

岩矿样品中多元素检测中不同酸溶消解方法的适用性与经济性研究

杨 昆 (广东省地质局肇庆地质调查中心, 广东 肇庆 526000)

摘要: 为研究不同酸溶消解方法在岩矿样品多元素分析中的适用性与经济性, 采用常压四酸混溶、王水微波消解、硝酸-氢氟酸微波消解以及四酸微波消解四种方案处理了铜铅锌硫化矿和花岗岩样品。利用电感耦合等离子体发射光谱与电感耦合等离子体质谱进行元素含量测定。结果表明, 对于硫化矿样品, 密闭微波消解能有效避免锑、锡等挥发性元素的损失; 对于花岗岩样品, 含氢氟酸的体系是有效分解硅酸盐矿物并释放钪、锆、钛等难溶元素的必要条件。从经济性角度考量, 微波消解法虽然设备投入较高, 但其在处理效率、试剂消耗和人力成本方面具有优势, 尤其适合大批量样品的快速分析。

关键词: 岩矿样品; 酸溶消解; 多元素分析; 适用性; 经济性

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167 (2026) 009-0082-03

Research on the Applicability and Economy of Different Acid Dissolution Digestion Methods in Multi-element Detection of Rock and Mineral Samples

Yang Kun (Zhaoqing Geological Survey Center, Guangdong Geological Bureau, Zhaoqing Guangdong 526000, China)

Abstract: To explore the applicability and economy of acid dissolution digestion methods for multi-element analysis of rock and mineral samples, four schemes including normal-pressure mixed four-acid digestion, aqua regia microwave digestion, nitric-hydrofluoric acid microwave digestion and four-acid microwave digestion were used to process Cu-Pb-Zn sulfide ores and granite samples. Elements were determined via ICP-OES and ICP-MS. Results show closed microwave digestion prevents loss of volatile elements such as Sb and Sn in sulfide ores; hydrofluoric acid-containing systems are essential for decomposing silicate minerals in granite and releasing refractory elements such as Sc, Zr and Ti. Economically, despite higher equipment costs, microwave digestion offers advantages in efficiency, reagent consumption and labor, ideal for rapid large-batch sample analysis.

Key words: Rock and mineral samples; Acid digestion; Multi-element analysis; Applicability; economy

岩矿样品的多元素地球化学分析是地质勘查与科学研究的基础, 其分析数据的准确性在很大程度上取决于样品前处理的有效性^[1]。酸溶消解作为最常用的样品分解技术, 其方法选择直接影响待测元素的溶出率与测定结果的可靠性。由于岩矿样品矿物组成复杂, 目标元素地球化学行为各异, 单一的消解体系难以满足所有分析需求。同时, 在实际检测工作中, 分析方法的选择不仅要确保结果的准确可靠, 还需要综合评估其操作的便捷性、分析效率和综合成本。研究系统比较了不同酸溶体系对典型硫化矿与硅酸盐岩石样品的分解效果并评估其经济性。

1 材料与方法

1.1 实验样品、标准物质与主要试剂

实验选取两种代表性样品, 分别为铜铅锌多金属硫化矿样品(样品A)与某花岗岩样品(样品B)。两种样品经颚式破碎机粗碎、圆盘粉碎机中碎后, 在玛瑙研钵中研磨至200目(74 μm)以下, 于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥4h后置于干燥器中备用^[2]。为验证方法准

确度, 选用国家一级标准物质砷铜矿石(GBW07371)和铍钼矿石(GBW07373)。实验所用硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)、氢氟酸(HF)及高氯酸(HClO_4)均为优级纯试剂。实验用水为电阻率18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水。所有元素的工作标准曲线系列溶液均采用国家标准物质中心提供的1000 mg/L 单元素标准储备液, 使用2%(v/v) HNO_3 逐级稀释配制, 确保标准溶液基体与样品消解液基体相匹配。

1.2 仪器与工作参数

根据元素丰度及分析要求, 选用不同仪器进行测定。Cu、Pb、Zn、Ti、Sn、Sb等主量或次量元素采用珀金埃尔默仪器有限公司电感耦合等离子体发射光谱仪(型号080C0050501)测定, 工作参数为: 射频功率1.2 kW , 等离子体气流量12.0 L/min , 辅助气流量1.0 L/min , 雾化气流量0.7 L/min , 采用垂直观测模式^[3]。Ag、Sc、Zr等痕量元素采用赛默飞世尔科技(中国)有限公司电感耦合等离子体质谱仪(型号SN01257R)测定, 工作参数为: 射频功率1550 W ,

载气流量 1.05L/min, 采用氦气碰撞池模式消除干扰。样品消解采用上海屹尧仪器科技发展有限公司 TOPEX 型微波消解仪, 配备 40 位高压 TFM 材质转子, 其最高工作温度为 300℃, 最大微波功率 1800W, 工作压力范围 0-10MPa。

1.3 样品消解实验方案

为系统比较不同酸溶体系的效能, 设计了四种消解方案。方案 A (常压四酸混溶): 精确称取 0.2500g 样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 10mL HF、5mL HNO₃、2mL HClO₄, 在电热板上于 180℃ 加热至白烟冒尽^[4]。冷却后加入 5mL HCl, 继续加热溶解盐类, 最终定容至 50mL。方案 B (王水微波消解): 精确称取 0.1000g 样品于微波消解罐中, 加入 6mL HCl 和 2mL HNO₃, 采用微波程序 (10min 内升温至 180℃, 保温 20min) 消解。冷却后定容至 50mL。方案 C (硝酸-氢氟酸微波消解): 精确称取 0.1000g 样品于微波消解罐中, 加入 6mL HNO₃ 和 2mL HF, 采用微波程序 (10min 内升温至 190℃, 保温 25min) 消解。冷却后赶酸并定容至 50mL^[5]。方案 D (四酸微波消解): 精确称取 0.1000g 样品于微波消解罐中, 加入 4mL HNO₃、2mL HF、1mL HClO₄、1mL HCl, 采用与方案 C 相同的微波程序及后续步骤。

2 不同消解方法对元素测定结果的影响

2.1 铜、铅、锌等硫化物结合态元素的测定结果比较

为比较不同消解方法对样品 A (铜铅锌多金属硫化物矿样品) 中硫化物结合态主要元素的测定效果, 采用四种方案对样品进行消解和测定, 结果整理于表 1。

分析表 1 中的数据, 四种方案对铜、铅、锌的测定结果整体较为接近。对于锑元素的测定, 方案 A 的

结果明显偏低, 其测定值 (0.042%) 仅为其他三种方案结果的 84% 左右。相比之下, 采用密闭微波消解的方案 B、C、D 均获得了较高的测定结果, 说明密闭环境能有效防止挥发性元素的损失。

2.2 银、锡等特殊行为元素的测定结果分析

银和锡在酸溶过程中行为特殊, 容易因沉淀或挥发造成损失, 影响测定准确性。对样品 A 中这两种元素的测定结果进行比较, 详见表 2。

从表 2 的数据可知, 不同消解方案对银和锡的测定结果存在差异。对于银, 方案 A 和 B 的测定值偏低, 这可能是因为在体系中存在大量氯离子, 易与银离子生成难溶的氯化银沉淀。方案 C 不含盐酸, 避免了氯化银沉淀的生成, 获得了最高的测定值。方案 D 虽然含有盐酸, 但在高温高压的密闭环境中, 可能促进了银的氯络合物的形成。

2.3 钪、锆、钛等难溶元素的测定结果差异性分析

为了考察消解方法对花岗岩这类硅酸盐样品中难溶元素的分解能力, 对样品 B (花岗岩样品) 中的钪、锆、钛进行了分析, 结果如表 3 所示。

可见, 消解体系中是否含有氢氟酸, 对硅酸盐样品中难溶元素的测定结果具有决定性影响。方案 B 采用王水微波消解, 因缺少能够分解硅酸盐骨架的氢氟酸, 导致包裹于其中的钪、锆、钛等元素无法被有效释放出来。而方案 A、C、D 均使用了氢氟酸, 能够彻底破坏样品的硅酸盐结构, 使得难溶元素得以完全溶解释放。

3 消解方法适用性综合评价

采用 GBW07371 和 GBW07373 对四种消解方法的准确度进行验证, 将测定值与标准值进行比较, 计算

表 1 样品 A 中部分元素测定结果 (n=6)

元素	方案 A 测定值	方案 B 测定值	方案 C 测定值	方案 D 测定值
Cu(%)	1.55	1.63	1.61	1.65
Pb(%)	2.41	2.55	2.52	2.58
Zn(%)	3.05	3.22	3.18	3.25
Sb(%)	0.042	0.049	0.050	0.051

表 2 样品 A 中 Ag 和 Sn 元素的测定结果 (n=6)

元素	方案 A 测定值	方案 B 测定值	方案 C 测定值	方案 D 测定值
Ag(μg/g)	75.3	78.1	81.0	80.5
Sn(%)	0.062	0.076	0.077	0.078

表 3 样品 B 中部分元素测定结果 (n=6, 单位: μg/g)

元素	方案 A 测定值	方案 B 测定值	方案 C 测定值	方案 D 测定值
Sc	14.8	1.2	14.9	15.1
Zr	195	25	198	202
Ti(%)	0.29	0.03	0.29	0.30

表 4 标准物质测定结果与相对误差 (RE, %)

标准物质	元素	标准值	方案 A		方案 B		方案 C		方案 D	
			测定值	RE	测定值	RE	测定值	RE	测定值	RE
GBW07371	Cu($\mu\text{g/g}$)	162 ± 11	158	-2.5	161	-0.6	160	-1.2	163	0.6
	Pb(%)	0.015 ± 0.002	0.014	-6.7	0.015	0.0	0.015	0.0	0.015	0.0
	Zn(%)	0.040 ± 0.003	0.038	-5.0	0.040	0.0	0.039	-2.5	0.041	2.5
	Ag($\mu\text{g/g}$)	0.67 ± 0.08	0.61	-9.0	0.64	-4.5	0.68	1.5	0.66	-1.5
	Sn(%)	0.051 ± 0.008	0.038	-25.5	0.048	-5.9	0.050	-2.0	0.052	2.0
	Sb(%)	0.050 ± 0.004	0.041	-18.0	0.049	-2.0	0.049	-2.0	0.051	2.0
GBW07373	Sc($\mu\text{g/g}$)	9.24 ± 0.52	9.01	-2.5	0.85	-90.8	9.15	-1.0	9.28	0.4
	Zr($\mu\text{g/g}$)	102 ± 11	98	-3.9	15	-85.3	100	-2.0	103	1.0
	TiO ₂ (%)	0.41 ± 0.04	0.40	-2.4	0.05	-87.8	0.41	0.0	0.42	2.4

相对误差 (Relative Error, RE), 结果列于表 4。

结果显示, 对于 GBW07371 (硫化矿), 方案 B、C、D 的测定结果与标准值吻合良好, RE 基本在 $\pm 5\%$ 以内, 具有较高的准确度。方案 A 对易挥发或易沉淀的元素如锡、锑、银的测定存在较大负偏差, RE 分别达到 -25.5% 、 -18.0% 和 -9.0% 。综合来看, 方案 D (四酸微波消解) 在两种不同基体的标准物质中对所有目标元素的测定均表现出很高的准确度。

4 不同方法对元素回收率及经济性评估

根据标准物质分析结果, 方案 D 结合了多种酸的氧化、络合能力及密闭高温高压环境, 对绝大多数元素实现了近乎完全的回收, 精密度优异。方案 C 对硅酸盐分解能力强, 但在处理复杂硫化物时氧化力稍逊; 方案 B 虽对硫化物中元素回收率较高, 却无法有效破坏硅酸盐晶格, 导致难溶元素回收失败。方案 A 理论消解能力强, 但开放体系加热易导致锡、锑等挥发性元素损失, 且易引入环境污染, 精密度不如微波消解法。总体而言, 密闭微波消解技术在保证回收率和精密度方面优于常压开放消解。

在经济性与效率评估方面, 方案 A 虽然设备投入成本最低, 但单批样品处理耗时长达 6 至 8 h, 试剂消耗量大 (约 22 mL/样), 且操作过程需持续人工监控, 人力与时间成本较高, 不利于高通量分析。相比之下, 三种微波消解方案优势突出, 单批处理时间缩短至 2h 以内, 试剂用量仅约为常压法的三分之一 (8mL/样), 自动化操作极大降低了对人力的依赖。综合考量分析质量与运行效益, 方案 D 不仅覆盖元素广、准确度高, 且兼具微波法的高效经济特点, 有利于应用企业实现效益。

5 总结与讨论

研究结果表明, 样品前处理方法的选择需同时考

虑样品基体类型与目标元素的化学性质。王水微波消解法虽对硫化物分解效果良好, 但无法有效分解硅酸盐矿物, 不适用于含难溶元素的硅酸盐岩石分析。常压四酸消解法虽能分解硅酸盐, 但在开放体系中加热易造成锑、锡等元素的挥发性损失, 且对银的回收存在挑战。在经济性方面, 常压法虽设备门槛低, 但耗时长、试剂用量大且人力成本高, 不适合高通量分析。相比之下, 密闭微波消解技术优势明显。其中, 四酸微波消解法结合了多种酸的协同作用与密闭高温高压环境, 能够实现对硫化物和硅酸盐复杂基体的完全分解, 此外, 该方法通过自动化控制大幅缩短了消解时间并降低了试剂消耗, 展现出优异的综合经济效益。

参考文献:

- [1] 邹云飞. 岩石矿物化学分析中的样品处理技术研究 [J]. 化纤与纺织技术, 2024, 53(04): 74-76.
- [2] 夏传波, 成学海, 姜云, 等. 密闭酸溶-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法测定花岗岩伟晶岩中 32 种微量元素 [J]. 岩矿测试, 2024, 43(02): 247-258.
- [3] 席秀丽, 高艳敏. 湿法消解-电感耦合等离子体原子发射光谱内标法测定灰岩中的 CaO、MgO、K₂O、Na₂O [J]. 化学分析计量, 2024, 33(02): 34-39.
- [4] 于汀汀, 王蕾, 郭琳, 等. 酸溶-电感耦合等离子体发射光谱测定不同类型铍矿中的主次量元素方法优化 [J]. 岩矿测试, 2023, 42(05): 923-933.
- [5] 王文芳, 汪永顺. 混合酸溶-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法同时测定多金属矿石中铜铅锌钼 [J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(03): 256-262.

作者简介:

杨昆 (1989.12—), 男, 汉族, 江西樟树人, 本科, 中级工程师, 研究方向: 化学分析测试。