

混酸密闭分解电感耦合等离子质谱法快速测定磷矿中的碘

孙霞^{1,2}, 郑松^{1,2}, 岳晓岚^{1,2}, 贾双琳^{1,2}, 杨刚^{1,2}, 赵平^{1,2,3*}

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018; 2. 国土资源部贵阳矿产资源监督
检测中心, 贵州 贵阳 550018; 3. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

[摘要]磷矿中碘元素的快速测试方法:以磷酸和高氯酸混合酸密闭加热分解磷矿,用盐酸羟胺使碘还原成低价态,加氨水调节溶液至碱性。取上清液 5 mL,用稀氨水 1:1 稀释后,用电感耦合等离子质谱仪测试磷矿中碘的含量。结果表明,加氨水浓度 30% 时,测试的结果最理想,取上清液用 2% 氨水稀释,可以解决不同磷矿的仪器测试带来的仪器堵塞和熄火的问题。两种磷矿国家一级标准物质 GBW07210 和 GBW07211 电感耦合等离子质谱仪测试结果均与推荐值吻合。测定误差均在允许范围内,方法的检出限为 0.25 $\mu\text{g/g}$,加标回收率为 99.6%~103.5%。精密密度为 2.32%~3.21%,结果良好。实验结果表明该方法具有良好的稳定性和可靠性。

[关键词]ICP-MS;磷矿;碘;稀氨水

[中图分类号]O657.62;O652.4 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2017)01-0055-05

1 引言

中国的磷矿储量十分巨大,云南、贵州、四川和湖南等地的磷矿普遍伴生碘元素。贵州开阳、瓮安、福泉一带磷矿石中均有伴生碘,其中福泉英坪矿磷矿石中碘含量为 76 mg/kg ~ 112 mg/kg,仅黔中瓮福地区每年处理的磷矿石中的伴生碘量就超过 260 t(孙克萍等,2009;孙克萍等,2008)。且磷矿中碘元素的回收技术现在已十分成熟,相应的方法已形成专利(史连军等,2005;孙克萍等,2007;先桁等,2011)。碘在地壳中含量较低,自然界中游离态的碘是不存在的,独立矿物也极少见,一般以碘化物和碘酸物的形式存在于自然界。碘性质活泼,易被氧化还原,易升华,易凝华。碘具有重要的生物学效应,对人体和植物有机体的物质交换过程有极为重要的作用,人体碘缺乏会导致碘缺乏病(Stewart A G et al,2003),人体若摄入碘过剩亦会造成碘过多病(Koutras D A et al,1996)。碘在地质、环境、食品、水、医学等领域中也应用广泛。正因为如此,建立磷矿中的碘元

素的准确和高效的测试方法十分重要。

目前,已公开发表的碘的测试方法有很多。但是磷矿中碘元素的测试方法较少,国家标准方法(GB/T1878-1995)采用的是离子选择性电极法和碘蓝分光光度法,方法的操作较为繁琐,操作过程极易产生误差。李人宇等(李人宇等,2009)采用有机试剂分光光度法测试磷矿中的碘,但是此方法的检出限较高,线性范围较窄。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、测试速度快、谱线简单、干扰少、线性范围宽等优点,使其自 20 世纪 80 年代出现以来,以其强大的优势迅速发展成为地质、环境、食品、医药等各种领域不可或缺的分析手段,尤其是联用技术的发展,使其在碘元素的测试应用上也非常普遍(李冰等,2001;李冰等,2001;陈国娟,2014;张培新等,2005;李杰等,2006;马新荣等,2001;高孝礼等,2009;Barbosa J T P et al,2013;Kozai N et al,2013;Picoloto R S et al,2014;Hartwig C A et al,2014;Reid H J et al,2008;Zheng J et al,2012;Romarís-Hortas V et al,2014)。目前地质样品应用比较广泛的方法是采用碳酸钠和氧化锌混合试

[收稿日期]2017-01-04

[基金项目]贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目[合同编号:黔地矿科合(2015)23号]。

[作者简介]孙霞(1987-),硕士,工程师,主要从事分析测试技术研究。

[通讯联系人]赵平,博士研究生,工程技术应用研究员,从事资源综合利用与分析测试技术研究。

剂熔样(李冰等,2001;陈国娟,2014),热水提取后过阳离子交换树脂分离阳离子,分离液用 ICP-MS 测试。但此方法前处理过程耗时较长,过程步骤较多,样品易污染损失,并且所得溶液不能放置太久,过树脂后要及时测量。高孝礼等(高孝礼等,2009)采用磷酸高氯酸混合试液溶解磷矿中的碘,用氨水调至弱碱性,用电感耦合等离子体质谱法测试磷矿中的碘,得到了较好的效果。本文采用混酸密闭溶样法测试磷矿中的碘元素,在条件探索中着重探索了氨水用量对本实验结果的影响,并发现在用电感耦合等离子体质谱仪测试的过程中,经常出现仪器测试过程自动熄火的现象,针对此现象进行了分析和研究,最终找到解决问题的方法。

2 实验部分

2.1 试剂

体积比为 H_3PO_4 (分析纯): $HClO_4$ (优级纯):水(二次蒸馏水)=2:1:1的混酸,质量分数为2%盐酸羟胺(分析纯)溶液,体积分数为30%的氨水(分析纯),2%的氨水(分析纯),所有实验用水均为二次蒸馏水(电导率为 $0.31 \mu s/cm$)。

2.2 标准曲线

碘(KI)标准储备液:准确称取经 $105^\circ C$ 烘干2小时后的 KI(高纯试剂)0.1308 g 加水溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀备用。此标准储备液 $\rho(I) = 100 \mu g/mL$ 。

碘标准溶液:由碘标准储备液稀释为 $10 \mu g/mL$ 。

碘系列标准:用 $10 \mu g/mL$ 碘标准溶液分别配制 $0 ng/mL$ 、 $0.5 ng/mL$ 、 $1 ng/mL$ 、 $5 ng/mL$ 、 $10 ng/mL$ 、 $100 ng/mL$ 的碘系列标准工作溶液。

2.3 实验方法

称样品质量 $0.1000 g$ (准确至 $0.0001 g$)置于 $5 mL$ 聚四氟乙烯内管中,依次加入 $0.5 mL$ 2%盐酸羟胺和 $1 mL$ 混酸,盖上盖子拧紧钢套,于 $100^\circ C$ 密闭熔矿 20 分钟,取下转入 $50 mL$ 比色管中,加 $5 mL$ 30%的氨水,摇匀,静置澄清。取上清液 $5 mL$,用 2%氨水 1:1 稀释,以 $10 ng/mL$ Rh(5%氨水介质配置)为内标,用 ICP-MS 直接测

定,同时做空白。

2.4 仪器

电感耦合等离子体质谱仪 Thermo X Series II(美国 Thermo Elemental 公司)。通过对国家标准物质 GBW07210 和 GBW07211 的采样深度、雾化气流速和辅助气流速信号对比实验,得出这三个影响仪器灵敏度的主要参数的最优结果,其中最佳采样深度为 110 step(如图 1),最佳雾化器流速为 $0.7 L/min$ (如图 2),最佳辅助气流速为 $0.61 L/min$ (图 3)。

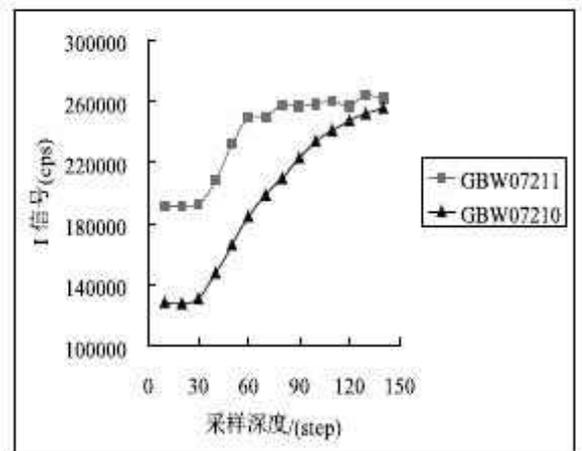


图 1 采样深度对碘信号的影响

Fig. 1 Effect of sampling depth on iodine signal

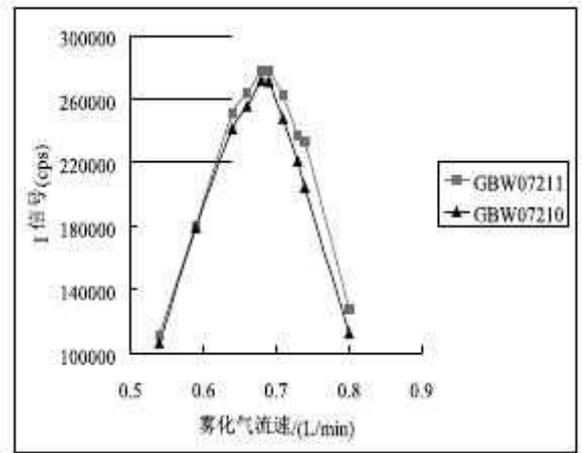


图 2 雾化气流速对碘信号的影响

Fig. 2 Effect of atomization gas flow rate on iodine signal

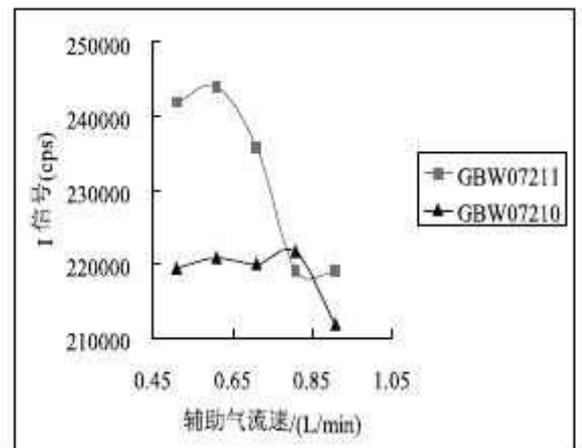


图 3 辅助气流速对碘信号的影响

Fig. 3 Effect of flow rate of auxiliary gas on iodine signal

优化仪器工作参数。(如表1)

表1 ICP-MS 仪器工作条件

Table 1 Instrumental operating condition of ICP-MS

项目	参数	项目	参数
采样锥孔径(Ni)	1.0 mm	截取锥孔径(Ni)	0.7 mm
采样深度	110 mm	辅助气流量	0.61 L/min
冷却气流量	13.0 L/min	雾化气流量	0.70 L/min
蠕动泵转速	30 r/min	数据采集模式	跳峰
样品提取速率	0.7 mL/min	扫描次数	100
分析模式	全量模式	驻留时间	10 ms
每个质量通道数	3		

分别做了水和2%氨水的仪器空白精密度实验,仪器测定12次,计算得出水和2%氨水的仪器精密度分别为1.99%和3.67%,满足仪器精密度的分析要求。

3 结果讨论

密闭溶矿可以保证各种磷矿溶矿更加完全,使测试的准确度更高。碘在溶液中的存在状态有两种 IO_3^- 和 I^- ,有研究用抗坏血酸将 IO_3^- 还原成 I^- 以增强碘测试的信号,但是,在碱性环境中抗坏血酸有可能将 I^- 还原为 I_2 而使样品有所损失(李冰等,2001)。实验中把盐酸羟胺作为还原剂,先初步计算,固定1 mL 2%盐酸羟胺的用量,溶样时间为1 h。而混酸的作用主要是为了分解样品,所以混酸的用量会影响样品分解的程度,实验表明,在混酸达到0.8 mL时样品即可分解完全,所以选用1 mL的混酸用量(如图4)。实验通过溶样时间长短和盐酸羟胺的用量对碘分解测试的影响,结果表明只要溶样时间超过10 min,溶样时间对实验结果的影响很小(如图5),因此选用溶样时间为20 min已足以使样品分解完全。在加入体积为0.5 mL不变的情况下,盐酸羟胺含量只要大于1.5%,改变其用量对实验结果的影响很小(如图6),因为盐酸羟胺是为了使碘保持在 I^- 的状态,因此选用2%盐酸羟胺已足够使碘各种含量还原在 I^- 状态。

碘在用ICP-MS测试时会有严重的记忆效应,在微碱条件下,碘能以 I^- 和 IO_3^- 的形式存在而不挥发,会使记忆效应明显降低。不少测试碘的方法用2%氨水清洗进样系统(李冰等,2001;张培新等,2005)。实验中将氨水直接加入溶液

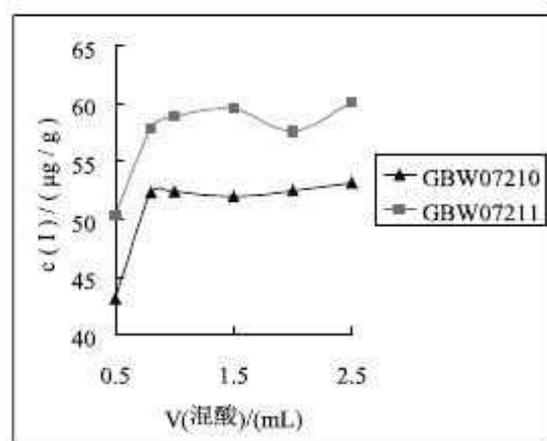


图4 混酸的实验

Fig. 4 Mixed acid experiments

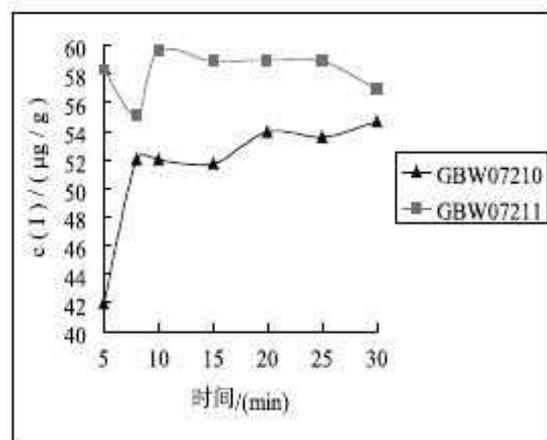


图5 溶样时间的实验

Fig. 5 The experiments of sample decomposition time

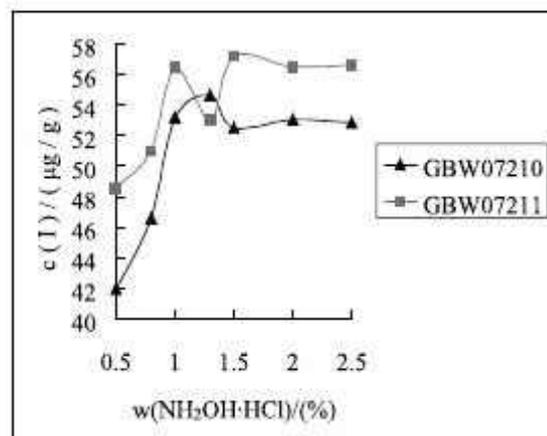


图6 盐酸羟胺用量的实验

Fig. 6 Experiments on the Amount of Hydroxylamine Hydrochloride

中,一方面中和混酸,另一方面又保证了溶液的微碱性,可使大量的 PO_4^{3-} 形成微溶性的 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀在一定程度上解决了碘在测试时的记忆效应(高孝礼等,2009)。实验做了氨水用量对碘测试的影响实验,实验发现当氨水用量在 30% 所测得碘数值最好(如图 7)。但是在实际的应用过程中发现,有不少磷矿样品在加入 30% 的氨水后,仪器在测完标准系列开始测试样品时直接熄火,原因可能是上清液中 Ca^{2+} 等阳离子离子过多,溶液中盐分过大,仪器受到影响而熄火,也有雾化器堵塞的现象。静置时间对这一现象并无影响,调整仪器参数也无改观。多加 1 mL 50% 氨水,改善效果不明显。于是采取 2% 氨水 1:1 稀释后测试,通过反复试验,从根本上解决了仪器熄火的问题。

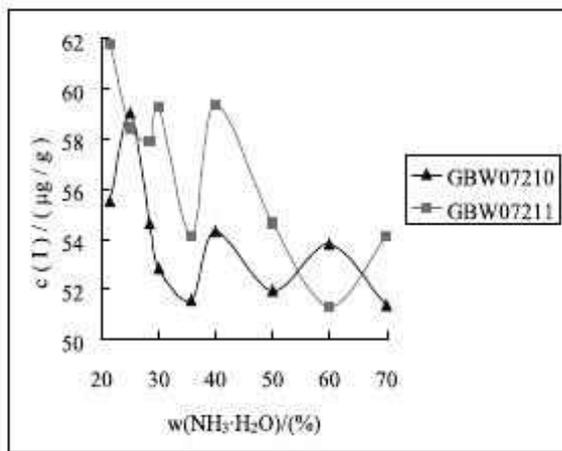


图 7 氨水用量的实验

Fig. 7 Experiments on ammonia solution

3.1 方法检出限和精密度

按照本方法平行测定 12 份空白,按照 10 倍标准偏差计算方法检出限,得出方法检出限为 0.25 μg/g。

用国家标准物质 GBW07210 和 GBW07211 分别按本方法做十二次得出方法的精密度,计算出的其相对标准偏差 RSD(%),GBW07210 为 2.32%,GBW07211 为 3.21%。(如表 2)

3.2 稳定性实验

用国家标准物质 GBW07210 和 GBW07211 按照本方法,得到上机测试前的溶液,然后分别放置 6 小时、12 小时、48 小时、一个星期、一个月测试其溶液的稳定性,以相对误差表示,结果显示相对误差在 -4.02%~3.67%,方法稳定性很好,满足分析测试要求。(如表 3)

3.3 加标回收

分别准确称取国家标准物质 GBW07210 和 GBW07211 各 0.100 0 g(准确到 0.000 1 g),然后分别准确加入碘标准 100 μg 和 200 μg,测试后计算得出加标回收率在 99.6%~103.5%之间,满足测试要求。(如表 4)

表 2 标准物质分析和方法精密度实验

Table 2 Analytical results of iodine in National Standard Materials and Method of precision experiments

标准物质编号	标准值/μg/g	12 次测定值/μg/g					平均值/μg/g	RSD%
		1	2	3	4	5		
GBW07210	52±5	53.3	51.3	52.4	55.0	51.2	52.8	2.32
		53.4	52.5	54.5	52.4	52.7		
		51.5	54.0					
GBW07211	59±4	57.5	59.2	56.8	54.7	56.6	57.4	3.21
		57.7	53.7	58.3	58.0	60.5		
		57.9	58.5					

表 3 稳定性实验

Table 3 Stability experiments

标准物质编号	标准值/μg/g	放置一定时间的测试值/μg/g					相对误差 E/%				
		6 小时	12 小时	48 小时	1 星期	1 月	6 小时	12 小时	48 小时	1 星期	1 月
GBW 07210	52±5	52.0	52.8	51.3	52.9	53.9	-0.06	1.56	-1.29	1.63	3.67
GBW 07211	59±4	60.5	59.3	56.6	57.2	58.9	2.59	0.46	-4.02	-3.07	-0.19

表4 加标回收实验

Table 4 Recovery experiments

标准物质编号	标准值/ $\mu\text{g/g}$	加标量/ μg	测定值/ $\mu\text{g/g}$	回收率%
GBW07210	52±5	100	151.63	99.6
		200	252.28	100.1
GBW07211	59±4	100	162.46	103.5
		200	265.40	103.2

3.4 实验室之间的对比实验

本实验室选了来自贵州省瓮安县老鸭山磷矿项目部分磷矿组合样品的本方法测试结果与山西

省地矿局实验室提供的测试结果之间做了对比,结果的准确度以平均值相对误差表示,结果显示相对误差在0.01%~8.86%(如表5),表明此方法准确可靠。

表5 实验室之间对比实验

Table 5 Comparison between laboratory experiments

编号	本实验室测定值/ $\mu\text{g/g}$	山西地矿实验室测定值 $\mu\text{g/g}$	平均值 $\mu\text{g/g}$	与平均值相对应相对误差 E/%
2016XDF4632	37.3	39.6	38.4	3.06
2016XDF4637	54.0	58.1	56.0	3.63
2016XDF4639	7.5	8.9	8.2	8.86
2016XDF4643	43.1	44.4	43.8	1.54
2016XDF4644	26.2	26.2	26.2	0.01
2016XDF4645	105.1	99.2	102.2	2.90
2016XDF4646	61.0	64.5	62.7	2.74
A13	113.0	104.8	108.9	3.75

4 结语

磷矿以混酸密闭溶矿,用ICP-MS测试时以氨水为介质1:1稀释,解决了仪器测试时易堵塞和熄火问题。且此方法易于操作,结果准确,具有更低的检出限和较高的灵敏度,且稳定性良好,为磷矿中碘的测试提供了快速准确的测试方法。

[参考文献]

陈国娟. 2014. 阳离子树脂静态交换—电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中的微量碘. 当代化工, 43(6): 1130-1131+1133.
 GB/T1878-1995, 磷矿石和磷精矿中碘含量的测定[S].
 高孝礼, 黄光明, 张培新, 等. 2009. 电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中的碘[J]. 岩矿测试, 28(5): 423-426.
 李人宇, 陶明涛, 韦芳, 等. 2009. 碘(V)-碘化物-吡啶橙络合体系褪色光度法测定磷矿中碘[J]. 化工矿物与加工, 6: 15-18.
 李冰, 史世云, 何红蓼, 等. 2001. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究 II—土壤及沉积物标准物

质分析[J]. 岩矿测试, 4(20): 241-247.

李冰, 何红蓼, 史世云, 等. 2001. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究 I—不同介质及不同阴离子形态对测定信号的影响[J]. 岩矿测试, 3(20): 161-167.

李杰, 钟立峰, 崔学军, 等. 2006. Carius 管溶样—标准加入电感耦合等离子体质谱法测定土壤中碘[J]. 岩矿测试, 25(1): 19-21.

马新荣, 李冰, 韩丽荣. 2001. 稀氨水密封溶解—电感耦合等离子质谱测定土壤沉积物及生物样品中的碘溴. 岩矿测试, 22(3): 174-178.

史连军, 陈肖虎, 高源, 等. 2005. 从含碘磷矿石生产过程中产生的稀磷酸内提取碘的方法: 中国, CN200510003058. 2(P): 12-14.

孙克萍, 余顺利, 王克功, 等. 2009. 瓮福磷块岩物相结构及碘的赋存状态研究[J]. 化工矿物与加工, (10): 17-19.

孙克萍, 陈肖虎, 杨善至, 等. 2008. 碳氮磷灰石物相结构及碘的赋存状态初探[J]. 有色金属(矿山部分), 60(1): 14-16.

孙克萍, 陈肖虎, 陈效军, 等. 2007. 黄磷废水的综合治理及碘回收工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 9: 6-8+16.

先彬, 王芹, 余顺利, 等. 2011. 从碘产品中除杂制备精碘的工艺探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 1: 34-36.

张培新, 黄光明, 董丽, 等. 2005. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锆碘[J]. 岩矿测试, 24(1): 36-38.

朱平华,曲富军. 2003. 普通硅质原料提纯用作高纯石英砂的分析研究[J]. 化工矿物与加工, (5):8-10.
 蒋述兴. 2001. 普通石英砂与高纯石英砂的生产技术研究[J]. 矿冶工程, 21(3):36-38.
 赵洪力. 2004. 用超声波进行的石英砂除铁试验研究[J]. 玻璃与搪瓷, 32(2):44-49.

王建森,弓爱君. 1996. 用普通硅石料制备高纯石英砂[J]. 非金属矿, 109(1):41-42, 52.
 岩石矿物分析编委会. 2011. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 第四版. 北京:地质出版社, 132-133, 147.
 刘闯,邱永泉,杜建中,等. 2006. 石英砾石碱溶蚀法研制高纯石英砂[J]. 资源调查与环境, 27(4):286-289.

Initial Study of High Purity Quartz Production By Purification from A Quartz Ore

ZHU Zhi-xiong¹, HUANG Pei², WANG Bin¹

(1. *Guizhou Center Laboratory of Geological & Mineral Resource, Guiyang 550018, Guizhou, China*;
 2. *Chengdu Integrated Testing Center of Rocks and ores, Sichuan Bureau of Geology and Mineral exploration and development, Chengdu 610081, Sichuan, China*)

[Abstract] According to the properties of a quartz sand at some place, the exploratory experiments prove that high purity quartz products with silica content is more than 99.99% can be obtained from the quartz sand when adopting purification process of crushing and classification—scrubbing with alkali liquor—acid leaching with stirring—acid treatment—screening after fine grinding—acid retreatment.

[Key words] Quartz sand; Purification; Classification; Acid leaching; High-purified quartz

(上接第 59 页)

Rapid Determination of Iodine in Phosphate Ores by Mixed Acid Decomposition under Closed Vessel Condition and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

SUN Xia^{1,2}, ZHENG Song^{1,2}, YUE Xiao-lan^{1,2}, JIA Shuang-lin^{1,2}, YANG Gang^{1,2}, ZHAO Ping^{1,2,3*}

(1. *Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China*; 2. *Guiyang Supervision and Testing Center of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China*; 3. *Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China*)

[Abstract] Rapid testing method of iodine in phosphate Ores: sample was decomposed by mixed acid of phosphoric acid and perchloric acid under closed vessel condition and iodine in the solution was reduced to low valance by hydroxylamine hydrochloride, sample solution was adjusted to weak alkaline using ammonia solution. 5 mL supernatant was taken to be diluted by dilute ammonia solution before tested by inductively coupled plasma mass spectrometry. The results showed that, the best results were obtained When 30% ammonia was added and the problems of instrument clogging and flameout were solved when solution was diluted by 2% ammonia solution before tested by inductively coupled plasma mass spectrometry. The method has been applied to the determination of iodine in National Standard Materials GBW07210 and GBW07211 and the test results were consistent with the recommended values. Measurement error were within the allowable range. The detection limit of the method for iodine was 0.25 μg/g and the recoveries were 99.6% ~ 103.5%. The precisions were 2.32% ~ 3.21%. Phosphorite combination samples from Weng'an County, Guizhou Province which have different iodine content were analyzed by two laboratories and the measurement error between the two laboratories were within the allowable range. The experimental results showed that the method had good stability and reliability.

[Key words] ICP-MS; Phosphate ores; Iodine; Dilute ammonia solution