

微波等离子体发射光谱法(MP-AES)测定矿石中的贵金属元素

Craig Taylor

(安捷伦科技, 墨尔本 澳大利亚)

摘要 采用微波等离子体发射光谱法(MP-AES),对矿石中贵金属元素含量进行了分析,采用经典的火试金法,针对金、铂、钯等贵金属元素进行了方法学验证及准确度验证。分析结果表明采用微波等离子体原子发射光谱仪,针对矿石中贵金属元素的分析,方法快速准确,灵敏度高、可操作性强,较之传统的火焰原子吸收光谱法(AAS)具有诸多优势。对 CRM 标准样品的测试结果的一致性,证明了 4100 MP-AES 优异的准确性。

关键词 MP-AES;火试金法;贵金属元素;矿石

中图分类号:O657.31;TH744.11 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2013)S0-0001-04

0 引言

金及贵金属的精准测量,对于进行贵金属生产的公司以及为其提供支持的合约实验室而言是非常关键的任务。这可能涉及到勘探与开采活动中成百上千个样品的处理,以及贵金属生产和回收中终端产品的质量控制。贵金属同时也是铜或镍生产过程中的副产品。

当今分析人员能够利用的元素分析技术多种多样,包括火焰和石墨炉原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等。对方法的选择取决于诸多因素,例如可以使用的技术、操作人员的技能、样品类型、分析成本、样品通量以及分析结果的要求。

安捷伦 4100 微波等离子体原子发射光谱仪(MP-AES,如图 1)是一种低成本,高度自动化的新技术产品。适用于勘探与采矿中典型贵金属样品的痕量分析。MP-AES 使用氮气产生微波等离子体,无需乙炔等可燃性气体。大大降低了运行成本并增强了实验室安全性。氮气可由气瓶或安捷伦 4107 氮气发生器提供。这缓解了采购乙炔等气体带来的困难和高昂成本,特别适合偏远地区使用。



图1 安捷伦 4100 MP-AES 仪

1 实验部分

1.1 仪器

4100 MP-AES 微波等离子体原子发射光谱仪(安捷伦科技公司):采用独有的微波激发装置,围绕传统炬管产生集中的轴向磁场,利用氮气激发形成等离子体光源,并将微波能量耦合到激发腔中,产生环形等离子体和低温中心通道,配合使用经典的样品引入系统,形成稳定的液态样品进样,进行快速顺序多元素分析。由于等离子体仅需氮气即可运行,极大地降低了分析成本。

1.2 样品和样品制备

采用火试金法制备系列样品,通常由火焰原子

吸收光谱法进行分析。30 g 的岩石样品采用熔融方式加热至 1 000 ℃。形成熔融的银色球体,然后置于 4 mL 王水(25%)中溶解。分析前对 4100 MP-AES 操作参数进行优化,如表 1 所示。

表 1 安捷伦 4100 MP-AES 工作参数

仪器参数	参数值
分析元素(波长)/nm	Au(267.595),Pt(265.945),Pd(363.470)
雾化器压力/kPa	140~240
读数时间/s	3
重复次数	3
样品提升时间/s	10
稳定时间/s	5
背景校正	自动

1.3 主要试剂

硝酸(HNO₃)、盐酸(HCl)均为优级纯,实验用水为二次去离子水。

单元素标准储备溶液(1 000 mg/L): 硝酸(10%)介质,系列标准溶液采用标准储备溶液逐级稀释而成。

2 结果与讨论

2.1 方法检测限

测定金、铂和钯的方法检测限,采用不同工作日的两组方法空白进行统计,分别采集空白样品 10 次。方法检测限以 20 个浓度结果的 3 倍标准偏差进行计算。表 2 中为此方法的方法检测限,完全满足此类样品的分析需求。

表 2 火试金法制备的样品中 Au,Pt 和 Pd 的方法检测限 / (μg · L⁻¹)

分析物波长/nm	方法检测限	标准偏差(SD)
Au 267.595	4	1.33
Pt 265.945	13	4.33
Pd 363.470	0.7	0.23

2.2 线性范围

一个方法的线性范围是指,无需重新校正曲线或稀释样品,而直接准确测定的浓度范围。本方法针对 4100 MP-AES 分析 Au,Pt 和 Pd 的线性范围进行了探讨研究。分别采用了 2,7,70,90,100,110 和 120 mg/L 等不同浓度制备系列标准曲线,并上机测定。获得的校正曲线见图 2,3 和 4。

这些曲线表明全部三种分析物在高达 120 mg/L 浓度下依然线性良好,完全满足并超出了实际应用的需求。

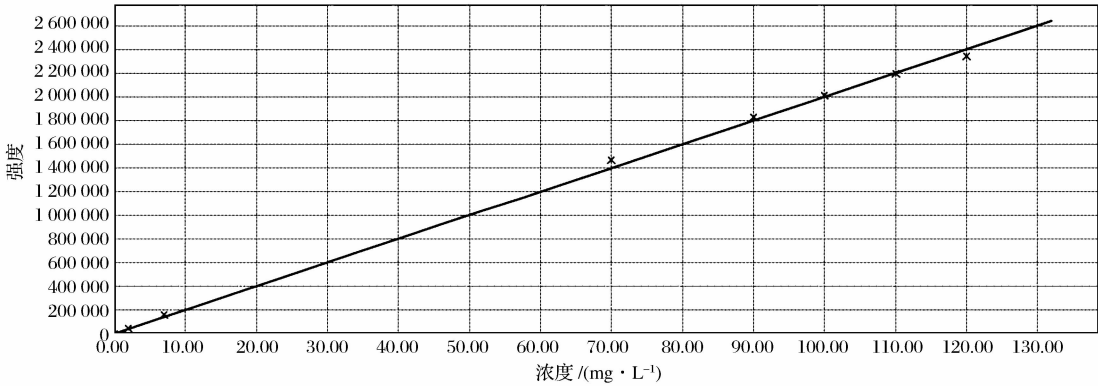


图 2 波长 267.595 nm 下的 Au 校正曲线

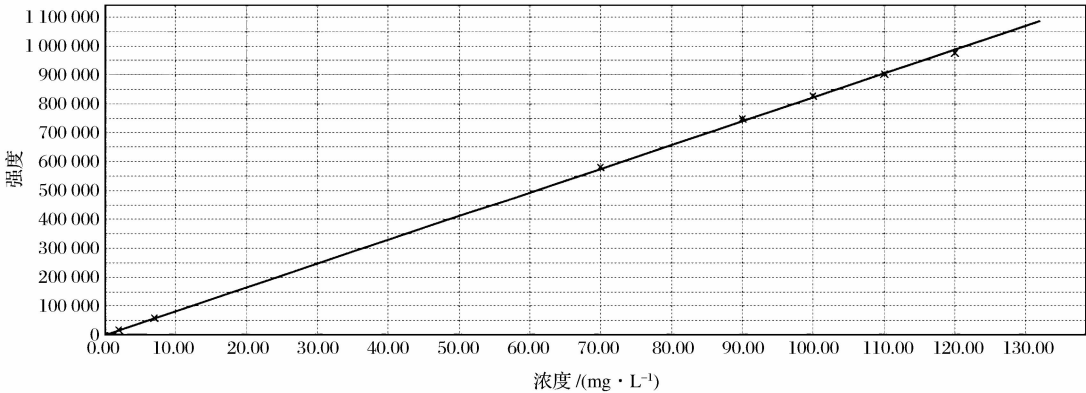


图 3 波长 265.945 nm 下的 Pt 校正曲线

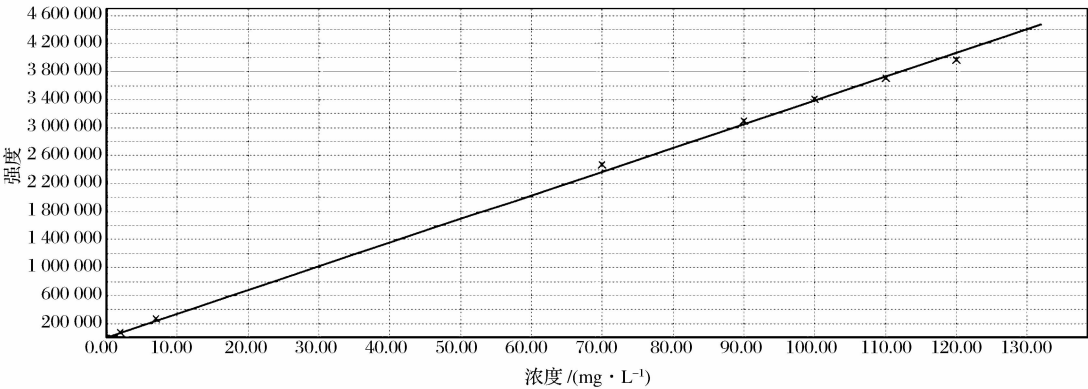


图 4 波长 363.469 nm 下的 Pd 校正曲线

2.3 样品体积

贵金属的分析对样品体积非常敏感。通常此方法典型的样品总体积大约在 4 mL。采用安捷伦 4100 MP-AES 并配合 SPS3 自动进样系统,每一样品的分析时间为 55 s,分析过程中消耗的样品体积为 1.8 mL。

2.4 准确性

为了验证 4100 MP-AES 分析不同浓度贵金属的准确性,本实验针对标准参考物质(CRM)进行了比对分析。

这些定制的 CRM 标准样品由固体矿石样品经专业制备而得,并通过了一系列测试程序的认证。它们并非通过商业渠道获得。表 3 列出的结果显示 4100 MP-AES 测试结果与认证值之间卓越的一致性(准确性)。

表 3 使用 4100 MP-AES 获得的 Au,Pt 和 Pd 的结果与认证参考值的比较

金	CRM 认证值/(mg·L ⁻¹)	MP-AES 结果/(mg·L ⁻¹)
CRM 1	19.8	19.3
CRM 2	7.9	7.4
CRM 3	23.1	22.7
CRM 4	5.6	5.7
CRM 5	57.8	55.3
CRM 6	3.1	3.3
CRM 7	35.9	35.4
CRM 8	8.4	8.9
铂	CRM 认证值/(mg·L ⁻¹)	MP-AES 结果/(mg·L ⁻¹)
CRM 6	0.74	0.75
CRM 7	35.6	35.9
CRM 8	9.0	9.5
钯	CRM 认证值/(mg·L ⁻¹)	MP-AES 结果/(mg·L ⁻¹)
CRM 6	3.21	3.4
CRM 7	44.4	44.0
CRM 8	35.0	36.5

2.5 未知样品加标回收率

使用 4100 MP-AES 分析一批未知样品中的金含量,并将结果与传统火焰原子吸收光谱法分析获得的数据相比较。比较结果见表 4。40 mg/mL 金样品的典型光谱参见图 5。图中显示了平坦的基线和窄发射峰,具有优异的信噪比,无光谱干扰。

表 4 4100 MP-AES 与火焰 AAS 未知样品金含量结果的比较

样品	MP-AES 结果/ (mg·L ⁻¹)	火焰 AAS 结果/ (mg·L ⁻¹)	与 AA S 结果的 匹配度/%
1	0.09	0.09	100
2	0.85	0.84	101
3	5.3	5.1	104
4	13.7	14.4	95
5	20.8	21.8	95
6	4.3	4.1	105
7	1.0	1.0	100

3 结论

通过对安捷伦 4100 MP-AES 全面的性能评估测试,在贵金属分析上,4100 MP-AES 较之传统的火焰原子吸收光谱法(AAS)具有诸多优势。4100 MP-AES 具有优异的灵敏度,更宽的线性动态范围及更快的分析速度。4100 MP-AES 的检测速度比传统 AAS 系统快两倍以上。同时,对 CRM 标准样品的测试结果的一致性,证明了 4100 MP-AES 优异的准确性。此外,由于减少了气体成本,在当今所有的原子光谱技术中 4100 MP-AES 具有最低的运行成本。与火焰 AAS 不同,由于使用不可燃的氮气,4100 MP-AES 可实现更安全、多元素的无人值守过夜运行。4100 MP-AES 还适合安装在偏远地区。这使得实验人员可在样品采集现场附近进行快速测量,而无需将其运输到中心实验室进行分析,这

也是当前倡导的作法。并且,相对于使用火焰 AAS 户提供更加安全的工作及分析环境。而言,MP-AES 无需使用乙炔等可燃气体,可为用

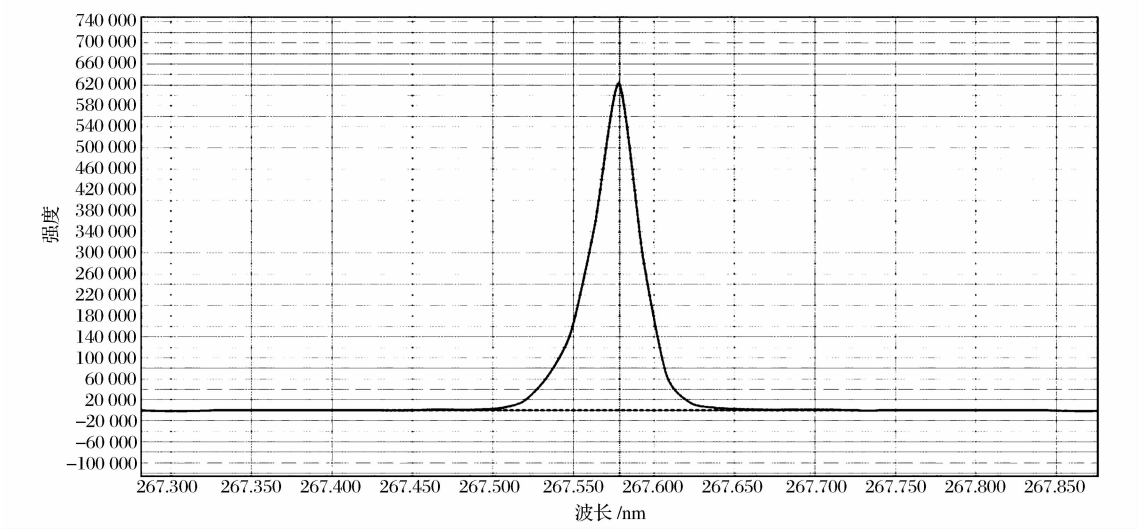


图 5 267.595 nm 波长下贵金属样品中 Au 的典型光谱