐含量导致的。长时间引入铜精矿样液,容易在矩管、锥孔及透镜等部位发生积盐,导致被测元素信号发生漂移。一般可以通过基体稀释法降低盐浓度。利用“气溶胶稀释法”,样液进入仪器被雾化后,注入氦气稀释气,达到稀释的目的。该方法无需手动稀释,同时避免了常规液体稀释法引入的本底。结合“在线内标法”,选择与待测元素质量数和电离能相近的元素作为内标,使信号抑制或增强的干扰得到有效消除,待测元素对应的内标元素见表 3。质谱干扰来源于氧化物、双电荷、多原子离子、同量异位素等。通过优化仪器条件(见表 1),并依据各元素互相干扰小,丰度高的原则选择最佳同位素,使用八级杆“碰撞模式”消除相应的质谱干扰。

表 2 消解时间和温度对测定结果的影响
Table 2 Effects of digestion time and temperature on measured results

元素	标准值/参考值	消解温度/℃	测定结果/(mg·kg ⁻¹)		
			30 min	60 min	90 min
Pb	270±10	100	275	279	263
		120	269	280	278
		140	273	279	275
Cd	13.5±0.4	100	13.3	13.8	13.7
		120	13.4	13.9	13.2
		140	13.2	13.6	13.8
As	200±10	100	207	208	206
		120	195	197	192
		140	180	180	181
Hg	8.52*	100	8.25	8.43	8.21
		120	8.49	8.51	8.01
		140	7.52	7.47	7.13

注:* 为参考值,下同。

表 3 内标元素的选择
Table 3 Selection of internal standard elements

待测元素	内标元素
Pb	¹⁸⁵ Re
Cd	¹¹⁵ In
As	⁷² Ge
Hg	¹⁸⁵ Re

2.4 方法的定量限

依据 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》对定量限的定义,按照样品分析的全部步骤,独立重复 10 次空白实验,计算 Pb、Cd、Hg 和 As 的定量限分别为 1.2、0.45、0.017、0.24 mg/kg。本方法检测 4 种有害元素的定量限

均优于现有检测标准^[4-9],结果见表 4。

2.5 方法的正确度和重复性

依据 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》,在相同条件下,重复 7 次检测铜精矿标准样品的 Pb、Cd、As 和参考样品 Hg 含量,结果见表 5。Pb、Cd 和 As 的检测结果均在标准值范围内。Hg 的检测结果与参考值保持一致。通过计算 7 次重复实验的变异系数,均符合 GB/T 27417—2017 实验室内变异系数的要求。

2.6 方法的适用性

铜精矿按照其物相组成的不同,主要分为硫化铜矿和氧化铜矿两大类,除了铜矿物相外,不同产地的铜精矿其伴生矿物和有害元素含量也不尽相同,这些不同可能对检测结果有影响。本研究通过 X-射线衍射仪分析样品的物相,选取有代表性的铜精矿,通过与标准方法比对,验证本方法对不同物相和不同有害元素含量铜精矿的适用性。结果见表 6。标准检测方法是指 GB/T 3884.18—2014 法检测 Pb、Cd 和 As,SN/T 4243—2015 法检测 Hg。本方法与标准方法的检测结果基本一致,两者的绝对差符合标准方法的再现性要求。

表 4 不同检测方法的定量限

Table 4 Limits of quantitation for different

检测方法	detection methods / (mg · kg ⁻¹)			
	Pb	Cd	Hg	As
石墨消解-ICP-MS	1.2	0.45	0.017	0.24
SN/T 4243—2015 ^[4]	-	0.5	0.05	0.5
GB/T 3884.18—2014 ^[5]	1 000	30	-	100
GB/T 3884.6—2012 ^[6]	1 000	100	-	-
GB/T 3884.9—2012 ^[7]	-	-	-	100
SN/T 4364—2015 ^[8]	-	-	0.1	-
GB/T 3884.11—2005 ^[9]	-	-	1.0	-

表 5 铜精矿标准样品与参考样品 7 次重复检测结果

Table 5 Results of 7 times repeated detection of copper concentrate standard sample and reference sample

元素	/(mg · kg ⁻¹)			
	Pb	Cd	As	Hg
标准值/参考值	270±10	13.5±0.4	200±10	8.52*
1#	268	13.8	191	8.43
2#	275	13.7	201	8.51
3#	271	13.9	196	8.43
4#	266	13.9	190	8.38
5#	266	13.8	191	8.59
6#	267	13.5	195	8.30
7#	275	13.6	194	8.39
变异系数/%	1.5	1.1	2.0	1.1
GB/T 27417—2017 对变异系数的要求/%	<3.8	<15	<3.8	<21

表 6 不同种类铜精矿的检测结果

Table 6 Detection results of different kinds of copper concentrate

样品编号	主要物相	有害元素检测方法	/(mg · kg ⁻¹)			
			Pb	Cd	As	Hg
1	孔雀石、绿泥石、石英	石墨消解-ICP-MS	3 295	8.01	3 660	6.21
		标准方法	3 264	-	3 702	5.97
2	孔雀石、黄锡矿、石英	石墨消解-ICP-MS	1 835	188	638	1.34
		标准方法	1 853	190	705	1.34
3	黄铜矿、石英	石墨消解-ICP-MS	846	23.9	864	3.19
		标准方法	852	24.8	802	3.25
4	黄铜矿、硫化铜 锡、孔雀石、蓝铜矿、石英	石墨消解-ICP-MS	6741	654	1 832	4.37
		标准方法	6 624	649	1 822	4.37
5	孔雀石、绿泥石、白云石、石英	石墨消解-ICP-MS	290	4.1	1 487	3.54
		标准方法	270	-	1 536	3.62

3 结论

探讨了石墨消解-ICP-MS 法同时检测 Pb、Cd、As 和 Hg 等 4 种有害元素的方法。结果表明,Pb、Cd、Hg 和 As 的定量限分别为 1.2、0.45、0.017 和 0.24 mg/kg,均优于标准检测方法。本方法具有良好的准确度和重现性,适用于不同种类铜精矿,有效解决了标准检测方法不能同时检测铜精矿中 Pb、Cd、As 和 Hg 等 4 种有害元素的问题。

参考文献

- [1] 曾涛. 中国铜资源供应安全预警研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2020.
ZENG Tao. Research on safety early warning of copper resources supply in China[D]. Beijing:China University of Geosciences (Beijing),2020.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,环境保护部,商务部. 关于公布进口铜精矿中有毒有害元素限量的公告[J]. 中国对外经济贸易文告,2017(74):25.
General Administration of Quality Supervision, Inspection

- and Quarantine, Ministry of Environmental Protection, Ministry of Commerce. Announcement on the limit of toxic and harmful elements in imported copper concentrate [J]. China Foreign Trade and Economic Cooperation Gazette, 2017(74): 25.
- [3] 国家认证认可监督管理委员会. 铜精矿中金、银、铂、钯、砷、汞、镉、镓、铟、锗、硒、碲、铊、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法: SN/T 4243—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Certification and Accreditation Administration of the P. R. C. Determination of gold, silver, platinum, palladium, arsenic, mercury, cadmium, gallium, indium, germanium, selenium, tellurium, thallium, lanthanum in copper concentrates. Inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS): SN/T 4243—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析方法 第6部分: 铅、锌、镉和镍量的测定 火焰原子吸收光谱法: GB/T 3884. 6—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- National Non-ferrous Metals Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of copper concentrates—Part 6: Determination of lead, zinc, cadmium and nickel content—Flame atomic absorption spectrometry method: GB/T 3884. 6—2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [5] 全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析方法 第9部分: 砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法: GB/T 3884. 9—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- National Non-ferrous Metals Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of copper concentrates—Part 9: Determination of arsenic and bismuth contents—Hydride generation-atomic fluorescence spectrometry method, The potassium bromate titration method and the silver diethyl dithiocarbamate photometric method: GB/T 3884. 9—2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [6] 国家认证认可监督管理委员会. 进出口铜精矿中汞含量的测定 原子荧光光谱法: SN/T 4364—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Certification and Accreditation Administration of the P. R. C. Determination of mercury in export-import copper concentrates—Atomic fluorescence spectrometry: SN/T 4364—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [7] 全国有色金属标准化技术委员会. 铜精矿化学分析方法 汞量的测定 冷原子吸收光谱法: GB/T 3884. 11—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- National Non-ferrous Metals Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of copper concentrates—Determination of mercury content—Cold atomic absorption spectrometric method: GB/T 3884. 11—2005[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [8] 杨菊, 唐瑞玲, 徐进力. ICP-MS测定元素活动态中金的分析方法研究[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 36-41.
- YANG Ju, TANG Ruiling, XU Jinli. Study on the analytical method of gold in active state elements by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 36-41.
- [9] 任梦阳. 氟化氢铵消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中的锂铷铯[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 54-57.
- REN Mengyang. Determination of lithium, rubidium and cesium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with ammonium fluoride digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 54-57.
- [10] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析: 第三册[M]. 4版. 北京: 地质出版社, 2011: 17-53.
- YIN Ming, LI Jiaxi. Rock and mineral analysis: Third volume[M]. 4 ed. Beijing: Geology Press, 2011: 17-53.
- [11] 陈冉冉, 马成骋, 张晓天, 等. 石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定铜精矿中汞的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 20-24.
- CHEN Ranan, MA Chengcheng, ZHANG Xiaotian, et al. Determination of mercury content in copper concentrate by ICP-MS with graphite digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 20-24.
- [12] 杨林书, 杨筱曼. 土壤和作物样品湿法消化中砷的损失[J]. 土壤, 1996(2): 110-113.
- YANG Linshu, YANG Xiaoman. Arsenic loss during wet digestion of soil and crop samples[J]. Soils, 1996(2): 110-113.