

文章编号: 0254 - 5357(2009)06 - 0535 - 06

## 偏硼酸锂碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法 测定硫化物矿中硅酸盐相的主成分

马生凤, 温宏利, 巩爱华, 屈文俊, 曹亚萍

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 通过实验发现偏硼酸锂不能有效分解硫化物矿, 但可有效分解其中以氧化物存在的造岩元素, 从而可测定硫化物矿中硅酸盐相的二氧化硅、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷共 9 个主要组分。实验确定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿的分解条件及测定条件。对铜、铅、锌(银)矿石与精矿成分分析标准物质 GBW 07162 ~ GBW 07168 以及硫化物单矿物标准物质 GBW 07267 ~ GBW 07270 进行分析测定, 方法精密度(RSD) < 7%, 准确度(RE) < 5%, 能够满足样品分析中各元素定量分析的要求。同时向定值不全的硫化物标准物质中加岩石标样 GBW 07105 做流程加标试验, 回收率大部分在 90% ~ 110%。

**关键词:** 偏硼酸锂; 电感耦合等离子体发射光谱法; 硫化物矿; 造岩元素

**中图分类号:** O657.31; P578.2 **文献标识码:** A

## Determination of Major Components in Silicate Phase of Sulphide Ores by ICP-AES with Lithium Metaborate Fusion Sample Pretreatment

MA Sheng-feng, WEN Hong-li, GONG Ai-hua, QU Wen-jun, CAO Ya-ping

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Sulphide ores can't be completely decomposed by  $\text{LiBO}_2$  flux, but petrogenetic elements existed in oxide form was decomposed completely. Therefore, a method for the determination of major components in silicate phase of sulphide ores, including  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) with lithium metaborate fusion sample pretreatment was proposed. The sample dissolution parameters and ICP-AES instrument operating condition were studied and optimized. The accuracy and precision of the method were tested by analyzing different National Standard Reference Materials. The results were in good agreement with the certified values with accuracy of RE < 5% and precision of < 7% RSD. The recovery of these components in sulphide ores was 90% ~ 110%. The method has been successfully used in routine analysis of sulphide ores.

**Key words:** lithium metaborate; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; sulphide ore; petrogenetic element

地质研究中, 矿产评价、选矿、矿产品检验异常要求分析硫化物矿石、精矿等中的造岩元素。以前这类矿物的分析多采用酸溶或碱熔分解试样后, 用繁冗的化学分析来完成<sup>[1]</sup>。近年来大型多元分

析仪器日益普及, 电感耦合等离子体发射光谱(ICP - AES)技术为硫化物矿物中的造岩元素快速可靠的分析提供了手段。应用 ICP - AES 法进行矿物矿石多元分析的首要问题是分解样品。目

收稿日期: 2009-02-02; 修订日期: 2009-04-27

基金项目: 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助(121235068101801)

作者简介: 马生凤(1976 -), 女, 陕西宝鸡人, 助理研究员, 从事化学分析测试方法研究。E-mail: mashengfeng@gmail.com。

前常用的酸溶分析方法是氢氟酸-硝酸-盐酸-高氯酸溶解,该法的最大缺陷是不能分析Si。碱熔多采用碳酸钠-过氧化钠或其他氧化性熔剂熔融,由于熔剂与试样比大而引入大量的盐类,酸化提取后的溶液不能直接上机测定,需要进一步分离,或采用高倍稀释,这样影响了分析的准确度及较低含量元素的测定限,且无法测定Na。

偏硼酸锂( $\text{LiBO}_2$ )属于高熔点的非氧化性熔剂,对试样有很强的分解能力。自1964年Ingamells报道了偏硼酸锂是一个很好的助熔剂,其应用得到了较快发展,不仅在硅酸盐岩石全分析中获得了成功,而且有效地分解了一些难熔的岩石和矿物<sup>[2-9]</sup>;但至今未见偏硼酸锂碱熔用于分解硫化物矿分析的相关报道。

通过实验发现,偏硼酸锂不能有效分解硫化物矿,但可有效分解其中以氧化物存在的造岩元素,从而可测定硫化物矿中的 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等9个主要组分。本文采用偏硼酸锂碱熔分解铁、铜、铅、锌硫化物矿样品,超声波振荡提取熔盐,ICP-AES法测定其硅酸盐相的主成分,以测定硫化物矿标准物质验证了方法的准确度和精密密度。样品分解方法简单,熔盐提取快速,生产成本低廉,环境污染很小,能够满足硫化物矿中主量造岩元素分析的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

TJA-IRIS-Advantage 电感耦合等离子体光谱仪(美国 Thermo 公司),同心雾化器和旋流雾室。仪器工作参数为:ICP 射频功率 1150 W,辅助气流量 0.5 L/min,雾化气压力 186.2 kPa (27 psi),冷却气流量 15.0 L/min,曝光时间:短波 20 s,长波 10 s。溶液提升量 2 mL/min。

KQ-250DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。高温马弗炉。

用光谱纯石墨棒车制的小石墨坩埚(内径 14 mm,壁厚 3 mm,高 30 mm 的小坩埚)和瓷坩埚。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

铜、铅、锌(银)矿石和精矿标准物质:多金属贫矿石 GBW 07162、多金属矿石 GBW 07163、富铜(银)矿石 GBW 07164、富铅锌矿石 GBW 07165、铜精矿 GBW 07166、铅精矿 GBW 07167、锌精矿 GBW 07168 和单矿物黄铁矿 GBW 07267、黄铜矿 GBW 07268、方铅矿 GBW 07269、闪锌矿 GBW 07270。

空白溶液:称取 125 mg  $\text{LiBO}_2$ ,溶解于 25 mL

比色管中,准确加入 1.0 mL 250  $\mu\text{g}/\text{mL}$  Cd 溶液,定容至 25 mL,摇匀,备用。

标准溶液:用标准样品 GBW 07105 与样品同时进行化学处理,以制备的标准样品溶液浓度作为校正曲线的高点。

内标溶液:含 Cd 250  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的溶液。

HCl、 $\text{HNO}_3$  为优级纯, $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯):在铂金皿中脱水,磨碎后备用。

高纯水:蒸馏水经 Mili-Q 纯化系统纯化,电导率 18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 1.3 元素分析谱线的波长

利用仪器的性能对每个元素选定 2~3 条不同级次的谱线进行测定,然后分析观察每条谱线的发射强度,再考虑元素的检出限、共存元素对其干扰和该元素的线性范围,选择测定元素的最佳谱线波长,并校准谱线。各元素分析谱线的波长和级次见表 1。

表 1 元素的分析波长和谱线级次

Table 1 The wavelength and spectral level for elements

元素	分析波长 $\lambda/\text{nm}$	谱线级次	元素	分析波长 $\lambda/\text{nm}$	谱线级次
Al	396.152	{85}	Mn	260.569	{129}
Ca	317.933	{105}	Na	589.592	{57}
Fe	240.488	{140}	P	213.618	{157}
K	766.490	{44}	Si	212.412	{158}
Mg	383.826	{87}	Ti	334.941	{100}

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 样品分解

称取 400 mg 无水  $\text{LiBO}_2$  置于 10 mL 石墨坩埚中,再准确称取 100.00 mg 样品,与无水  $\text{LiBO}_2$  混匀,石墨坩埚放入瓷坩埚中,将坩埚置于 1050  $^\circ\text{C}$  高温炉中熔融 15 min。取出坩埚,立即将赤热的熔珠倒入已备好的有 30 mL 左右的  $\varphi = 5\%$  (体积分数,下同)的王水 100 mL 烧杯中,熔融物立即炸裂为细小的微粒。将烧杯放入超声波振荡器,待熔盐完全溶解清亮后(约 15 min),移入 50 mL 容量瓶中,用 5% 的王水稀释至刻度;从容量瓶中分取 15.00 mL 溶液于 25.00 mL 比色管中,准确加入 1.0 mL 250  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 Cd 溶液,用 5% 的王水稀释至刻度,摇匀备用。

#### 1.4.2 上机测定

点燃等离子体并稳定 1 h 后,用标准工作溶液对仪器进行标准化。以配制的空白溶液作为低点,用一个或多个与样品同样预处理的标准样品作为高点,以两点或多点建立校准曲线,然后对样品溶液进行测定。测定过程中,每隔几个样品测定一个标准样品,对检测结果进行监控。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔样条件实验

#### 2.1.1 熔融条件

文献报道,熔剂与样品比例(质量比)一般为5:2~7:1<sup>[2-3]</sup>,根据实验确定熔剂:样品为4:1;LiBO<sub>2</sub>熔剂的熔点较高,熔融温度为900~1100℃,熔融时间很少超过20 min,通过实验确定熔融温度为1050℃,熔融时间15 min;LiBO<sub>2</sub>熔矿一般在铂坩埚<sup>[4]</sup>或石墨坩埚中进行,但考虑到此处用铂坩埚可能发生硫化物矿中的Fe、Co、Mn等元素被萃入铂坩埚中而被损坏,实验采用价格较低廉的石墨坩埚。

#### 2.1.2 提取熔样的方法选择

样品分解后有多种提取方法。利用将熔融物倒入压片机中对滚压成几微米厚的薄片,将薄片放入装有15 mL 5%王水的烧杯中,迅速搅拌使薄片溶解<sup>[5]</sup>。这种方法容易使样品丢失。

张惠君<sup>[3]</sup>、谢华林<sup>[6-7]</sup>和王龙山等<sup>[8]</sup>是将高温炉中取出熔珠冷却至室温后,再将冷却的熔块夹入盛有酸的烧杯中,采用超声波、机械搅拌的方法使之溶解。溶样后的玻璃熔珠不易被溶解,所以提取时间比较长,都在30 min以上,而且容易出现白色沉淀物,测定的Si量偏低。古丽冰等<sup>[9]</sup>就关于样品熔融后玻璃熔珠酸溶解问题进行了专题研究。

本实验采用直接从高温炉取出的瓷坩埚,立刻将其中石墨坩埚中赤热的熔珠倒入事先准备好的盛有25 mL左右5%王水的100 mL烧杯中,放入超声波水浴中,15 min以内即可完全溶解,出炉和提取同时进行,大大提高了工作效率。

#### 2.1.3 称样量与提取时间的关系

实验过程中发现,与LiBO<sub>2</sub>分解硅酸盐矿物相比,硫化物熔融物经超声溶解后,最终的溶液中有残渣。这些残渣除了悬浮的石墨微粒外,还有用该

熔融法不能完全分解的硫化物,不易观察熔融物是否溶解完全,所以本提取实验先用土壤标准样品GBW 07404进行,得到称样量与提取时间的关系来进行LiBO<sub>2</sub>碱熔硫化物矿试验,实验分5组,称样量30.00~300.00 mg,每组2个平行样。

准确称取30.00~300.00 mg多金属矿石标准物质GBW 07163,根据称样量置于10~20 mL石墨坩埚中(事先已加入与标样质量比约为1:4的无水LiBO<sub>2</sub>熔剂0.12~1.20 g),与无水LiBO<sub>2</sub>混匀,将该石墨坩埚放入瓷坩埚中,置于1050℃高温炉熔融15 min。取出坩埚,立即将熔融物倒入已备好的15~80 mL(根据称样量)5%王水的100 mL烧杯中。将烧杯放入数控超声波水浴,5~25 min使溶液溶解清亮。移入比色管或容量瓶中,称样量大的分取溶液最后定容至25 mL,准确加入1.0 mL 250 μg/mL的Cd溶液,用5%的王水稀释至刻度,摇匀备用。具体熔样条件见表2,测量结果见表3。

表2 熔矿和提取条件<sup>①</sup>

Table 2 Preferable experimental conditions of sample dissolution and extraction

检测 编号	称样量 $m_{\text{样}}/\text{mg}$	LiBO <sub>2</sub> 熔剂量 $m_{\text{LiBO}_2}/\text{g}$	提取时间 $t_{\text{提取}}/\text{min}$	V/mL		
				定容1	分取溶液	定容2
1	32.21	0.12	5	25.00		
2	30.57	0.12	5	25.00		
3	50.13	0.20	8	50.00	25.00	
4	51.18	0.20	8	50.00	25.00	
5	100.27	0.40	12	50.00	15.00	25.00
6	99.95	0.40	12	50.00	15.00	25.00
7	201.68	0.80	20	100.00	15.00	25.00
8	203.54	0.80	20	100.00	15.00	25.00
9	300.06	1.20	25	100.00	10.00	25.00
10	317.56	1.20	25	100.00	10.00	25.00

① 标准化信息:用GBW 07105 标准化,称样量31.94 mg,定容体积25.00 mL,内标元素Cd浓度为10 μg/mL。

表3 标准物质分析

Table 3 Analytical results of components in National Standard Reference samples

检测编号	$w_{\text{B}}/\%$										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
1	48.10	11.22	11.69	4.68	1.33	3.05	0.19	0.53	0.48	0.14	
2	47.23	10.82	11.83	4.64	1.33	2.93	0.19	0.53	0.48	0.13	
3	47.54	10.84	11.90	4.72	1.35	2.92	0.19	0.53	0.48	0.13	
4	47.78	10.99	11.90	4.66	1.37	2.99	0.20	0.53	0.49	0.13	
5	47.58	10.79	11.85	4.58	1.31	2.92	0.20	0.52	0.48	0.13	
6	47.30	10.73	12.13	4.42	1.11	2.87	0.21	0.51	0.48	0.13	
7	47.49	10.75	11.96	4.53	1.24	2.88	0.21	0.52	0.48	0.13	
8	47.52	10.75	11.97	4.50	1.19	2.90	0.20	0.53	0.48	0.13	
9	47.08	10.61	12.04	4.48	1.17	2.87	0.20	0.53	0.48	0.13	
10	47.47	10.81	11.71	4.60	1.28	2.95	0.20	0.53	0.48	0.13	
平均值	47.51	10.85	11.92	4.58	1.27	2.93	0.20	0.52	0.48	0.13	
RSD/%	0.64	1.63	1.07	2.24	6.87	2.05	3.90	1.18	0.59	3.04	
标准值	47.9±0.30	11.20±0.30	12.01±0.43	4.70±0.20	1.39±0.07	3.10±0.30	0.24±0.04	0.52±0.01	0.49±0.05	-	
RE/%	0.63	1.61	1.08	2.13	6.47	1.94	4.17	1.92	0.61	-	

从表3可以看出, LiBO<sub>2</sub>碱熔, ICP-AES测定硫化物矿中的 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 结果基本与标准值吻合, 不同称样量的10次测定结果的相对标准偏差(RSD)都小于7%。在表2提供的提取时间内, 硫化物矿中的造岩元素 Si、Al、Ca、Mg、K、Na、Ti、Mn、P, 用 LiBO<sub>2</sub>碱熔后可完全提取, 而提取后溶液中的残渣不影响主要组分的分析。

一般对粒度小于74 μm(200目)的样品测试, 取样量100 mg可以保证取样代表性。就仪器测定来说, 称样量10.00~20.00 mg也可以实现分析测定, 但硫化物矿的加工特点有时仅能达到147 μm(100目)。为了保证取样的代表性, 常常要求加大取样量。该方法可以溶解30.0~300.0 mg硫化物矿, 如果石墨坩埚足够大, 还可以加大取样量, 同时按比例增加无水 LiBO<sub>2</sub>熔剂的量。

## 2.2 测定

按开机操作规程点燃等离子体, 在等离子体光谱仪达到最佳工作状态下稳定1 h, 以溶解相同质量的 LiBO<sub>2</sub>熔剂的空白溶液作为低点, 与样品同时熔融的标准物质 GBW 07105 作为高点, 得到各元素两点校准曲线。测定过程中, 每测定10个样品, 测定1个标准物质, 以对可能产生的仪器漂移进行监测和校正。如果有漂移4‰以上就应该重新标准化。开始测定未知样品之前, 应该对同样品同时熔融的标准物质进行测定, 结果与标准值基本一致的前提下, 方可测定未知样品。所以在溶解样品的同时, 应该尽可能多带几个标准物质。

内标法在 ICP-AES 中被用于补偿基体效应以及信号漂移。LiBO<sub>2</sub>碱熔只分解硫化物矿中的硅酸盐相, 而矿物中的 Cd 几乎没有熔出, 而且在同组实验测定过程中, 内标强度变化浮动很小。所测标准物质 Cd 内标强度及其标准定值见表4。

表4 内标 Cd 强度和标准定值的比较

Table 4 Comparison of internal standard intensity and standard value of Cd

标准物质编号	Cd 内标强度	Cd 的标准值 w/(μg·g <sup>-1</sup> )
GBW 07162	828.92	32 ± 2
GBW 07163	828.3	172 ± 8
GBW 07164	822.99	7.4 ± 0.8
GBW 07165	822.55	400 ± 15
GBW 07166	815.56	(4)
GBW 07167	821.77	90 ± 5
GBW 07168	839.71	1290 ± 50
GBW 07267	820.47	0.71 ± 0.08
GBW 07268	827.29	20.2 ± 1.0
GBW 07269	824.24	16.5 ± 2.8
GBW 07270	822.11	0.15 ± 0.01

由表4可以看出, 内标 Cd 强度没有因为标准物质中 Cd 的含量而变化, 所以继续沿用实验室 LiBO<sub>2</sub>碱熔, ICP-AES 法测定硅酸盐矿物方法中的内标 Cd。本方法用 Cd 作内标元素, 在各待测样品、空白溶液和标准溶液中加入 1.0 mL 250 μg/mL 的 Cd 标准溶液。

## 2.3 检出限

对与样品同时熔融处理的 LiBO<sub>2</sub>熔剂 125.0 mg 的空白溶液, 准确加入 1.0 mL 250 μg/mL 的 Cd 标准溶液, 用5%的王水稀释至刻度 25 mL, 摇匀, 进行10次测定计算标准偏差, 10倍标准偏差再乘以稀释倍数 800 计算方法检出限(L<sub>D</sub>)<sup>[10]</sup>, 结果见表5。

表5 方法检出限

Table 5 The detection limits of elements

组分	L <sub>D</sub> /%	组分	L <sub>D</sub> /%	组分	L <sub>D</sub> /%
SiO <sub>2</sub>	0.100	MgO	0.027	TiO <sub>2</sub>	0.040
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.070	K <sub>2</sub> O	0.150	MnO	0.010
CaO	0.100	Na <sub>2</sub> O	0.220	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.050

## 2.4 精密度和准确度

通过矿化程度不同的矿石、精矿、较纯矿物的国家一级标准物质, 对方法的可靠性进行了验证。实验所用标准物质的性质见表6。

表6 实验所用标准物质的性质

Table 6 The properties of the National Standard Reference samples used in the experiment

标准物质编号	标准物质矿种	造岩元素是否定值	w(S)/%
GBW 07162	多金属贫矿石	较全	2.67
GBW 07163	多金属矿石	较全	6.74
GBW 07164	富铜(银)矿石	较全	5.95
GBW 07165	富铅锌矿石	部分定值	29.0
GBW 07166	铜精矿	较全	33.8
GBW 07167	铅精矿	部分定值	23.8
GBW 07168	锌精矿	部分定值	32.0
GBW 07267	黄铁矿	无	52.72
GBW 07268	黄铜矿	无	34.69
GBW 07269	方铅矿	无	13.30
GBW 07270	闪锌矿	无	32.33

本方法的精密度, 进行两种不同的统计估量。首先根据一个样品 GBW 07163 的10次不同称样量的分析结果, 统计了其平均相对标准偏差(RSD) <7% (表3)。

根据5次不同时间对铜、铅、锌(银)矿石与精矿标准物质中造岩元素定值全的标准物质 GBW 07162~GBW 07168 进行熔矿, 在不同的时间进行测定, 统计其相对标准偏差和相对误差(RE), 结果见表7。

表 7 精密度和准确度试验

Table 7 Precision and accuracy tests of the method

标准物质编号	项目	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
GBW 07162	$w_{\text{标}}/\%$	63.00 ± 0.20	14.10 ± 0.40	6.69 ± 0.21	1.52 ± 0.12	1.55 ± 0.11	3.85 ± 0.13	0.68 ± 0.05	-	0.12 ± 0.01	-
	$w_{\text{测}}/\%$	63.02	14.17	6.68	1.64	1.49	3.78	0.66	0.6	0.12	0.16
	RSD/%	0.91	2.29	0.82	4.79	3.27	2.71	3.34	1.79	1.27	2.58
	RE/%	0.04	0.50	-0.20	7.76	-3.71	-1.87	-3.23	-	0.00	-
GBW 07163	$w_{\text{标}}/\%$	47.9 ± 0.30	11.20 ± 0.30	12.01 ± 0.43	4.70 ± 0.20	1.39 ± 0.07	3.10 ± 0.30	0.24 ± 0.04	0.52 ± 0.01	0.49 ± 0.05	-
	$w_{\text{测}}/\%$	47.60	11.02	11.69	4.76	1.30	2.93	0.21	0.53	0.47	0.14
	RSD/%	0.35	0.84	1.16	0.65	1.06	1.67	6.52	3.45	0.74	7.77
	RE/%	-0.62	-1.58	-2.68	1.36	-6.65	-5.61	-11.08	1.84	-3.76	-
GBW 07164	$w_{\text{标}}/\%$	40.6 ± 0.200	7.80 ± 0.30	16.30 ± 0.20	17.20 ± 0.20	2.33 ± 0.10	1.79 ± 0.14	0.54 ± 0.05	-	0.31 ± 0.01	-
	$w_{\text{测}}/\%$	41.51	8.06	16.21	16.79	2.28	1.72	0.54	0.38	0.30	0.12
	RSD/%	1.00	1.56	0.64	1.01	2.48	1.81	1.41	1.32	0.90	8.79
	RE/%	2.25	3.31	-0.57	-2.38	-2.27	-3.93	-0.43	-	-2.03	-
GBW 07165	$w_{\text{标}}/\%$	14.1 ± 0.4	2.5	28.02 ± 0.28	6.5 ± 0.2	0.59 ± 0.08	0.78 ± 0.08	0.03	-	0.085 ± 0.013	-
	$w_{\text{测}}/\%$	13.74	2.48	22.79	6.27	0.57	0.72	0.025	0.12	0.083	0.04
	RSD/%	0.47	0.95	2.27	0.67	1.1	0.99	2.07	0.64	0.62	2.4
	RE/%	-2.55	-0.8	-18.67	-3.54	-3.39	-7.69	-16.67	-	-2.35	-
GBW 07166	$w_{\text{标}}/\%$	3.78 ± 0.24	1.25 ± 0.17	42.32 ± 0.43	1.96 ± 0.16	0.31 ± 0.03	0.32 ± 0.05	0.05 ± 0.01	-	0.013 ± 0.003	-
	$w_{\text{测}}/\%$	3.76	1.19	22.34	1.89	0.3	0.28	0.074	0.17	0.016	0.094
	RSD/%	0.79	1.1	1.07	1.76	1.37	1.24	1.79	0.96	1.17	2.22
	RE/%	-0.53	-4.8	-47.21	-3.57	-3.23	-12.5	42.31	-	23.08	-

表 3 和表 7 表明, LiBO<sub>2</sub> 碱熔, ICP - AES 测定硫化物矿中的 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 结果基本与标准值吻合, 5 次测量结果的 RSD 和 RE 大部分小于 5%; 个别值在检出限附近或低于检出限的(如 MnO 和 Na<sub>2</sub>O), 其精密度和准确度试验结果比较差。由于硫化物相中的 Fe 不能完全分解, 本法不适合测定 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 2.5 加标回收试验

对于造岩元素定值不全或定值很少的标准物质, 进行了加标回收试验, 用回收率进行考核。这类标准物质中矿化度高, 造岩元素含量往往很低。

采用向该类标准物质中加岩石标准物质 GBW 07105 做流程加标试验。分别称取标准物质 GBW 07105 加入到标准物质铅精矿 GBW 07167、锌精矿 GBW 07168 和黄铁矿 GBW 07267、黄铜矿 GBW 07268、方铅矿 GBW 07269、闪锌矿 GBW 07270 中, 置于备好 0.400 g LiBO<sub>2</sub> 熔剂的石墨坩埚中, 混合均匀, 放入瓷坩埚, 按同样的实验方法熔矿、测量。具体称样量和标准物质加入量见表 8, 测量结果及回收率见表 9, 该类矿物回收率大部分在 90% ~ 110%。

### 3 结语

与 LiBO<sub>2</sub> 溶解硅酸盐矿物相比, 最终的溶液中有残渣或沉淀。这些残渣除了悬浮的石墨微粒外,

表 8 称样量和加标量

Table 8 Mass of the standard samples and the spiked standards

标准物质 编号	m/g		标准物质 编号	m/g	
	称样量	加标量		称样量	加标量
GBW 07167	0.08660	-	GBW 07268	0.07723	-
	0.08730	0.01168		0.08522	0.01010
GBW 07168	0.08500	-	GBW 07269	0.11610	-
	0.07671	0.01007		0.08137	0.01045
GBW 07267	0.08990	-	GBW 07270	0.08344	-
	0.08483	0.01041		0.07331	0.01345

还有用该熔融法不能完全分解的硫化物。LiBO<sub>2</sub> 不能有效分解硫化物矿, 但可有效分解其中以氧化物存在的造岩元素, 从而可测定硫化物矿中硅酸盐相的 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等 9 个主要组分。存在于硫化物相的 Fe 不能完全熔出, 所以不能用于测定硫化物矿的主要组分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但不影响其他主要组分的分析。测定结果基本都在标准值的允许误差范围内。方法具有样品分解简单、熔盐提取快速、生产成本低廉、环境污染很小的特点。

高熔点的非氧化性熔剂 LiBO<sub>2</sub> 溶解硫化物矿, 仅分解了其中的硅酸盐相, 而存在于硫化物相中的元素 Cd 未能熔出, 所以不影响测定中用 Cd 溶液作内标。

硫化物矿中的 Si、Al 酸溶很难解决, 但是采用 LiBO<sub>2</sub> 碱熔、等离子体发射光谱法测定的方法可简单而容易地解决该问题。

表9 加标回收试验<sup>①</sup>

Table 9 The recovery tests of the spiked standards

标准物质编号	项目	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
GBW 07167 (铅金矿)	测定值 $w_B/\%$	未加标 1 <sup>#</sup>	0.644	0.199	0.207	0.030	0.067	0.022	0.023	0.008	0.001
		加标 2 <sup>#</sup>	6.559	2.041	1.358	1.043	0.395	0.454	0.334	0.031	0.126
	换算绝对量 $m/g$	未加标	0.056	0.017	0.018	0.003	0.006	0.002	0.002	0.001	0.000
		加标	0.573	0.178	0.119	0.091	0.034	0.040	0.029	0.003	0.011
		GBW 07105	0.522	0.162	0.103	0.091	0.027	0.039	0.028	0.002	0.011
	回收率 $R/\%$	99.1	99.6	97.8	97.4	105.7	95.5	98.2	100.1	98.0	
GBW 07168 (锌金矿)	测定值 $w_B/\%$	未加标 3 <sup>#</sup>	3.315	0.557	0.824	0.074	0.160	0.044	0.038	0.030	0.008
		加标 4 <sup>#</sup>	9.325	2.444	2.119	1.125	0.488	0.478	0.362	0.053	0.136
	换算绝对量 $m/g$	未加标	0.282	0.047	0.070	0.006	0.014	0.004	0.003	0.003	0.001
		加标	0.715	0.187	0.163	0.086	0.037	0.037	0.028	0.004	0.010
		GBW 07105	0.450	0.139	0.089	0.078	0.023	0.034	0.024	0.002	0.010
	回收率 $R/\%$	96.4	100.6	104.3	102.2	102.0	96.6	102.9	88.7	101.7	
GBW 07267 (黄铁矿)	测定值 $w_B/\%$	未加标 5 <sup>#</sup>	0.430	0.359	0.039	0.000	0.013	0.026	0.037	0.024	0.000
		加标 6 <sup>#</sup>	6.012	2.114	1.129	0.963	0.328	0.453	0.331	0.039	0.121
	换算绝对量 $m/g$	未加标	0.039	0.032	0.004	0.000	0.001	0.002	0.003	0.002	0.001
		加标	0.510	0.179	0.096	0.082	0.028	0.038	0.028	0.003	0.010
		GBW 07105	0.465	0.144	0.092	0.081	0.024	0.035	0.025	0.002	0.010
	回收率 $R/\%$	97.6	101.4	102.2	100.6	100.9	110.3	102.5	100.2	64.6	
GBW 07268 (黄铜矿)	测定值 $w_B/\%$	未加标 7 <sup>#</sup>	0.130	0.024	0.305	0.264	0.035	0.027	0.004	0.014	0.000
		加标 8 <sup>#</sup>	5.414	1.695	1.377	1.187	0.295	0.410	0.296	0.033	0.115
	换算绝对量 $m/g$	未加	0.010	0.002	0.024	0.020	0.003	0.002	0.000	0.001	0.000
		加标	0.461	0.144	0.117	0.101	0.025	0.035	0.025	0.003	0.010
		GBW 07105	0.451	0.140	0.089	0.078	0.023	0.034	0.024	0.002	0.010
	回收率 $R/\%$	99.6	100.1	102.1	105.4	102.9	95.8	96.1	104.1	103.3	
GBW 07269 (方铅矿)	测定值 $w_B/\%$	未加标 9 <sup>#</sup>	0.181	0.009	0.053	0.005	0.013	0.013	0.002	0.000	0.000
		加标 10 <sup>#</sup>	5.930	1.807	1.209	0.997	0.339	0.443	0.318	0.022	0.122
	换算绝对量 $m/g$	未加标	0.021	0.001	0.004	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
		加标	0.483	0.154	0.103	0.085	0.029	0.038	0.027	0.002	0.010
		GBW 07105	0.467	0.145	0.092	0.081	0.024	0.035	0.025	0.002	0.010
	回收率 $R/\%$	100.6	98.9	106.1	107.5	104.2	114.9	104.0	109.1	104.8	
GBW 07270 (闪锌矿)	测定值 $w_B/\%$	未加标 11 <sup>#</sup>	0.718	0.038	0.508	0.008	0.029	0.026	0.002	0.016	0.000
		加标 12 <sup>#</sup>	8.816	2.526	2.110	1.406	0.459	0.684	0.435	0.045	0.174
	换算绝对量 $m/g$	未加标	0.060	0.003	0.042	0.001	0.002	0.002	0.000	0.001	0.000
		加标	0.646	0.185	0.155	0.103	0.034	0.050	0.032	0.003	0.013
		GBW 07105	0.601	0.186	0.118	0.105	0.031	0.045	0.032	0.002	0.013
	回收率 $R/\%$	97.6	97.8	94.8	98.0	100.3	105.5	99.4	83.8	99.8	

①  $R/\% = [(加标绝对量 - 未加标的绝对量) / (GBW 7105) 的绝对量] \times 100\%$ 。

## 4 参考文献

- [1] 凌进中. 含锂硼酸盐熔剂及其在近代硅酸盐快速分析中的应用[J]. 地质地球化学, 1981(6): 45-51.
- [2] 童运福, 曾德森. 含锂硼酸盐熔融硅酸盐岩石最佳条件[J]. 地质实验室, 1991, 6(7): 348-349.
- [3] 张惠君. 岩石全分析中偏硼酸锂熔剂的应用[J]. 科技资讯, 2006(7): 150-151.
- [4] 刘虎生, 李军. ICP-AES法测定含铀岩矿中常量和痕量元素[J]. 湿法冶金, 1995, 35(3): 53-56.
- [5] 王蕾, 何红蓼, 李冰. 碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 86-92.
- [6] 谢华林. 硅质砂岩化学组成的ICP-AES准确测定[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 32(4): 38-40.
- [7] 谢华林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石灰石中多种元素[J]. 冶金分析, 2005, 25(6): 67-69.
- [8] 王龙山, 郝辉, 王光照, 胡建平. 偏硼酸锂熔剂-超声提取-电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石水系沉积物土壤样品中硅铝铁等10种元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 287-290.
- [9] 古丽冰, 邵宏翔, 舒桂明. ICP-AES法对硅酸盐测定中LiBO<sub>2</sub>与样品熔融后玻璃熔珠酸溶解问题的研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(5): 503-505.
- [10] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 46-47.