

# 铁矿中痕量钪的 ICP-AES 分析方法的研究

张藏淑 朱 颖 张伟光 邵光均

(北京科技大学 北京 100083)

**摘 要** 系统研究了 ICP-AES 法的测量条件与基体元素对钪谱线强度的影响和内标元素的校正作用。确定了内标元素、优化了测量条件,建立了铁矿中痕量钪的直接测定方法,本法以钇或镱为内标用于两种铁矿中痕量钪的测定,结果满意。

**关键词** 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES) 内标法 钪 铁矿

## 1 前言

ICP-AES 法可谓测定痕量钪的首选方法。但测量条件和基体元素的影响仍不可忽视。内标法可较好地补偿测量条件和基体的影响而受到人们的关注。Bangia T. R<sup>[1]</sup>等用 Tm 作内标,测定了核级石墨中的 Sc;有人用 Y 作内标元素,测定了河流沉积物中的钪;<sup>[2]</sup>潘凤仪等<sup>[3]</sup>用镱为内标,测定了高纯氧化镱中的钪;李全春等<sup>[4,5]</sup>也以镱为内标,测定了白云鄂博矿及稀土精矿中微量钪,测定范围在 0.005%~0.064%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,加标回收率达 92.5%~100.6%,RSD 值为 3.45%。从激发电位看,与 Sc 的分析线相近的还有 Yb、Eu、Co、Cu 的某些谱线。本文用高色散大型谱仪(二级光谱)系统研究了测量条件对钪及有关元素的某些谱线强度的影响,确定了内标元素及其分析线对,优化了内标法的测量条件,分别考察了基体元素的影响,建立了直接测定铁矿中痕量钪的快速分析方法。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及工作参数

摄谱仪:PGS-2 型 2m 光栅光谱仪,光栅刻线 1302 条/mm,二级光谱,狭缝 25 $\mu$ m,用 2%盐酸冲洗 20S,曝光 30S;光源:国产自激式,入射功率 2KW,频率(27 $\pm$ 0.3)MHZ;等离子炬管:ICP-3 型,常规石英炬管;雾化器:ICP-D 型,旋流雾室雾化器;干板:天津紫外 II 型,AB 显影液,20 $^{\circ}$ C,3min、中速定影液;测光仪:蔡司 II 型测微光度计, P 标。

### 2.2 标准储备液

用光谱纯氧化物或金属,以常规方法制成含元素(分别为 Sc、Y、Yb、Eu、Co、Cu、Al、Ca、Fe、Mg、Nb、Ti) 1mg/ml 的储备液, Ti 为 10% 的硫酸溶液,其它均为 5% 盐酸溶液,使用前,用 5% 盐酸稀释成所需浓度的标准溶液。

### 2.3 测量条件

阳极电流(简称阳流) 0.725A,载气流量 0.6L/min,等离子气 0.30L/min,提取率 1.2ml/min,观测高度 13mm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 内标元素与分析线对的选择

考察了 340nm~380nm 波段内钪的 6 条谱线强度及基体元素干扰情况,选择灵敏度高,又无光谱干扰的 361.384nm 为 Sc 分析线。为实验铜、钇、镱、镱、钆为内标元素的作用,选择与钪的分析线邻近的 Cu327.396nm、Y361.105nm、Eu381.976nm、Yb369.419nm、Co365.254nm 为内标线,与 Sc 361.384nm 组成分析线对。

### 3.2 测量条件的影响

#### 3.2.1 高频功率对谱线强度的影响

固定负载匹配时的阳栅比,调节阳压,改变阳流(Ic),考察高频功率对谱强度 P 的影响,结果(见图 1)。

由图 1 可见,当负载匹配时,增加高频功率能使所有谱线的绝对强度增加,铜谱线与钪谱线变化趋势不同,钇、镱、镱、钆谱线绝对强度随高频功率变化趋势与钪大体一致。阳流在 0.60A~0.725A 之间时,Sc 361.384/Y 361.105, Sc 361.384/Eu 381.967, Sc 361.384/Yb 369.419, Sc 361.384/Co 365.254 线对的相对强

度值  $\Delta P$  均稳定, 即高频功率的影响得到较好的补偿。在实验中, 为保持等离子体光源工作状态稳定、谱线强度较高, 以下实验阳流取 0.725A。

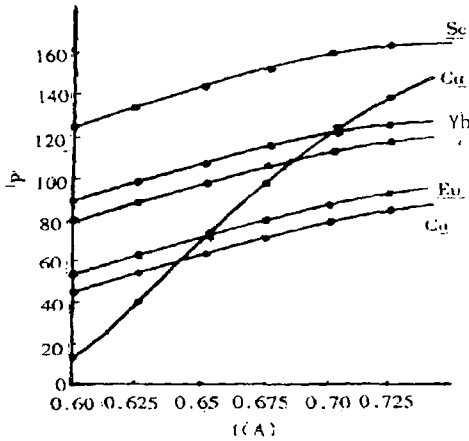


图1 谱线强度与高频功率的关系及内标补偿曲线  
 冷却气流量 13L/min Y 361.105nm(6 $\mu$ g/mL)  
 载气流量 0.85L/min Co365.254nm(2.5 $\mu$ g/mL)  
 观测高度 13mm Yb369.419nm(4 $\mu$ g/mL)  
 Sc361.384nm(4 $\mu$ g/mL) Eu381.967nm(50 $\mu$ g/mL)

### 3.2.2 载气流量对谱线强度的影响

由图2可看见,Cu谱线随载气流量变化趋势与Sc谱线不同,而Yb、Eu、Co、Y谱线与Sc谱线变化趋势大体一致。当载气流量超过0.50 L/min以后,各分析线对的相对强度出现稳定最大值,使载气流量变化的影响得到补偿,故用内标法,控制载气流量为0.6 l/min。

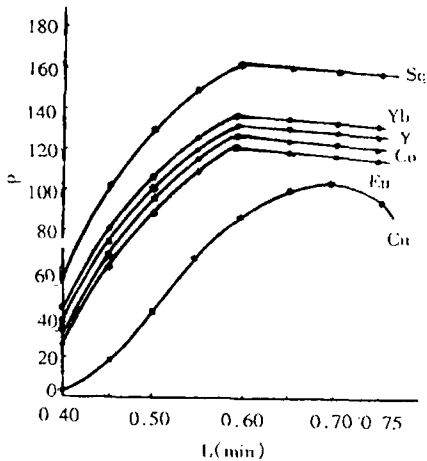


图2 谱线强度与载气流量关系及内标补偿曲线  
 阳流 0.275A Y 361.105nm(6 $\mu$ g/mL)  
 冷却气流量 13L/min Co365.254nm(50 $\mu$ g/mL)  
 观测高度 13mm Yb369.419nm(2.5 $\mu$ g/mL)  
 Sc361.384nm(4 $\mu$ g/mL) Eu381.967nm(4 $\mu$ g/mL)

### 3.2.3 观测高度对谱线强度的影响

观测高度对被测元素的灵敏度、基体效应都

有影响。固定其它条件,观测高度从12mm增加

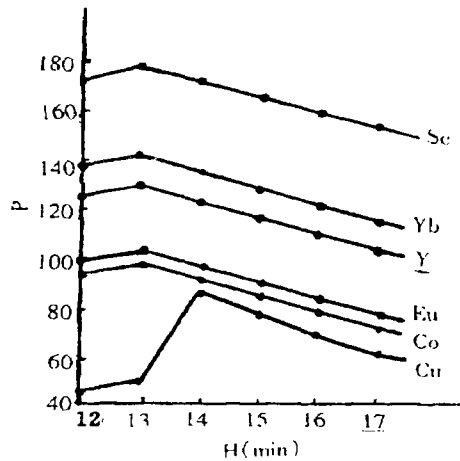


图3 谱线强度与观测高度关系及内标补偿曲线  
 阳流 0.725A Y 361.105nm(6 $\mu$ g/mL)  
 载气流量 0.6L/min Co365.254nm(1 $\mu$ g/mL)  
 冷气流量 13L/min Yb369.419nm(2.5 $\mu$ g/mL)  
 Sc361.384nm(4 $\mu$ g/mL) Eu381.967nm(4 $\mu$ g/mL)  
 Cu327.396nm(12 $\mu$ g/mL)

到17mm时,谱线强度的变化见图3。由图3可见,Sc、Yb、Y、Eu、Co谱线绝对强度随观测高度变化的趋势大体一致,Cu谱线变化趋势与上述元素不同。在12~17mm之间时,Sc分别与Yb、Y、Eu、Co分析线对的相对强度稳定,观测高度的影响得到补偿。取灵敏度较高的13mm。

### 3.2.4 冷却气流量对谱线强度的影响

由图4可见,冷却气流增大时,因箍缩作用

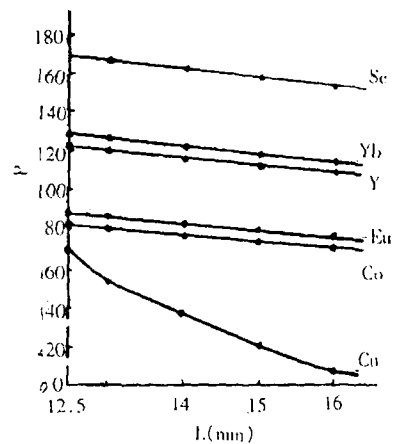


图4 冷却气流对谱线强度的影响及内标补偿曲线  
 阳流 0.725A Y 361.105nm(6 $\mu$ g/mL)  
 载气流量 0.6L/min Co365.254nm(1 $\mu$ g/mL)  
 冷气流量 13L/min Yb369.419nm(2.5 $\mu$ g/mL)  
 Sc361.384nm(4 $\mu$ g/mL) Eu381.967nm(4 $\mu$ g/mL)  
 Cu327.396nm(12 $\mu$ g/mL)

的加强,炬焰形状由短粗变为细长,谱线绝对强

度随之降低。Sc、Yb、Y、Eu、Co 谱线强度随冷却气流量变化的趋势大体一致, Cu 谱线变化趋势与上述元素不同。在 12.5~16 L/min 之间时 Sc 分别与 Yb、Y、Eu、CO 分析线对具有稳定的相对强度, 冷却气流量的影响得到较好的补偿。本实验取 13 L/min。

综上所述, Y、Yb、Eu、Co 均可作为 Sc 的内标元素。应根据分析样品的组成选择适用的元素并以其在分析线邻近不出现的谱线为内标线, 组成分析线对。如: 对含 Y 钕铁矿可选 Sc361.384nm/Yb369.41 或 Co 365.254nm; 不含稀土元素的钒钛磁铁矿可用 Sc 361.384nm/Y361.105nm。

最佳测量条件: 阳流为 0.725A, 载气流量 0.6L/min, 观测高度为 13mm, 冷却气流量 13 L/min, 此时等离子气为 13L/min, 样品提取率为 1.2mL/min。

### 3.3 基体元素的影响及消除

铁矿中, 大量 Si 在分解样品时已去除, 其它元素  $Mn^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ( $\leq 0.2$ );  $Nb^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Ba^{+2}$  ( $\leq 0.1$ );  $Ca^{+2}$  ( $\leq 1.2$ );  $Fe^{+3}$  ( $\leq 3.0$ ); RE ( $\leq 0.60$ ) 及以上元素共存时对分析线的绝对强度 (P) 和分析线对相对强度 ( $\Delta P$ ) 的影响实验结果表明: 只有 Mg 对  $3\mu g/mL$  Sc 的分析线的绝对强度产生较大影响, 但用 Yb 或 Y 为内标时, 这些元素对 Sc 的测定基本上没有影响, (分析线对相对强度的误差均不超过 10%)。故对含稀土和不含稀土的铁矿可分别选择镱和钇作内标元素。铁矿的原矿和钕精矿样品中内标元素加入量分别为 Yb  $35\mu g/50mL$  和 Yb  $60\mu g/50mL$ , 磁铁矿 Y  $100\mu g/50mL$ 。

### 3.4 介质中酸种类及其浓度的影响

分别考察了盐酸、高氯酸、硝酸、磷酸和硫酸 (浓度在 0%~25% 间) 对分析线和内标线的影响及线对的补偿情况。结果表明: 分析线和内标线强度随酸的浓度增大而降低。盐酸、硝酸、高氯酸的影响较小, 且在整个实验浓度的范围内, 盐酸、硝酸、高氯酸的影响得到较好补偿; 硫酸和磷酸的影响最为严重, 但在浓度不超过 15% 时其影响也可通过内标得到补偿。

## 4 应用

### 4.1 工作曲线的绘制

Sc 含量为 0、20、30、40、50、80、130、200、300 $\mu g$  的标准系列中, 分别加入内标元素 (钒钛磁铁矿加 Y  $100\mu g/50mL$ , 钕铁原矿加 Yb  $35\mu g/50mL$ , 钕精矿加 Yb  $60\mu g/50mL$ )。Y 为内标元素时再加 5mL 硫酸 (1+1)。以 5% 盐酸定容于 50mL 量瓶中。(作打底工作曲线时, 每份溶液中另加入 0.1gFe、0.5mL 浓磷酸、1mL 硫酸 (1:1), 以蒸馏水定容)。

在选定的仪器工作参数和优化的测量条件下摄谱。测量分析线对的绝对强度 (P), 计算出相对强度  $\Delta P$ , 分别以  $\Delta P$  或 P 对  $lg C_{sc}$  作图, 绘制工作曲线, 用  $\Delta P$  绘制的内标法工作曲线与用绝对强度 P 绘制的工作曲线平行且前者下移, 但内标法的工作曲线线性关系好。线性范围: Y 作内标时为 Sc 0.05~1.5 $\mu g/mL$ , Yb 作内标时为 Sc 6~200 $\mu g/50mL$ 。由 Sc 的显线浓度估计检出限不超过 10ng/mL, 采用 ICP-AES 直读光谱仪时检出限还可降低 1~2 个数量级。

### 4.2 样品分析

准确称取 0.3g 样品于聚四氟乙烯杯中, 用少量水润湿, 加 10~15mL 盐酸和 3mL 氢氟酸, 于电热板上加热溶解。蒸至近干。加入 10mL 硫酸—磷酸—水 (15:15:100) 混合液, (钒钛磁铁矿继续加 3mL 磷酸, 5mL 硫酸 (1+1), 5~10 滴高氯酸, 冷却后用 10mL 盐酸 (1+1) 溶解盐类, 加 Y  $100\mu g$ , 用 50% 盐酸定容。) 加热溶解, 蒸发至冒烟, 冷却, 用蒸馏水溶解盐类。在含稀土的钕铁原矿样中加 Yb  $35\mu g$ , 钕精矿样中加 Yb  $60\mu g$ , 用蒸馏水定容于 50mL 量瓶中。

同工作曲线在所选条件下摄谱, 由相应的工作曲线查得样品中钪的含量, 结果见表 1。

## 5 结论

对含 RE 和不含 RE 的铁矿分别与 Yb 和 Y 为内标元素用 ICP-AES 内标法可有效的消除各种因素的影响和基体效应用纯 Sc 的内标标准曲线可直接测定铁矿中痕量钪, 方法的精密性、准确度均能满足要求。

表 1 样品分析结果 (n=18)

样品	分析线对	标准值 (%)	测定值 (平均值) (%)	RSD (%)	打底测 量值 (%)	绝对强度 工作曲线 得值(%)	标准加 入量(μg)	回收率 (%)
钕铁矿	Sc361.384/ Yb369.419		0.00833	1.2	0.00827	0.00575	13~20	98~98.5
钕精矿	Sc361.384/ Yb369.419		0.0212	2.9	0.0210	0.0141	13~20	98.9~101.5
钒钛磁铁矿	Sc361.384/ Y361.105	0.0054	0.00533	3.6 (n=12)			5~10	98~99
BH1015 标准 样品(钒钛高 炉渣)	Sc361.384/ Y361.105	0.00385 (中子活化法)	0.00376	5.6 (n=12)			5~10	98~101

参考文献

- 1 T. R. Bangia, B. A. Phawale, V. C. Adya (石墨中钪、钇和镧等元素的 ICP-AES 和直流电弧 AES 测定). Z. anal. Chem., 1988, 332 (7): 802
- 2 李倦生. (ICP-AES 法同时测定河流沉积物中 20 个元素). 分析测试通报, 1988, 7 (1): 48
- 3 潘凤仪, 谭保凤, 董国全. (ICP-AES 分析高纯度氧化镨中痕量稀土杂质的研究). 中国稀土学报, 1987, 5 (4): 55
- 4 李全春, 王常有. (ICP-AES 法测定白云鄂博矿及稀土精矿中微量钪). 光谱仪器与分析, 1993, (4): 33
- 5 李全春. (ICP-AES 法测定白云鄂博矿中微量 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 稀土, 1996, 17 (1): 46

## Study on The Method of Analysis for Trace Scandium in Iron Ores by ICP-AES

Zhang Cangshu Zhu Ying Zhang Weiguang Shao Guangdi

(Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing Beijing 100083)

**Abstract** The influences of ICP-AES measure conditions and the matrix effect on intensity of spectral line of scandium and the calibrated results of internal standard elements have been investigated systematically. The internal standard elements were defined, the measure conditions were optimized, thereby the method of the analysis was developed for direct determination of trace scandium in iron ores. The method was used to the determination of trace scandium in two kinds of iron ores using yttrium or ytterbium as an internal standard element with satisfactory results.

**Key words** Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) Internal standard method scandium