

在 ICP 的测试中,样品前处理占有非常重要的地位,特别是对于不是很精通 ICP 仪器及化学分析的用户,往往对一个样品有无从下手的感觉,本人参考了大量的 ICP 分析方法汇编,把样品处理一节整理出来,以供大家参考,内容均来自自己网上或有关化学期刊,本人不可能对每个样品都去验证,如果有错误,敬请大家原谅,在工作之余,我会逐渐的把冶金,地质,生物组织,环保,农业等样品的前处理方法整理出来,以供大家分享。

宋顶海

北京卓信博澳仪器有限公司(www.zxba.com)
中国光谱技术论坛(www.zggplt.com)

1、测定铁矿石硅、磷、锰、砷、锌

①称取 0.1000g 已干燥并磨细的试样于干净、已铺有 0.8 g 混合熔剂(按无水碳酸钠:硼酸=2:1 的比例,分别粉碎后拌匀,存放于干燥器内)的铂金坩埚内,用玻璃棒拌匀,再加 0.8g 混合熔剂均匀地覆盖试样,盖上坩埚盖。然后于 900 -950℃ 的马弗炉内熔融 12-15min,取出冷却后,放入 250 ml 高型烧杯(内装 80 ml 热水)内,边摇动边加入 20 ml 浓硝酸,置低温电炉上加热至熔块全部溶解后,取下冷却,用水洗出铂金坩埚,溶液移入 200 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。溶液引入 ICP 光谱仪分析,记录检测强度或百分含量。

注意事项: ICP - AES 关键是制备试样溶液。铁矿石的化学分析,原已具备较完善的溶样方法,用原化学溶样方法溶解后,直接将溶液(浓度为 1 mg/ml)引入 ICP 光谱仪测定,结果是五个元素的工作曲线均呈良好的线性状态,但发现标样回收率较低,且炬管使用一周便受到严重的污染,雾化器也容易堵塞,分析的准确度无法保证。溶液稀释 5 倍(即浓度为 0.2 mg/ml)后再分析,发现硅、锰、锌这些离子浓度稍大的元素,其分析精确度有所提高,但离子浓度较低的元素,如磷和砷的分析精确度则较前差,标样回收率低及炬管、雾化器污染现象并无改观。初步证明原化学溶样方法不能用于 ICP 光谱仪上。

炬管污染和雾化器容易堵塞及分析精确度低的问题得到了答案:是由于溶解样品加入的碱性熔剂量过大造成的。碱熔法溶解样品,分解能力强,熔融物浸出比较方便,速度也较快,加大熔剂的用量可加速样品的溶解,对化学分析影响不大。但导入 ICP 光谱仪内分析时,由于溶液需通过毛细管般的雾化器,碱熔后钠离子浓度较大时,钠盐容易析出而将雾化器堵塞。经反复试验熔剂加入量对样品溶解状态的影响,发现熔剂量小于 1g 时,样品熔得不完全,且熔块溶解时间长,溶液静置后有少量黑色或灰色沉积物。当熔剂量加至大于 2.5g 时,样品虽能完全溶解,且熔块溶解时间短,但雾化器容易堵塞。最终试验得出,在保证溶解彻底而又使雾化器不堵塞的前提下,1.6 - 2.0g 的熔剂量较为合适。按照熔剂试验结果,严格控制熔剂加入量,选择浓度 0.5 mg/ml 的标样溶液导入 ICP 光谱仪,在确定的工作条件下测定一系列铁矿石和烧结矿标样中各元素强度后,用最小二乘法绘出工作曲线。各元素的分析精确度得到显著的提高,雾化器及炬管污染程度也明显降低,标样回收率提高。

②铁矿石中砷的测定

称取标准样品 0.1000 g 于 150 mL 烧杯中,以少量水润湿,加入硝酸(密度 1.42 g/mL) 5mL 于低温电炉上加热溶解,5 min 后加 HCl(密度 1.19g/mL)15 mL 继续加热至试样溶解完全后,剩余 3-4 mL,加约 20 mL 水加热溶解盐类,用中速滤纸过滤于 50 mL 容量瓶中,以热水洗涤杯壁和滤纸各 4-5 次,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

③ 铁矿石中 V、Ti、Al、Mn、Cu 测定方法

称取标准样品 0.200 0 g 数份置于 250 mL 烧杯中，加盐酸(密度 1.19 g/mL) 30 mL，加 3 滴 HF，低温加热分解 30—60 min，取下稍冷，加硝酸(密度 1.42 g/mL)5 mL，加热蒸发至小体积，冷后加 6 mL 硫酸(密度 1.84 g/mL)，继续加热至冒三氧化硫白烟约 20 min，冷后，用水冲洗杯壁，加盐酸(1+1)20 mL，加热溶解盐类，用慢速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中，用热盐酸(5+95)洗烧杯及滤纸 4-5 次，再用热水洗 3-4 次，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。测定铁矿石中 V、Ti、Al、Mn、Cu 的含量。

③ 普通铁矿石不测定 Ti 时测定方法

称取试样 0.200 0 g 置于 250 mL 烧杯中，加入盐酸(密度 1.19 g/mL)30 mL,3 滴 HF，低温加热分解 30-60 min，取下稍冷，加入硝酸(密度 1.42 g/mL) 5 mL，高氯酸(密度 1.67 g/mL) 10 mL，继续加热冒高氯酸烟 10 min。取下冷却，用水冲洗杯壁，加盐酸(1+1)20 mL，加热溶解盐类，用慢速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中，用盐酸(5+95)洗烧杯及滤纸 4—5 次，再用热水洗 3-4 次，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。对于 Mn、Cu，测定方法选择同 As 也可以。

注意事项：非光谱干扰以雾化去溶干扰、挥发-原子化干扰及激发-电离干扰为主。溶样酸的选择对于减少雾化去溶干扰起着重要作用。硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸、磷酸等无机酸的引入均使溶液的吸入速率及谱线强度减弱，并依上列从硝酸到磷酸的顺序而加强。因此在试样分析中，在保证试样充分溶解的前提下尽量少地引入酸的种类和控制尽量低的酸度，这样能最大限度地克服雾化去溶干扰。在试样预处理中，粘度小，表面张力小，雾化效率高的硝酸和盐酸是消除雾化去溶干扰的最佳选择。基体干扰是必须予以排除的干扰，参比样品(标准样品)和分析样品溶液的酸度和大含量可溶盐成分浓度相匹配是克服基体干扰的有效方法。对于无标准物质的情况，可以根据分析样品的化学组成，选择基体元素，用纯化学试剂进行人工配制，使其酸度和主要成分的浓度尽可能与分析样品一致。机酸的引入均使溶液的吸入速率及谱线强度减弱。

2、测定钾长石中 K, Na, Fe, Ti 等元素

①称取样品 0.50008，置于 100mL 铂皿中，加水湿润，加入 10mL 氢氟酸、3mL 硝酸(1+1)，用铂丝搅拌均匀，于低温电炉上加热直至试样溶解，加入 1mL 高 1mL 高氯酸，再次加热蒸发至干。冷却后 1mL 高氯酸，再次加热蒸发至干。冷却，加入 5mL 盐酸(1+5)及 10mL 水，加热溶解盐类。冷却，将溶液移入 100mL 容量瓶中，以水定容。随同试样做空白试验。

注意事项：由于钾长石中 K、Na 含量较高，而 Fe、Ti 含量较低，主体成分 Si 在溶解过程中已基本挥发掉，为了兼顾高低含量同时测定，选择称样 0.5g，定容于 100mL 容量瓶中比较合适。如果 K、Na 含量较高，先测出 K、Na，配制人工基体进行基体匹配。

②称取钾长石试样 0.1000g 于聚四氟乙烯坩埚中，同时做一份空白，加几滴水润湿，加入 2ml 高氯酸、2ml 硝酸、3ml 盐酸、3ml 氢氟酸置于控温电热板上，加增坩盖，放置 1 小时，升温至 110℃保持 1.5-2h，揭去盖子，升温至 240℃直至高氯酸白烟冒尽，加入 10ml 盐酸，趁热浸取、冷却，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释、摇匀。将空白试液和样品试液一起进行 ICP 测定。

注意事项：因为称样是 0.1g，稀至 100ml，Al 最大量是 1mg/ml，故取 0.4、0.6、0.8、1、1.5、2.0 (mg/ml)做试验，所得结果，2.0mg/ml 铝以下，对 Fe、Ca、Mg、Ti、K、Na 的测定未见明显干扰。另外注意赶尽氢氟酸。

3、测定砂岩铀矿试样中铀的伴生元素

准确称取 0.5 g 试样于 100 ml 聚四氟乙烯烧杯中，少许水湿润，加入 20 ml 硝酸，7 ml 氢氟酸，0.5 ml(1+1)硫酸，放于电热板上加热分解并蒸至白烟冒尽，取下，再加 10 ml 硝酸蒸干取下，稍冷后加 10 ml(1+3)硝酸，加热使盐类溶解，冷却后移入 25 ml 比色管中，用水稀释至刻度。放置澄清后测量。

注意事项：HNO₃-HCl-HF 体系还会使 Ga、Ge 的氯化物挥发损失，所以要选用 HNO₃-HCl-H₂SO₄ 体系。由于砂岩中硅含量一般较高，需要足够的 HF 加快试样分解并除尽 Si，剩余 F 用少量硫酸蒸干除去，选用 HF 7 ml 和 10% 硫酸 0.5 ml 为宜。硝酸的用量取决于样品的分解程度，用量少时试剂挥发较快，使较难分解的 Sc、Y 结果偏低，我们选择硝酸为 20 ml。

4、测定以硅酸盐为主的矿物中 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti、Mn 等元素的方法

①准确称取 105℃ 烘干 2h 的样品 0.2 g 于塑料王坩埚加 1.5 ml 高氯酸，3 ml 氢氟酸，加热将溶液蒸至白烟冒尽，取下冷却，加 1:1 HCl 5 ml 及适量水，加热溶解残渣，待溶液清亮冷却后移入 100 ml 容量瓶中。用水洗净坩埚并释至刻度，摇匀。

②称取中加少量水润湿，105℃ 烘干 2h 的样品 0.2—0.5 g 于铂坩埚或塑料王坩埚中，加 10 滴 1:1 硫酸，8 ml 氢氟酸，加热，经常摇动加速矿样分解，待坩埚内溶液清彻后(如有浑浊不清，可酌量补加氢氟酸)，将溶液蒸至白烟冒尽，取下冷却，加 1:1 盐酸 5 ml 及适量水。加热溶解残渣，然后移入 100 ml 容量瓶中，用水洗净坩埚并稀至刻度，摇匀。此溶液可测定钙、镁、钾、钠、钡、铁，如用硝酸代替盐酸，还可测定锰。

③准确称取 105℃ 烘干 12h 的样品 0.2 g 于镍坩埚中，加 3 g 氢氧化钾，于马弗炉中低温逐渐升温至 650-700℃，保持 30 min，取出冷却，用热水提取，用盐酸酸化，煮沸数分钟，冷后移入 250 ml 容量瓶中，用水定容(控制酸度 2%-5%)。

注意事项：对有些元素的干扰可以用干扰因子校正消除。

5、测定超基性岩石样品中的磷、锡、钒、铬、锰

称取 0.25g 试样(精确至 0.0001 g)于 30ml 聚四氟乙烯坩埚中，用少量水润湿，慢慢加入 5 ml 硝酸、10ml 氢氟酸、1 ml 高氯酸，盖上增涡盖，置于带孔的电热控温铝板上 120℃ 预热分解 1h，取下增涡盖，慢慢升温至 220℃，冒尽高氯酸白烟，趁热向坩埚中加入 3 ml 盐酸(1+2)浸取干涸物，用水冲入 10ml 塑料比色管中，稀释至刻度，摇匀，待测。

注意事项：在实验过程中，采用了两种溶样酸度，氢氟酸的用量有所不同。一是采用 5 ml 氢氟酸、5 ml 硝酸、1 ml 高氯酸溶样，二是采用 10ml 氢氟酸、5ml 硝酸、1 ml 高氯酸溶样。以标准物质 GBW 07103 为例，测定结果表明：溶样酸度 1 测定的磷含量偏高，其他元素尚可，溶样酸度 2 各元素的测定结果均良好。标准物质 GBW 07103 中，二氧化硅的质量分数高达 72.83%，用 5ml 氢氟酸溶样，其中的二氧化硅无法完全除去，针对磷元素的测定，在化学处理上需要足够量的氢氟酸消除硅的干扰，因此选择酸度 2 进行溶样。由测定谱图显示硅对磷产生干扰，使测定结果偏高。

6、测定长石中杂质元素

称取样品 0.2g 置于铂坩埚中，加适量水润湿，加 HF 10ml，(1+1)硫酸 1ml。滴加(1+)硝酸加热，蒸发至白烟冒尽，冷却，加碳酸钠—硼酸混合熔剂(取无水碳酸钠 2 份，硼酸 1

份于玛瑙研钵中研细混匀储于广口瓶中备用) 2g,移入高温炉中,在 1000°C 熔融 15min.取出稍冷加 HCl(1+1) 10ml,加热溶解.冷却至室温后,将试液移入 100ml 量瓶中,用水稀至刻度.摇匀待测.以同样操作制备空白,将标准溶液、空白试液和试液一起进行 ICP 测定。

注意事项:长石中主要成分二氧化硅可用 HF 将其挥发掉,但在熔解残渣时,引入大量混合熔剂.影响试液的提升量,故在标准溶液配制时,应加入相应量的试剂空白,加以校正.铁、铝、钙、镁、钡、钾、钠等杂质元素无明显的干扰。

7、测定地质样品中 15 个稀土元素及钪

准确称量 1.0000 g 试样于铂坩埚中,加 5g 过氧化钠,混匀,上复 2g 氢氧化钠,将坩埚放入 520 ± 10°C 的马弗炉中熔融 25min.取出坩埚,冷却.用滤纸擦净底部,将坩埚放入 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 热的混合浸取液(90 mL 热水中加入 50% 三乙醇胺溶液 10 ml).用水洗出坩埚,将烧杯置于低温电炉上煮沸 5 min,取下烧杯,用水冲稀至约 200 mL,加少许纸浆,搅匀,冷至室温后用中速滤纸过滤,用 10 g/L NaOH 溶液洗烧杯 3 次,洗沉淀 1-8 次,弃去滤液.用 50 mL 热的 10% HCl 溶液分次将沉淀溶解在原烧杯中.向溶液中逐滴加入 25 g/L 铜铁试剂溶液并不断搅拌,直至不再生成大量沉淀为止.用中速滤纸过滤,滤液用 150 mL 烧杯承接,以 5 % HCl 洗烧杯 2-3 次,洗沉淀 4-5 次,弃去滤纸和沉淀.滤液用 NH₄OH 调至 pH 8,加入 10 mL NH₄OH-NH₄Cl 缓冲液,2 mL 5 g/L PAN 溶液,搅匀,在 60-80°C 电热板上保温 30 min.取下,在室温下放置 24-30 min,用慢速滤纸过滤.水洗烧杯 2-3 次,洗沉淀 6~7 次,弃去滤液.用 50 mL 热的 10% HCl 分多次溶洗沉淀于 100 mL 烧杯中.溶液在电热板上蒸发至约 3mL 转入 10 mL 比色管中,以水稀至刻度,摇匀. ICP-AES 测定。

注意事项:试样中的基体元素浓度较大,样品经碱熔,三乙醇胺溶液提取、过滤后,可除去大量硅、钠、钾以及大部分铁、铝,但不能除掉钙、镁.即使在浸取液中加入 EGTA,也只能除去大部分钙,不能分离掉镁.因此,在后面的样品处理过程中,如果仅以铜铁试剂作沉淀剂沉淀杂质,最后的溶液将有大量的镁盐存在.这将会影响试液提升量,使信号强度降低,测定结果产生系统误差。

PAN 是一种良好的沉淀富集剂,它能与多种离子形成难溶而易过滤的沉淀.但如果仅以 PAN 作沉淀剂富集稀土元素及钪时,钪、钆会同时沉淀,不能与稀土分开而钪、钆的存在对于稀土元素中的 Gd、Tb、Tm、Ho、Dy 等有谱线干扰.影响测定结果。

采取以铜铁试剂分离铁、钪、钆,然后再以 PAN 沉淀富集稀土及钪,分离掉大量的钙、镁和尚存的部分铝,从而消除了 ICP-AES 测定中存在的基体干扰和光谱干扰。

8、测定地质样品中的金

称取 10.00g 样品于瓷舟中,放入高温炉内于 700°C 焙烧 1 小时,冷却后,将样品移入 150ml 烧杯中,加入 40mL 王水 (1+1),盖上表面皿,在电热板上加热煮沸,保持 1h,冷却.加水 60mL 及 5.0mL 0.1% 聚环氧乙烷,加入泡沫塑料一块,放置 3h 静态吸附,中途不时搅挤.取出泡沫塑料,用水冲洗数次,挤干后放入已盛有 10ml 1.0% 硫脲的 10mL 比色管中,置于沸水浴中加热 10min,趁热将解脱液倒入干燥比色管或小烧杯中,冷却后按仪器工作条件进行金的 ICP-AES 法测定。

注意事项:

吸附条件

①酸度:王水浓度在 2 %-40% (V/V) 范围内都能定量吸附金,选择 20% (V/V) 王水介质。

②吸附时间:适量泡沫塑料在 20% (V/V) 王水含金试液中吸附 3h,金吸附率 97 %,如

采用振荡吸附，吸附时间 10-30min 即可。

③聚环氧乙烷的作用：加入聚环氧乙烷使可溶性硅立即凝聚，有利于金的吸附及泡沫塑料的洗涤。

解脱条件

①硫脲浓度：硫脲浓度在 0.5%-3% (W/V)之间均能使载金泡沫塑料中一定量的金完全解脱，考虑到如硫脲浓度太低，当样品中含金量大时，可能会产生硫脲量不足的现象，而硫脲浓度增大，又不利于 ICP 光谱分析的进样，故选用 1.0% (w/v) 硫脲溶液作解脱液。

②解脱时间：硫脲解脱金，需在加热的条件下进行，在 1.0%硫脲溶液中，在沸水浴中加热 10min 即可使金完全解脱。

9、测定地质样品中的主体元素

准确称取 0.2500g 试样于银坩埚中，加入 2g 粒状 NaOH 和样品棍匀。于 500℃ 放入马弗炉中，700℃ 熔融 3-5min (有些难熔样品，可加入少量 Na_2O_2 ，同时适当延长熔矿时间)，取出稍冷，将银坩埚放入 150ml 烧杯中，以沸水提取。用 5% HCl 洗净柑锅取出。将烧杯中的溶液分次慢慢倒入已放有 25mL (1+1 HCl 溶液) 的 250mL 容量瓶中，边倒边摇动，冷却后用水冲至刻度。摇匀。分取 20mL 溶液于 100mL 容量瓶中，加入 10mL 浓 HCl。冷却后用水稀至刻度待测。

注意事项：试样处理的好坏直接影响分析结果的准确度。从目前报道的文献来看，曾有人用硝酸加氢氟酸加高氯酸溶矿，考虑到有的矿种酸溶法溶解不完全。采用偏硼酸锂、焦硫酸钾等熔矿，发现所制样品有的难于提取，有的盐度太大，容易造成雾化器喷嘴堵塞。经过几次实验，选择本法制备样品，所得溶液的盐效应及干扰效应均较小，比较适合实验的进行。

10、测定地质样品中微量锆、铪

称取 0.5 g 样品于铂坩埚中，加入 2g 过氧化钠，搅匀，上面再盖一层过氧化钠和 1g 氢氧化钠。将坩埚置于已升温至 520 ± 10℃ 的马弗炉中熔融 15-20 min。取出坩埚，冷却，放入 250 mL 烧杯中，加约 150 mL 热水提取。用水洗出坩埚，在低温电炉上煮沸 10 min 驱除过氧化氢。冷却，用中速滤纸过滤，以 1% 氢氧化钠溶液清洗烧杯及沉淀 7-8 次，最后用水清洗 2-3 次。将沉淀物连同滤纸放回原烧杯中，加入 5 mL 湿的阳离子交换树脂和 2.5 mL 20% 酒石酸溶液，搅拌，放置 20 min。移入 25 mL 比色管内，用水稀释至刻度，摇匀，千过滤。用 ICP-AES 法分别测定锆与铪。

注意事项：在酒石酸溶液中，锆和铪能与酒石酸形成稳定的配合物，该配合物不被阳离子交换树脂所吸附。利用该特性使干扰元素(铁、铝、钙、镁等)通过离子交换吸附在阳离子交换树脂上一步除去，而锆、铪富集在酒石酸溶液中。试样中的基体元素浓度较大，样品经碱熔融、水提取及过滤后，可除去大量的硅、钠、钾及部分铝。其他基体成分如铁、钙、镁及剩余的铝可用离子交换分离法一步除去。否则，这些大量的基体元素将给锆、铪的测定带来严重干扰。影响离子交换分离的因素有很多，溶液的酸度及酒石酸的浓度是其中的两个重要因素，下面分别进行讨论。

①酸度的影响：试验结果表明，H 型阳离子交换树脂从无酸性至含 0.1 mol/L HCl 的范围内，对 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的交换吸附均无明显影响。当 HCl 浓度大于 0.1 mol/L 时，随着 HCl 浓度的增加，基体元素(Fe, Al, Ca, Mg 等)在酒石酸溶液中的残留量迅速增加，可选择无 HCl 酸性的酒石酸介质。

②酒石酸浓度的影响: 采用不同浓度的酒石酸(0.5% -5%)的试验表明, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的交换吸附无明显变化, 但随着酒石酸浓度的增加, 溶液中残留的钛含量增加。考虑到酒石酸浓度过低会引起锆、钆的水解, 酒石酸浓度过高, 不利于ICP-AES法的测定, 易造成雾化器的堵塞及在矩管的内管喷嘴上积聚炭粒使测定的精度变差, 所以采用了2%酒石酸介质。由于溶液的酸度及介质的浓度对离子交换和 ICP信号强度都会产生影响, 因此在实验过程中必须保持样品溶液制备与标准系列制备操作的一致性。

11、测定黑色石材全组分元素

精确称取黑色石材样品 0.1g(准确至 0.0001g), 偏硼酸锂 0.4g 置石墨坩埚中(样品夹裹在偏硼酸锂中), 再将石墨坩埚放入高温炉中, 直至生成一种清亮熔珠后取出, 待熔体冷却至室温后, 将熔珠倒入盛有 50mL 5%硝酸的烧杯中, 在电热板上加热至熔珠完全溶解后, 取下冷却, 转移至 100mL 容量瓶中, 用%消酸定容, 溶液的酸度尽可能与各标准溶液的酸度一致, 以消除酸度对分析结果的影响, 同时配制空白溶液一份, 待测。

注意事项: 由于在实验过程中引入了大量碱金属 Li, 考察了碱金属 Li 对待测元素的光谱干扰, 结果表明, 碱金属 Li 作为基体在常规观测区域对待测元素 Ca、Fe、Al 有明显的增感效应, 粘土矿物中主量元素 Si、Al、Ca、Mg 对待测元素的光谱干扰, 试验结果表明, 主量元素 Si、Al、Ca、Mg 对待测元素在绘制校准曲线时进行基体匹配。粘土矿物中微量元素 Fe、Ti、K、Na 元素间基本无干扰。

12、测定矿石及原料中痕量钒钛

称取 0.5000g 待测试样, 加入水和 10mL 浓 HCl, 5mL HF, 低温加热溶解、然后加入 10ml 浓硝酸, 再加热后, 加高氯酸 5ml, 加热冒烟成湿盐状。再加入水和浓 HCl 各 5mL 并加热溶解盐类, 最后定容于 100ml 容量瓶中待测。

注意事项: 矿物中大量基体元素如 Al、Ca、Mg 等元素对钒 310.230nm 和钛的 334.940nm 谱线不产生潜线重叠, 干扰或旁峰干扰。但能引起基线强度的变化可采用基体匹配的办法消除干扰。

13、测定磷矿石中主量、痕量成分

称取 0.1000g 于 105℃烘 2h 的矿样于铂金坩埚中, 加入氢氟酸 10 mL 和高氯 1 mL, 在低温电热板上加热分解至白烟冒尽, 再加入高氯酸 2ml, 继续加热冒烟至近干, 取下稍冷, 加入盐酸(1+1)5ml 和适量的水, 加热溶解可溶性盐类, 冷却至室温后移入 100ml 量瓶定容, 转至聚乙烯瓶中, 供 ICP-AFS 测定。

注意事项: 磷矿石样品前处理方法可分为碱熔融与酸分解法两类, 碱熔法因加入碱类试剂对 ICP-AES 测定碱金属有一定影响, 酸溶法通常采用盐酸和硝酸的混合酸, 部分磷矿石不能被混合酸分解完全。实验表明, 用混酸溶解样品, 测定铝、钛、铁、镁的分析结果偏低, 而对于酸溶法。以氢氟酸-高氯酸即可完全溶解样品, 满足分析要求。磷矿石中主、微量元素含量相差很大, 待测元素间存在着验证。实验表明主体元素干扰很小。可采用基体匹配法消除基体影响。利用离峰校正扣除主体元素的连续背景干扰。

14、测定铅精矿中的杂质元素

称取 0.1-0.2g 样品于 250mL 烧杯中，加少量水润湿，加 15mL 硝酸，加热 5min 左右，然后加 2 - 50mg 氯酸钾，待样品完全溶解，再加硫酸(1+1)4mL,继续加热至近干，取下冷却，用少量水加热溶解盐类，放置 20min。加硝酸 (1+1)10ml，加热煮沸，冷却，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，待测。以同样操作制备空白溶液，将系列标准混合溶液，空白溶液，试液一起进行 ICP 测定。

注意事项：根据铅精矿的特点，采用以下 3 种方式进行溶样，硝酸—硫酸，硝酸—高氯酸—硫酸，盐酸—硫酸。通过试验发现，硝酸—硫酸，盐酸—硫酸溶样后，试液中仍有黑色未溶物，只有硝酸—高氯酸—硫酸溶样的效果最好。铅精矿中主要含量为铅，在溶样过程中，加入硫酸后，产生硫酸铅沉淀，使试液中铅的含量大大降低，通过的干扰进行了试验，结果表明，余量铅对待测元素影响不大。氯酸钾的加入对实验没有影响。

15、测定铜精矿中有害元素

①微波消解样品

称取在 105°C 烘干 1h 的试样 0.5000g 置于聚四氟乙烯罐中，加入硝酸 2ml,盐酸 3ml，待剧烈反应停止后，加盖、套，置转盘中，放入炉腔内，连好温度(压力)传感器。用 100% 功率加热 3min, 50% 功率加热 10min，冷却，试液定容至 50ml，静置后测定。

注意事项：铜精矿样品的溶解主要有电热板法和微波溶样法，对于多元素一次溶样同时分析时采用微波溶样的方法，有利于避免一些挥发性元素的损失，准确度、精密度好于电热板方法，速度快、用酸量少，基体干扰小，有利于多元素同时测定。

②电热板消解法

称取 0.5000g 试样于 200mL 烧杯中，吹少量水后加 5mL 硝酸，加热至沸并保持 5min。取下稍冷，如液面有单质硫，需添加 2mL 溴素，反应完全后继续加 10mLHCl，加热溶解至近干。取下冷却至室温，吹约 20mL 水，补加 10mL 王水，加热至沸，取下冷却至室温，移至 100mL 容量瓶中，定容后摇匀待测。

③消解罐消解法

将样品在玛瑙研钵中研磨全部通过 150 目网筛，并在烘箱中 105 °C 下烘干 1h，称取 0.2g(准确到 0.0005g)样品于消化罐中，滴加 2—3 滴高纯水使样品湿润，移液管加入 3mL 浓硝酸,1ml 盐酸,1ml 高氯酸,10-12 滴 HF，消化罐拧紧密封，将消化罐放入烘箱中，开始加热，在 100°C 恒温 1h，升温到 120°C 再恒温 1h，关闭烘箱电源，稍开烘箱门使烘箱内温度缓慢降低，约 2—3h 后消化罐温度降到室温。打开不锈钢外套，取出 PTFE 消化罐。在聚乙烯烧杯中加入 25ml 硼酸溶液 (4%)，2ml 浓盐酸，将样品消化溶液倒入烧杯中。稀盐酸(1+9)冲洗 PTFE 消化罐内壁，冲洗液转入烧杯中。将烧杯放在预先升温到 40-60°C 的水浴中加热，并不时摇动烧杯使形成的氟化物溶解。取出烧杯，冷却后定量转入 100mL 容量瓶中，加入 25ml(1+9) HCl，以水定容，摇匀。为了避免溶液在玻璃容量瓶中贮存时间过长而侵蚀硅和钠，应将溶液立即转入洁净干燥的聚乙烯瓶中。

注意事项：铜精矿消化处理溶液中含有高浓度的 Cu、Fe、等多种微量元素离子，可以选用的酸有盐酸和硝酸，但是 HCl 可以使 Pb、Hg、Ag 等形成卤素络合物而减小其形成难溶性硫酸盐或氯化物沉淀的可能性，因此在以后的研究中，选择盐酸做为测定溶液介质酸。并对酸度条件做进一步研究。随着酸度的增大，各被测元素光谱强度均有规律降低，而采用蠕动泵进样可以使这种趋势缓和。

在保证样品能够充分消解的前题下，不同称样量将会影响溶液中盐的总量。实验对比了 0.1g、0.2g、0.4g 称样量时几种代表元素的光谱强度并连续雾化同一样品溶液 20min 时的变化情况。结果表明增大称样量时，元素光谱强度降低，而在 0.4g 称样量以内，连续雾化

处理溶液 20min, 光谱强度没有明显变化。考虑到铜精矿样品的组成情况和被测元素的含量范围, 称样量 0.2g 已能够满足 13 种被测元素的测定要求, 为了方便操作, 减少试剂用量, 在以后的实验中称取 0.2g 样品用于消化处理、测定。

为了彻底消除基体的光谱干扰, 要采用了人工基体匹配方法。

16、测定砂岩的化学成分

将试样研磨至通过孔径为 0.08mm 筛, 贮存于带磨口的广口瓶中。称取约 0.5g 在恒温干燥箱中于 100—108℃ 烘干 1h 的试样于铂金皿中, 用水润湿, 加 1.0mL 硫酸和 5-8mL 氢氟酸于低温电炉上蒸发至冒三氧化硫白烟。重复处理一次, 逐渐升高温度, 驱尽三氧化硫白烟。冷却, 加 10mL HCl(1+1)及适量水, 加热溶解。冷却后, 移入 250mL 容量瓶, 用水稀释至刻度。在 100mL 容量瓶中, 加入 4mL HCl(1+1), 用水定容, 摇匀, 作为空白试液。分别称取不同含量的砂岩标样, 同未知样品做相同的处理, 移入 250mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀, 作为标准溶液。

注意事项: 砂岩中钾、钠较易电离, 但钾、钠含量很低, 离子干扰不太严重。因表面张力、粘度、密度和盐分等造成雾化器提升效率的差异而引起的物理干扰, 我们利用基体匹配来消除。至于光谱干扰, 通过改变波长选择、对样品浓度做适当的稀释来克服。

17、测定天青石中主次量元素

精确称取天青石样品 0.1g(准确至 0.0001g), 偏硼酸锂 0.4g 置石墨坩埚中(样品夹裹在偏硼酸锂中), 再将石墨坩埚放入高温炉中, 直至生成一种清亮熔珠后取出, 待熔体冷却至室温后, 将熔珠倒入盛有 50mL 5% 硝酸的烧杯中, 在电热板上加热至熔珠完全溶解后, 取下冷却, 转移至 100mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸定容, 溶液的酸度尽可能与各标准溶液的酸度一致, 以消除酸度对分析结果的影响, 同时配制空白溶液一份, 待测。

注意事项: 由于在实验过程中引入了大量碱金属 Li, 考察了碱金属 Li 对待测元素的光谱干扰, 结果表明, 碱金属 Li 作为基体在常规观测区域对待测元素 Ca, Fe, Al 有明显的增感效应, 因此必须在绘制校准曲线时进行基体匹配。

18、测定钼精矿中杂质元素

准确称取试样 0.2000g 置于 250 mL 烧杯中, 用水润湿, 加浓硝酸 10 mL, 盖上表面皿, 低温加热溶解约 5 min 后, 加浓盐酸 10 mL, 继续加热溶解 10min, 取下表面皿继续低温加热至干。加入浓盐酸 10 mL, 加热溶解盐类, 冷却后过滤至 100 mL 容量瓶中, 用 1% 的盐酸洗涤残渣 5 次, 洗液并入容量瓶中。然后将残渣移入铂坩埚中灰化后, 在 500℃ 灼烧 30 min, 取出冷却, 加入(1+1)盐酸 2 mL 和氢氟酸 5 mL, 加热溶解并蒸发至干, 加入(1+1)盐酸 5mL, 加热溶解盐类, 冷却后将溶液并入原容量瓶中, 用(1+99)硝酸定容, 待测(溶液的最终酸度控制在 5% 以内, 以适宜 ICP-AES 法的测定)。

注意事项: 采用硝酸加盐酸分解试样, 盐酸溶解盐类, 残渣中仍有 5% 左右的铜和铅残留, 因而采用盐酸和氢氟酸挥发硅, 残渣经回收并入原溶液, 结果表明, 该法完全回收了残渣中的铜和铅, 测定结果准确。

元素间的干扰分共存元素间的干扰和待测元素间的干扰。由于共存元素的干扰与其在样品中的含量有关, 试验结果表明, 共存元素的干扰主要来源于钼谱线的干扰, 其它共存干扰元素含量均相当低, 对待测元素的干扰非常小, 我们通过标准溶液的匹配克服。在考察待

测元素间的干扰时，分别测定了各元素标准溶液(10 μg/mL)及混合标准工作溶液的谱线强度变化，试验结果经 t 检验，说明各待测元素间基本无干扰。

19、测定萤石中的主次成分

将样品置于称量瓶中，在 105℃下恒温烘干 2h，移置干燥器中冷至室温，称取 0.1g(准确至 0.0002g)分析试样于烧杯中，加入 10%醋酸10mL，置于 95℃恒温水浴中加热。驱尽二氧化碳，冷却至室温。用定量滤纸过滤、用水洗净。滤液定容于 100mL容量瓶中，摇匀后测定钙，并计算碳酸钙含量。沉淀物连同定量滤纸放入铂坩埚中，加热使滤纸灰化，然后加 2g混合熔剂 ($\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7=2+1$)，搅拌均匀后。再覆盖 1g,盖上坩埚盖，置于马弗炉中加热到 950-1000℃ ,熔融 20min，使熔物成为澄清、透明的液体。稍冷，将坩埚连同盖分别放入预先加有 70mL微沸盐酸(1+2)的 400mL聚四氟乙烯烧杯中，加热，使熔块完全溶解，溶液澄清透明，以水洗净坩埚及盖，将溶液移入 250mL容量瓶中，以水定容，以备测铁、硅、钙，并计算三氧化二铁、二氧化硅及氟化钙含量。

注意事项：在配制标准溶液时配成两种，一种是按照基体浓度的大小混合配在一起，另一种则是分别配制待测元素单一的标准浓度，分别同时测定，所测结果表明，单一元素的标准溶液不同程度的低于与基体相匹配的混合标准溶液所测的数据。为此，试样标准溶液的配制必须与基体相匹配。

20、测定氟石中多种金属杂质元素

准确称取 1.0000g 氟石样品置 250mL 烧杯中，加入 1g 硼酸，稍加混匀，加入 25mL 盐酸(1+1)，微热溶解样品，小心加热蒸至近干，待冷却后，加入 2mL 盐酸(1+1)和少量水溶解烧杯内盐状物，将溶液转至 100mL 容量瓶中，以硝酸(1+19)定容至刻度，供 ICP-AES 测定。若不溶沉淀物较多，则先过滤除去沉淀物后再定容。盐酸(1+1)和硝酸(1+19)的浓度，均为一体积的分析纯试剂加入对应体积的水配制而成。分析过程按通常的等离子检测方法，在给出的仪器工作条件下完成。

注意事项：样品含有大量易电离的钙，号除铜、铅外其余元素均不同程度地受基体钙的光谱抑止效应影响。因此，选择基体匹配的方式以消除基体的影响，实现对各元素的同时测定。考察硼酸对待测元素信号强度的影响。结果表明，硼酸的加入对待测元素的光谱背景无明显影响，只要扣除硼酸空白即可

21、测定铝土矿中杂质元素

精确称取铝土矿样品 0.1g(准确至 0.000 1 g)，偏硼酸锂 0.4 g 置石墨坩埚中(样品夹裹在偏硼酸锂中)，再将石墨坩埚放入高温炉中，直至生成一种清亮熔珠后取出；待熔体冷却至室温后，将熔珠倒入盛有 50 mL 5%硝酸的烧杯中，在电热板上加热至 熔珠完全溶解后，取下冷却；转移至 100 mL 容量瓶中，用 5%硝酸定容，摇匀，溶液的酸度尽可能与各标准溶液的酸度一致，以消除酸度对分析结果的影响。同时配制空白溶液 1 份，待测。

注意事项：铝土矿具有较强的化学稳定性，是比较难处理的样品。通常铝土矿样品多采用无水碳酸钠和硼砂混匀，须用小火烘焙除去水分再在高温下熔融，然后用稀盐酸小心加热溶解。操作步骤繁琐，费力费时，引入试剂较多。由于碱金属的硼酸盐具有很好的溶解能力，故本研究选用偏硼酸锂熔样，熔融体流动性大，易成球易脱落，且采用高频电感熔样，温度高，速度快，15 min 即可制得样品熔珠。

干扰情况:

① 酸度的影响: 由于液体的物理性质, 尤其是密度、粘度及表面张力的影响, 考察了硝酸、盐酸及硫酸对谱线强度的影响。结果表明, 硝酸的浓度从 1% ~10%变化时, 对 7 种元素的谱线强度基本没有影响; 盐酸的浓度在 1% ~10%变化时, 对 7 种元素的谱线强度有轻微影响; 而硫酸的浓度在 1% ~10%变化时, 对 7 种元素的谱线强度有较大影响。由于在操作过程中使用了盐酸, 因而采用盐酸进行酸度匹配以消除盐酸的干扰。

② 偏硼酸锂的干扰: 由于在试验过程中引入了大量碱金属锂, 考察了碱金属锂对待测元素的光谱干扰。结果表明, 碱金属锂作为基体在常规观测区域对待测元素钙、铁有明显的增感效应。因此, 必须在绘制校准曲线时进行基体匹配。

③ 基体效应。样品中的主要元素是铝, 因此考虑基体影响主要应检验铝对待测元素的影响。铝的基体效应还是很严重的, 为此要在体匹配或用内标元素法消除, 内标要选钇 371.029 nm 作为内标线。

22、铜精矿中金的测定

① 准确称取 10.00-20.00g 试样, 置于 50mL 瓷坩埚或瓷舟中, 放入高温护中清烧, 稍开炉门, 从室温升至 550°C 保温 1h, 取出冷却。将焙烧后的试样移入 300mL 烧杯中, 加入 40ml 水和 50ml 硫酸, 盖上表面皿, 置于电热板上加热至冒白烟取下, 稍冷后, 加入 200ml 水, 4mL 氯化钠溶液(1%)和 4ml 硫酸肼溶液, 用水洗涤杯壁和表皿, 加热 3min, 取下。洗涤杯壁, 冷至室温后用中速定量滤纸过滤, 将沉淀物全部转移在滤纸上, 并用水洗涤 3-4 次, 将滤渣连同滤纸一并放入瓷坩埚中, 置于予热至 550°C 的高温护中灼烧约 30mins, 注意要稍开炉门。

将灰化后的护渣全部转入带塞的 250mL 的三角瓶中, 加入王水(1+1)30mL, 加热微沸约 1h 后, 冷却至室温, 用水稀释至 100mL 体积, 加入 0.4g 聚氨酯泡沫塑料, 在振荡器上振荡半小时后, 取出泡塑, 用水冲洗干净, 挤干, 用四分之一张滤纸(直径 11cm)包裹, 放入瓷坩埚中, 电炉灰化后, 再放入 550°C 高温护中继续灰化半小时。取出冷却, 转入 100mL 钢铁量瓶中, 加入 20mL 王水 (1+1), 在电热板上微热溶解, 最后定容, 摇匀, 上机测定。

注意事项: 铜精矿试样中一般含铜百分之十几到百分之三十几, 含硫有的高达百分之三十以上, 所以试样不经处理, 直接溶样测金行不通。试样中含金量一般都较低 (g/t 级), 且不均匀。因此, 试样量一次称量不能太少, 至少称样量要大于 10g。

上面介绍的富集方法为泡塑富集, 也可采用活性炭富集。

② 称取 10g(精确至 0.0002 g)试样于瓷舟中, 于 700°C 马弗炉中灼烧 1-2h 后, 放入 250 mL 烧杯中, 加 1+1 王水 40mL, 加热溶解约 1h, 加水稀释, 过滤至 250 mL 锥形瓶中。用 5% 王水洗涤沉淀数次, 弃去沉淀。滤液中加入 0.5-1 g 活性炭, 锥形瓶置于振荡器上, 振荡约 20 min 后, 过滤。弃去滤液, 活性炭用 5% 王水洗涤数次, 取下, 放入瓷坩埚中, 从低温开始于 650°C 马弗炉中灰化, 用约 1 mL 王水提取后定容至 10 mL, 供 ICP 测定用。

注意事项: 含铜矿物中常见的是硫化铜精矿, 其中硫含量较高, 对于含硫、砷、锑、碳和有机质的样品, 必须在酸分解前经过灼烧, 试验灼烧温度不宜过高。但硫、砷应灼烧完全, 否则不仅试样分解时多消耗王水, 而且在溶解时硫结成球块, 影响测定结果。

金的富集方法很多, 有火试金富集法、活性炭吸附法、共沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法等。由于活性炭具有疏松多孔, 比表面积较大等特性, 其作为一种良好的固体吸附剂, 已用于各种样品中痕量元素的分离富集。通常, 活性炭质量的好坏, 对金的吸附有很大的影响。为此, 对市售活性炭的质量进行了吸附效率的测定。移取一定量的金标准溶液, 调节至实验溶液的酸度, 加入 0.75 g 活性炭, 按实验方法振荡过滤, 分别测定滤液和经过活性炭吸

附后的金含量。滤液中未检测出金，而活性炭的吸附效率在 98%以上。因此，市售活性炭完全可以满足实验要求。

23、测定银精矿中银铜铅锌砷

准确称取 0.1000g 样品于聚四氟乙烯坩埚，加入少许蒸馏水润湿样品，加入盐酸 15ml，于低温电热板上加热 30 min，再加入硝酸 5 mL，继续加热至样品分解完全，并蒸至近干，加入 1+3 王水 10 ml 溶解可溶性盐类，移至 25 ml 比色管中，用水稀释至刻度，摇匀，澄清，上机测定。

注意事项：在银精矿中 Ag, As, Cu, Pb, Zn 的含量通常都较高，调节仪器参数到最佳可以消除干扰。

24、测定锌精矿中 12 个杂质元素

称取 0.2g 锌精矿样品加适量水润湿，加 10ml 盐酸，室温放置约 30min，加入 20ml 硝酸。缓慢加热至澄清，蒸至近干，加 5ml 硝酸赶盐酸二次，冷却，以硝酸(1+9)溶解，过滤除去沉淀物并定容至 100ml 待测。

注意事项：模拟样扫描试验结果表明，各待测元素的谱线轮廓清晰，不存在明显的光谱干扰。基体对各元素强度的影响不明显，可以采用基体匹配的方法对各元素进行直接测定。

25、测定钨精矿中钒铌钽钛

①精确称取经预先干燥的试样 0.5000g 于 300ml 的塑料烧杯中，以少许水湿润，加入 50ml 盐酸，置于沸水浴上加热溶解约 50min 取下。稍冷，加入 30ml 硝酸。继续加热，使体积近至 100ml 左右。取下稍冷。加入 10ml 盐酸，并滴加氢氟酸 1-2ml 加热。冷却，用蒸馏水冲洗。并全部转移至 100ml 容量瓶中定溶。摇匀。以同样操作制备空白。

注意事项：由于钨的基体影响，要匹配基体，另外由于钨线较多，要选择干扰少的谱线。

②测定钨精矿中的多种元素

精确称取预先干燥的试样 0.5000 克，于 300 毫升高型烧杯中，以少许水湿润，加入 50 毫升 HCl，置于沸水浴上加热溶解约 50 分钟取下，不冷却。加入 20 毫升 HNO₃，放在电热板上加热，使体积蒸至近 10 毫升取下。冷却。加入 20 毫升 HCl，用少量水吹洗表皿和杯壁。煮沸，使可溶性盐类溶解。冷却后，把溶液过滤到 100 毫升容量瓶中，以水洗杯壁和漏斗，并以蒸馏水稀释至刻度，摇匀。以同样操作制取空白。

注意事项：基体元素的影响，由于本试验采用了沉淀分离基体钨，所以对上述元素的测定基本无影响。