

技术方法

ICP - AES 内标法测定钛铁矿中铜钴镍锰钒铬

* 王卿, 回寒星, 周长祥, 姜云, 吕学琴, 刘耀华

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

摘要:采用 HCl - HNO₃ - HF - H₂SO₄ 溶矿, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪内标法(ICP - AES)测定, 建立了钛铁矿、钒钛磁铁矿中铜、钴、镍、锰、钒、铬等元素的同时测定方法。对电感耦合等离子体发射光谱仪测定的最佳仪器条件及分析谱线进行了选择, 并对钛、铁基体的影响以及采用 Y 内标元素消除基体的影响进行了研究。实验结果表明: 采用内标法能够消除基体对被测元素的影响, 改善分析准确度和精密度, 与经典分光光度法和原子吸收法相比较, 具有检出限低、灵敏度高, 操作简便、快速等突出优点。方法经国家一级钒钛磁铁矿标准物质验证, 测定值与标准值吻合。

关键词:电感耦和等离子体发射光谱法; Y - 内标; 钛铁矿

中图分类号: TG115.335

文献标识码: B

0 引言

钛铁矿是提取钛和二氧化钛的主要矿物, 是制取金属钛、钛合金、人造金红石、钛白粉等的主要矿物, 也是钛工业的主要原料。而且, 钛铁矿还可用来炼制金属铁及其他金属元素, 具有重要的开采利用价值。因此, 钛铁矿作为钛、铁的重要来源, 其应用前景十分广阔。我国具有丰富的原生钛铁矿矿物资源, 对钛铁矿化学成分进行准确测定是判定钛铁矿石质量及开发利用的前提^[1]。因此, 开展钛铁矿化学成分的分析测试研究工作, 对于优化钛铁矿选矿工艺, 提高钛铁矿资源综合利用效率等具有重要意义。目前, 钛铁矿中铜、钴、镍、锰、钒、铬等元素的分析并没有国家标准分析方法。经典分析锰、钒、铬多采用分光光度法^[2-4]; 铜、钴、镍多采用原子吸收法^[5]。这2种分析方法操作繁琐, 时间冗长, 且只能进行单元素测定。当前, 电感耦合等离子体发射光谱仪在原理、技术及设备均已发展成熟, 应用范围较广, 并能对多元素同时进行测定, 具备速度快、灵敏度高且线性范围宽等优点。

该文采用 HCl - HNO₃ - HF - H₂SO₄ 溶矿, 分

取部分溶液加入 Y 标准溶液作为内标, 以消除仪器波动和钛、铁基体对测定钛铁矿中铜、钴、镍、锰、钒、铬等元素造成的影响, 并用国家一级标准物质验证, 铜、钴、镍、锰、钒、铬等6个元素的准确度和精密度符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T0130—2006)的要求, 具有操作简便、速度快、检出限低、精确度和准确度高等优点。

1 实验部分

1.1 仪器设备与工作条件

IRIS intrepid II 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪是美国热电公司生产中阶梯光栅, CID 检测器电感耦合等离子体原子发射光谱仪。RF 发生器功率 1 150 W; 辅助气流量 0.5 L/min; 高盐喷雾器; 旋流雾化室。雾化器压力 193.06 kPa; 蠕动泵转速 100 r/min; 曝光时间短波 10 s; 长波 5 s, 曝光 2 次, 取平均值。氩气: 高纯级(氩质量分数 ≥ 99.99%)。

1.2 试剂和标准溶液

1.2.1 主要试剂

该试验主要试剂为 HCl, HNO₃, HF, H₂SO₄,

* 收稿日期: 2012-04-11; 修订日期: 2012-04-20; 编辑: 陶卫卫

作者简介: 王卿(1974—), 女, 山东菏泽人, 高级工程师, 主要从事地质实验与测试技术方法研究等工作; E-mail: hywangqing@126.com。

均为优级纯。

标准溶液:用光谱纯或标准物质配制成标准储备液,浓度均为 1 000 μg/mL。

Y 内标溶液(100 μg/mL):准确吸取 25.0 mL 的 Y 标准储备溶液于 250 mL 容量瓶中,用 10% 的王水定容,摇匀。

混合标准溶液:分别移取各单一标准储备溶液,稀释配制成所需的混合标准溶液;Cu,Co,Ni 等元素浓度均为 10 μg/mL;Mn,V,Cr 等元素浓度均为 20 μg/mL。实验用水均为去离子交换水(电阻率为大于 18 MΩ/cm)。

1.2.2 试样分解

准确称取试料 0.10 g,置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加 6 mL 盐酸,3 mL 硝酸,6 mL 氢氟酸,1 mL 硫酸(1+1),加盖,放置过夜。次日,将聚四氟乙烯坩埚置于电热板上加热。首先,控温 130℃ 分解试料 2 h;升温至 200℃,继续分解 1 h;升温至 300℃ 加热蒸至近干,取下稍冷,再加入 1 mL 硫酸(1+1),蒸至浓白烟冒至尽净时,加入 5 mL 王水(1+1)于电热板上溶解至溶液清亮,冲洗坩埚内壁,放在电热板上再加热复溶片刻。取下冷至室温,将溶液转移到 25 mL 塑料试管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置过夜。

2 结果与讨论

2.1 影响因素

2.1.1 分析谱线的选择

由于电感耦合等离子体发射光谱仪采用的光源是电感耦合等离子体炬,此光源激发能量高,具有大量发射谱线,几乎每种元素的分析谱线均受到不同程度的干扰。选择分析谱线要遵循灵敏度高、检出限低、共存元素光谱干扰程度低的原则。经实验被测各元素的分析谱线波长、光谱级次、离峰背景扣除位置见表 1。

2.1.2 钛、铁基体的影响

由于钒钛磁铁矿,钛铁矿中钛、铁等元素的含量相对较高,故钛、铁对铜、钴、镍、锰、钒、铬等元素测定的影响不能不考虑。

(1) 钛基体的影响

分取待测元素标准混合溶液 5.00 mL 于 5 个 10 mL 比色管中,分别配置成(相当于钛铁矿样品

中)含 TiO₂:0%,8.34%,16.7%,25.0%,33.4% 的溶液,按照选定好的仪器条件上机测定,结果见表 2。随着钛铁矿样品中 TiO₂ 的含量增加,TiO₂ 基体对 Cu,Co,Ni,Mn,V,Cr 等元素的测定影响越来越大。

表 1 元素的分析谱线波长及光谱级次

元素	分析波长 (nm)	级次	读出 宽度	背景扣除		干扰 元素	干扰系数
				左	右		
Cu	324.7	103	2	4			
Co	228.6	147	3	5		Ti	0.0015
Ni	231.6	145	3	4			
Mn	257.6	130	3	1	15		
V	310.230	108	3	3	12		
Cr	267.716	108	3	3	12		

注:读出宽度为待测元素中心波长处,测量区域宽度大小仍以像素(pixel)计。

表 2 TiO₂ 基体的影响

强度比 元素	基体含 TiO ₂ (相当于钛铁矿样品中%)				
	0	8.34	16.7	25.0	33.4
Cu	1.00	0.98	0.96	0.94	0.93
Co	1.00	0.99	0.95	0.93	0.90
Ni	1.00	0.98	0.95	0.94	0.89
Mn	1.00	1.00	0.98	0.95	0.92
V	1.00	0.99	0.96	0.94	0.91
Cr	1.00	0.99	0.97	0.95	0.92

(2) 铁基体的影响

分取待测元素标准混合溶液 5.00 mL 于 6 个 10 mL 比色管中,分别配置成(相当于钛铁矿样品中)含 Fe₂O₃:0%,10%,20%,30%,40%,50% 的溶液,按照选定好的仪器条件上机测定,结果见表 3。随着 Fe₂O₃ 含量的不断增加,Fe₂O₃ 对待测元素的测定均有不同程度的影响。

表 3 Fe₂O₃ 基体的影响

强度比 元素	基体含 Fe ₂ O ₃ (相当于钛铁矿样品中%)					
	0	10	20	30	40	50
Cu	1.00	0.99	0.98	0.96	0.96	0.95
Co	1.00	0.97	0.95	0.92	0.92	0.91
Ni	1.00	0.98	0.97	0.92	0.92	0.92
Mn	1.00	0.97	0.95	0.93	0.93	0.93
V	1.00	0.99	0.98	0.94	0.93	0.93
Cr	1.00	0.98	0.97	0.95	0.94	0.94

2.1.3 内标元素的选择

通过查阅近年来铁矿、钛铁矿中相关元素的测试技术方法研究资料,在测定方法实践中,多采用标准溶液中加入与样品中相当的铁或钛元素以消除基

体影响^[5-8]。由于在钛铁矿样品中钛、铁元素的含量值差别较大,采取基体匹配法加入钛、铁等元素以消除基体影响,很难找到合适的匹配值。综合分析 ICP 发射光谱仪的工作特点、钛铁矿中铁、钛等元素的基体影响,该文通过 Y 内标法,尝试建立钛铁矿中铜、钴、镍、锰、钒、铬等元素测定方法。

用 2 个钒钛磁铁矿国家一级标样和 1 个岩石国家一级标样平行作 4 份,按拟定方法(1.4.3)溶矿。分取 10 mL 溶液,加入 1 mL 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Y 标准溶液,摇匀。同时分取 10 mL 标准混合溶液,加入 1 mL 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Y 标准溶液,摇匀,同试样

溶液一起上机测定。测定结果见表 4。结果表明,通过 ICP 测定钛铁矿中 Cu,Co,Ni,Mn,V,Cr 等元素,选择 Y224.3 nm 和 Y360.0 nm 两条谱线作为内标线可以很好地控制由于仪器工作条件和雾化效率等发生变化而造成的非光谱干扰^[9],有效地消除基体效应影响,提高测定结果准确度。

2.2 方法的检出限

采用拟定的分析步骤(1.4.3),同时做 12 份空白溶液,以标准偏差(S)的 3 倍计算方法的检出限,分析结果见表 5。

表 4 内标结果比对(10^{-6})

元素	GBW07225			GBW07226			GBW07112		
	标准值	无内标值	Y 内标值	标准值	无内标值	Y 内标值	标准值	无内标值	Y 内标值
V	1445	1353	1439	3126	2893	3070	768	710	757
Mn	2045	1873	1997	2603	2329	2571	1495	1388	1447
Cr	99	93	98	240	177	245	14.5	13.2	14.2
Cu	150	132	146	210	182	205	28.3	22.7	25.9
Co	160	140	159	200	172	192	93	88	94.2
Ni	83	71	80	140	112	132	69	63.5	70.9

表 5 方法检出限(10^{-6})

元素	12 份空白测定值						平均值 ($n=12$)	SD	检出限(3SD)
	1	2	3	4	5	6			
Cu	-0.8913	1.322	0.2167	1.547	-1.999	1.107	-0.2070	1.103	3.310
	-0.6685	0.2124	-0.4452	-0.8892	-1.335	-0.6666			
Co	0.5521	0.0193	-0.1350	0.4208	0.1250	0.1300	0.1630	0.2210	0.6630
	-0.0150	0.3478	-0.1550	0.3207	0.0814	0.2600			
Ni	-0.0557	0.5000	0.1111	-0.0002	-0.3335	-0.3893	-0.0740	-0.3070	0.9220
	0.0555	-0.1113	-0.6113	-0.1668	0.3333	-0.2224			
Mn	0.2013	0.604	-0.60610	0.3132	-0.2026	0.1792	-0.036	0.561	1.684
	1.211	-0.4043	-0.5616	-0.5837	-0.494	-0.0903			
V	0.5512	0.17811	-0.17277	1.058	0.1754	0.24866	0.531	0.492	2.588
	0.2163	1.449	0.7471	1.018	0.04844	0.8512			
Cr	1.208	-2.421	-2.119	-0.607	-0.9094	-3.027	-1.085	1.325	3.974
	-2.119	-0.0012	-1.817	-1.514	0.9073	-0.6065			

2.3 方法的精密度与准确度

为了考察该方法的精密度和准确度,对一级钒钛磁铁矿标准物质 GBW07224 和 GBW07227 进行同条件 12 次分析,统计分析结果取平均值并于标准进行比较,结果见表 6。

以上结果表明:对于钒钛磁铁矿和钛铁矿样品中 Cu,Co,Ni,Mn,V,Cr 等元素的测定,选择合适的内标元素,电感耦合等离子体发射光谱法同时测定 Cu,Co,Ni,Mn,V,Cr 等元素,测量结果与标样参考值相近, $RSD(n=12) < 5\%$,误差小于 5%。该实验室研制的钛铁矿标准物质按照该方法溶矿、测

定,Cu,Co,Ni,Mn,V,Cr 等元素的测定结果与其他方法测定的结果基本一致。

表 6 精密度与准确度

元素	GBW07224				GBW07227			
	标准值	测定值	RSD	RE	标准值	测定值	RSD	RE
	(10^{-6})	(10^{-6})	($n=12$) (%)	(%)	(10^{-6})	(10^{-6})	($n=12$) (%)	(%)
Cu	200	192.5	0.79	3.75	65	62.03	4.20	4.56
Co	180	184.2	1.17	2.33	98	97.04	0.94	0.98
Ni	94	93.51	0.52	0.53	48	46.30	1.37	3.54
Mn	2231	2248	0.56	0.76	1874	1909	0.53	1.87
v	1753	1793	1.24	2.28	331	326.1	1.59	1.48
Cr	67	66.01	2.55	1.48	33	32.45	3.35	1.67

3 结语

采用 $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶矿, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪内标法 (ICP - AES) 同时测定样品中 Cu, Co, Ni, Mn, V, Cr 等元素。实验证明, 该方法发挥了电感耦合等离子体发射光谱仪多元素同时测定的技术优势, 具备精密度和准确度高、测定速度快等优点, 适用于日常分析测试工作。

参考文献:

- [1] 李洪奎, 田秀林, 王岳林, 等. 山东沂水县常庄钛铁矿地质特征及成因探讨[J]. 山东国土资源, 2010, 26(11): 5 - 11.
- [2] GB/T 4701.4 - 2008 高碘酸盐光度法测定锰量[S]. 2008.

- [3] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第三版第一分册). 二苯碳酰二肼分光光度法测定铬[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [4] 尹继先, 朱霞萍, 梁庆勋, 等. 微波消解-分光光度法测定钒钛磁铁矿中的钒[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 719 - 722.
- [5] 陈宗红, 孙明星, 楚民生, 等. 微波消解等离子体发射光谱法测定铁矿石中 14 中元素的研究[J]. 化学世界, 2006, (7): 401 - 413.
- [6] 赵希文, 闻向东. ICP-AES 法测定钒钛磁铁矿中镁锰钾钠 4 元素[J]. 分析实验室, 2004, 23(增 1): 229 - 231.
- [7] 刘爱坤. ICP-AES 法测定 70 钛铁中杂质元素[J]. 太钢科技, 2009, (1): 22 - 26.
- [8] 计子华. ICP-AES 法测定钛白粉中 14 个微量元素[J]. 分析实验室, 1992, 11(2): 57 - 60.
- [9] 胡宏卫, 陆伟星. ICP-AES 内标法测定钛铁中钛、铝、锰和铜[J]. 梅山科技, 2008, (2): 53 - 54.

Determination of Cu Co Ni V and Cr in ilmenite by Using Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry with Y - Internal Standard

WANG Qing, HUI Hanxing, ZHOU Changxiang, JIANG Yun, LV Xueqin, LIU Yaohua
(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: By using $\text{HCL} - \text{H}_2\text{NO}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{SO}_4$ to melt ore, using Y - internal standard by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP - AES) method, the method for determining Cu, Co, Ni, V and Cr in ilmenite and vanadium and titanium magnetite at the same time has been set up. The amount of fluxes, detecting lines and instrument working parameters have been selected, the matrix effects of titanium and iron, and the method for eliminating the influence of matrix by using Y - internal standard have been studied in this paper. It is showed that Y - internal standard can eliminate the influence of matrix on the detection, and the accuracy and precision of analysis results can be improved as well. Compared with classic spectrophotometry and atomic absorption spectrometry, this method has the advances of lower detection limits, higher sensitivity, simpler and faster operation. Tested by National Standard Reference Materials, the determination values are in good agreement with certified values.

Key words: Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry; Y - internal standard; ilmenite