

# 电感耦合等离子体发射光谱法 测定石膏矿样品中的三氧化硫

司银奎, 李富华, 吕有成

(山东省第八地质矿产勘查院, 山东日照 276826)

**摘要:** 样品用稀盐酸处理, 在酸性条件下石膏样品中的三氧化硫以硫酸根状态存在于待测溶液中, 过滤除去酸不溶物。处理好的待测溶液可直接上等离子体发射光谱仪 ICAP - 6300 (美国热电制造) 上测定。方法的检出限为 0.01%, 采用本法测定国家标准物质 GBW03109, GBW03109a, GBW03110, GBW03111a, 结果表明标准样品测定的相对误差为 -0.411% ~ 0.274%, 相对误差允许限为 1.07%, 能够满足分析质量要求。

**关键词:** 三氧化硫; 电感耦合等离子体发射光谱仪; 精密度与准确度; 石膏矿

**中图分类号:** O657.31; P575

**文献标识码:** B

**引文格式:** 司银奎, 李富华, 吕有成. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石膏矿样品中的三氧化硫 [J]. 山东国土资源, 2016, 32(1): 71 - 74. SI Yinkui, WANG Lin, LI Fuhua, LU Youcheng. Determination of Sulphur Trioxid in Gypsum Samples by Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrum [J]. Shandong Land and Resources, 2016, 32(1): 71 - 74.

## 0 引言

在石膏矿样品中的三氧化硫主要包括硫酸根离子和亚硫酸根离子, 制备溶液只要去除单体硫, 就能测出三氧化硫的含量。在经典的分析方法中常用的是燃烧碘量法<sup>[1]</sup>, 但该方法的局限性是, 对于含硫量高的样品分析精密度和准确度较差, 燃烧产生的二氧化硫不易被全部吸收, 得到的结果需根据检测条件进行系数校正, 还要另外分析单体硫的含量进行扣减。其他经典方法有硫酸钡重量法<sup>[1]</sup>, 此方法须沉淀、放置过夜、过滤、恒重等过程, 分析流程较长, 检测手续繁琐, 对于大批量样品的检测工作很难控制分析质量, 样品分析周期太长难以满足野外探矿结果数据要求。近年来, 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - AES) 用于测定地质样品中的元素有很多报道<sup>[2-4]</sup>, 但石膏矿样品中三氧化硫的测定还没有得到有效利用。该方法尝试用全谱直读 ICP -

AES 光谱仪直接测定石膏样品中的三氧化硫, 样品经盐酸溶矿, 充分进行各项条件优选实验, 确定简便快速方法, 结果统计合格, 可以用于大批量石膏探矿样品中三氧化硫的测定和储量计算。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和工作参数

全谱直读 ICAP - 6300 光谱仪 (美国热电公司制造), 电荷注入式 (CID) 检测器, 512 × 512 像素 (Pixel), 波长范围 175 ~ 1 050 nm。工作参数见表 1。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

**硫酸根标准溶液:** 称取 105 ~ 110℃ 烘干 2 h 并在干燥器中冷却的优级纯硫酸钾 ( $K_2SO_4$ ) 2.718 9 g 于 150 mL 烧杯中, 加入少量蒸馏水溶解, 移入 500 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀<sup>[5]</sup>。此溶液 1 mL 含三氧化硫 2.5 mg。工作液标准浓度为 1.0 mg/mL, 从上述标准液分取得到。盐酸 1.19 g/mL

收稿日期: 2015 - 04 - 22; 修订日期: 2015 - 05 - 18; 编辑: 陶卫卫

基金项目: 山东省省级整装勘查区地质勘查项目 (编号: 鲁勘字 (2013) 1 号)、中国地质调查局项目《1:5 万区域地质图空间数据库建设 (山东省)》(编号: 1212010815003)

作者简介: 司银奎 (1972 -), 男, 山东单县人, 高级工程师, 主要从事地质矿产产品检测工作; E - mail: s3890105@sohu.com

分析纯;硝酸 1.42 g/mL 分析纯;实验中所用蒸馏水均满足国家标准规定三级水要求<sup>[6]</sup>。

表 1 ICAP-6300 主要工作参数选择

仪器控制条件	参数
入射功率(W)	1150
等离子气流量(L/min)	15
雾化气压力(MPa)	0.22
辅助气流量(L/min)	0.5
蠕动泵转速(r/min)	100
RF 发生器 TJA 高频发生器	最大高频功率 2.0kW, 频率 27.12MHz
雾化器	玻璃同心雾化器
雾化室	玻璃旋流雾室
测量控制条件	参数
观测高度(mm)	15
积分时间(s)	30
测量波长(nm)	182.0
背景扣除位置(pixel)	左 1, 右 15
测量窗口宽度(pixel)	15
读出宽度(pixel)	3
读出高度(pixel)	3

### 1.3 校准曲线

校准曲线采用五点法校准,依次准确量取标准溶液 0, 2, 4, 6, 8 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸稀释至刻度混匀作为校准曲线,此系列全硫含量对应试验样品含三氧化硫质量分数依次为 0, 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 线性的最大浓度为 0.20 mg/mL, 曲线相关系数为  $r=0.9996$ 。

### 1.4 实验方法

准确称取 0.100 0 g 样品放入 150 mL 烧杯中,滴加少量水润湿样品,加入 50 mL 浓度 2 mol/L 的 HCl 溶液,盖上表面皿,放到控温电热板上低温加热至微沸,保温 30 min,期间补充热水保持体积 50 mL 左右。取下,冷却,用中速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中,用(1+9) HCl 洗净表面皿,冲洗烧杯 3 遍以上,洗净沉淀和虑纸,用水稀释至刻度,摇匀,待溶液稳定后,和校正曲线一起于等离子体发射光谱仪上测定<sup>[7]</sup>。

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品处理

样品的处理应在有温度控制器的电炉或电热板上进行,温度控制器设定 120℃,这样在 100~140℃ 温度范围可以有效控制溶矿速度,高于 140℃ 温度太高试液挥发过快不稳定,低于 100℃ 温度太低不

易完全溶解。

### 2.2 光室驱气

三氧化硫中硫的测量谱线位于远紫外区,为避免空气的吸收和水气凝结干扰测定,开机首先进行光路驱气,根据仪器使用操作规范要求,开机后需大流量驱气 1 h 以上,然后打开水循环,光室温度快速下降,当达到设定-47℃ 后,可以点火,待等离子炬稳定燃烧 30 min 后进行测定。

### 2.3 谱线选择

硫元素在远紫外区有 3 条谱线可供选择:182.6 nm, 180.7 nm 和 182.0 nm,但硫谱线 182.6 nm 受到硼谱线 182.6 nm 干扰,硫谱线 180.7 nm 受到钙谱线 180.7 nm 干扰,而谱线 182.0 nm 处无明显共存元素的谱线干扰,因此选择最佳测定的谱线为 182.0 nm,另外 2 条谱线可作为观测线同时测定。

### 2.4 背景扣除

ICP-AES 光源是一种薄光源,自吸现象小,所以 ICP-AES 法校正曲线的线性范围可达 5~6 个数量级,有的测试项目甚至可达 6~7 个数量级,即可以同时测定  $10^{-6}$ ~ $10^{-2}$  的含量,元素浓度与测量信号成简单的线性,这是此仪器非常有价值的分析特性。实验中由于各个样品三氧化硫含量不同,所以其他元素也各不相同,使得等离子炬基体变化较大,导致谱线产生背景干扰。为避免背景干扰对测量结果的影响,确保测量的稳定性,根据经验通常采用在谱线一侧或两侧扣除背景的方法进行校正。该仪器是全谱直读光谱仪,背景读值与谱线读值同时进行,背景校正准确度高且不会影响测量进程。

### 2.5 漂移校正

样品数据测量过程中,每间隔 5 件样品要求测定一次标准溶液,来监控仪器不稳定因素可能导致的漂移,当漂移接近或超出误差要求时,应重新校准曲线。

### 2.6 方法检出限

使用基体相近的样品空白测定 12 次以上(表 2),以测量信号强度与贝塞尔公式  $S(x)$  计算得到的检出限为 108.58 ug/g<sup>[8]</sup>。换算为实际样品分析的检出限为 0.01%。

### 2.7 测定范围

在加标回收样品分析中(表 3),统计结果数据

看出,当 SO<sub>3</sub> 含量在 0.1%~45% 范围以内,测定的结果可以满足质量规范要求<sup>[9]</sup>,当 SO<sub>3</sub>>45% 时有偏低趋势,其原因可能受 SO<sub>3</sub> 含量过高和仪器稳定上限影响。但自然界中常见的石膏矿样品的 SO<sub>3</sub> 含

量一般在 45% 以下,所以日常生产采用该法是可行的。对于 SO<sub>3</sub> 含量在 45% 以上的极少数样品可以采用硫酸钡重量法测定检查,然后对分析结果校正。

表 2 空白测定与检出限

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
信号强度值	0.76	0.22	0.62	0.38	-0.106	0.07	0.48	0.44	0.08	-0.40	-0.98	1.27
样本标准偏差	0.5772											
曲线斜率	15.9480											
信号值计算实际样品分析检出限(%)	0.01											

表 3 加标回收结果

加标含量(%)	1.00	10.00	20.00	30.00	40.00	43.00	45.00	47.00	48.00	49.00	
测量值(%)	1	1.02	9.92	20.10	29.87	40.11	43.05	44.80	46.75	47.66	48.60
	2	1.02	10.10	19.93	30.15	39.92	42.80	44.75	46.80	47.60	48.51
	3	0.98	10.12	20.12	29.88	39.87	42.81	44.67	46.70	47.55	48.62
	4	1.04	9.89	19.84	30.03	40.23	43.19	44.82	46.66	47.69	48.50
	5	0.97	9.90	20.15	29.87	40.15	42.77	44.78	46.60	47.58	48.49
	平均(%)	1.01	9.99	20.03	29.96	40.06	42.92	44.76	46.70	47.62	48.54

### 2.8 共存元素的影响

对常见的石膏样品的基体元素 Si, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na 在 0.2 mg/mL 的含量上对 SO<sub>3</sub> 的测量进行了干扰实验(表 4)。实验结果表明这些共存元素对测量值没有明显影响。在该方法应用中,样品中钡、铅元素的含量对测定 SO<sub>3</sub> 结果没有影响,这是由于样品处理过程中 Ba<sup>2+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成难容 BaSO<sub>4</sub> 沉淀所致。在大量样品的分析中,没有发现有高含量铅元素的影响。

表 4 干扰元素实验结果

常见干扰元素	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
SO <sub>3</sub> 加标含量(%)	测定 7 次均值						
0.00	0	0	0	0	0	0	0
10.00	10.03	10.01	10.05	9.93	9.96	10.01	9.98
20.00	19.98	20.08	20.05	19.95	20.05	20.06	19.92
30.00	29.95	29.94	30.05	30.05	29.96	29.95	30.06
40.00	39.94	39.92	40.04	40.10	39.96	40.04	40.08

### 2.9 精密度与准确度

按实验方法分析石膏 GBW03109a, GBW03110, GBW03111a, GBW03111 4 个国家一级标准物质,每个标准样品分析 7 次后统计的精密度及准确度(表 5)<sup>[9-10]</sup>,结果表明相对误差 RE 为 -0.411%~0.274%,精密度控制指标允许最小误差为 1.07%,准确度控制指标允许最小误差为 0.755%,所以结果全

部满足分析质量要求。

表 5 石膏标准样品测定结果统计 ω(SO<sub>3</sub>)/%

序号	GBW03109a	GBW03110	GBW03111a	GBW03111
Cs	51.91	32.55	40.72	37.64
1	52.14	32.50	40.43	37.45
2	51.76	32.83	40.60	37.34
3	51.82	32.80	41.00	37.31
4	52.31	32.75	40.91	37.40
5	51.81	32.43	41.04	37.90
6	51.65	32.60	40.94	37.69
7	51.78	32.37	40.90	37.31
Cx	51.90	32.61	40.83	37.49
RE(%)	-0.028	0.187	0.274	-0.411
Yc(%)	1.067	1.595	1.336	1.433
Yb(%)	0.755	1.129	0.947	1.010

注:CS—标准样品的标准值(%);Cx—标准样品 5 次测定的平均值(%);RE—分析结果相对误差(%);Yc—重复分析试样中某组分的相对偏差允许限(%);Yb—标准物质中某组分的分析结果相对误差允许限(%)

## 3 结语

采用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法测定石膏样品中的三氧化硫,为三氧化硫的测定提供了一个全新的解决方案,特别适用于石膏矿详查中大量样品的多元素测试。方法的适应性强,速度快,流程简洁。方法的精密度和准确度均满足样品测试质量要求。该方法由于可以在同一份溶液中同时测定钾、钠、铝等多种元素,所以在大批量的样品测试

时更有实际意义。

## 参考文献:

- [1] 尹明,李家熙.岩石矿物分析第二分册(第四版)[M].北京:地质出版社.2011.
- [2] 李芳,杨秀环,唐宝英.ICP-AES 直接测定土壤、沉积物中常、微量元素的光谱干扰和校正方法的研究[J].光谱学与光谱分析,2010,20(4):501-506.
- [3] 辛仁轩,王建晨.电荷注入-等离子光谱仪光度精度与分析参数的关系[J].岩矿测试,2000,19(3):177-179.
- [4] 蒋天成,刘守廷.ICP-AES 快速测定土壤中硫含量[J].光谱实验室,2007,24(2):99-102.
- [5] 陈必友,李启华,黄显铭.工厂分析化验手册[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [6] GB/T6682/1992.分析化学实验室用水的规格及试验方法[S].1992.
- [7] 徐建平.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢中硫时试样溶解的影响[J].冶金分析,2008,28(4):31-33.
- [8] 李海峰.检出限几种常见分析方法的分析和比较[J].光谱实验室,2010,27(6):2465-2469.
- [9] DZ/T0130/2006.地质矿产实验室测试质量管理规范[S].2006.
- [10] 宇传华.统计分析与电脑实验[M].北京:电子工业出版社,2009.

# Determination of Sulphur Trioxid in Gypsum Samples by Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrum

SI Yinkui, WANG Lin, LI Fuhua, LU Youcheng

(No.8 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong RiZhao 276826, China)

**Abstract:** In order to determine sulphur trioxid, first, the sample should be treated with dilute hydrochloric acid. Under acidic conditions, sulphur trioxid in the gypsum samples occurred in sulfate in testing solution as sulphate, then filtrated acid insoluble substances. After processing, the testing solution can be determined directly on the inductively coupled plasma atomic emission spectrometer. The detection limit of the determination method is 0.01%, and national standard materials are GBW03109, GBW03109a, GBW03110 and GBW03111a. It is showed that the relative error of standard sample is 0.26%~0.69%, allowed limit of relative error is 1.45% which can meet the quality requirements.

**Key words:** Sulfur trioxide; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; precision and accuracy; gypsum