

技术方法

## ICP-AES 法同时测定钛铁矿中钾钠钙镁钡锶锌

王卿, 回寒星, 周长祥, 吕学勤

(山东省地质科学研究所, 山东 济南 250013)

**摘要:**采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>, HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 敞口和 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>, HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 微波消解 4 种方法溶矿, 利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定, 建立了钛铁矿中钾、钠、钙、镁、钡、锶、锌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、溶矿提取酸度以及溶矿残渣进行了研究。实验结果表明: 采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 敞口溶矿, 具有检出限低、灵敏度高, 操作简便、快速等突出优点。该方法测定值与推荐值基本吻合, 分析方法的精密度满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

**关键词:**电感耦合等离子体发射光谱法; 钛铁矿; 微波消解

**中图分类号:** TD167

**文献标识码:** B

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<sup>[1]</sup>。我国具有丰富的原生钛铁矿资源<sup>[2]</sup>, 对钛铁矿的综合利用价值要求愈来愈高。目前, 对钛铁矿中钛、铁<sup>[3]</sup>等元素的测试方法已经很多, 而对钛铁矿中其他伴生元素钾、钠、钙、镁、钡、锶、锌等元素的同时测定还没见报道。该文采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 敞口、HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 微波消解、HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 敞口、HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 微波消解等 4 种方法溶矿, 电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定钛铁矿中钾、钠、钙、镁、钡、锶、锌等元素, 充分利用电感耦合等离子体发射光谱仪具备能对多元素同时进行测定, 速度快、灵敏度高且线性范围宽等的优点, 对溶矿结果进行比对, 确定采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 敞口溶矿, ICP-AES 法同时测定钛铁矿中钾、钠、钙、镁、钡、锶、锌等元素的方法最为方便、快速。

## 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, 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: 0.8 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 20 s; 长波 5 s, 曝光 2 次, 取平均值。

ETHOS1 密闭微波消解仪, 美国生产。

微波消解条件: 使用程序升温形式进行消解。在功率 1 000 W, 压力 4.0 mMPa 条件下, 依次升温 10 min 至 100℃, 保持 10 min; 再升温 10 min 至 210℃, 保持 50 min。

氩气: 高纯级(氩质量分数 ≥ 99.99%)。实验用水均为去离子交换水(电阻率为大于 18 MΩ/cm)。

### 1.2 试剂和标准溶液

#### 1.2.1 主要试剂

HCl, HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 均为优级纯。

#### 1.2.2 标准溶液

K, Na, Ca, Mg, Ba, Sr, Zn 标准储备液均从山东冶金研究院购买, 浓度均为 1 000 ug/mL。

收稿日期: 2013-06-27; 修订日期: 2013-09-26; 编辑: 王秀元

作者简介: 王卿(1974—), 女, 山东曹县人, 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: lhywangqing@126.com。

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,其浓度见表 1,酸度为 10%的王水。

表 1 混合标准溶液系列( $\rho_B/(\mu\text{g}/\text{mL})$ )

序号	K	Na	Ca	Mg	Ba	Sr	Zn
S <sub>0</sub>	0	0	0	0	0	0	0
S <sub>1</sub>	1	1	10	50	0.5	0.5	0.5
S <sub>2</sub>	10	10	100	100	1	1	2
S <sub>3</sub>	100	100	200	200	5	2	5
S <sub>4</sub>			400	400			

### 1.2.3 试样分解

HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)敞口溶矿:准确称取试料 0.100 0 g(精确至 0.000 1 g),置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加 6 mL HCl,3 mL HNO<sub>3</sub>,6 mL HF,1 mL HClO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);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 290℃加热蒸至白烟冒尽,取下稍冷,加入 5 mL 王水(1+1)于电热板上溶解片刻,用去离子水冲洗坩埚内壁,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。

HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)微波消解溶矿:准确称取试料 0.100 0 g(精确至 0.000 1 g),置于微波消解罐中,加 4 mL HCl,2 mL HNO<sub>3</sub>,6 mL HF,1 mL HClO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),加盖于微波消解器上消解。消解完后将溶液转入聚四氟乙烯坩埚中,置于电热板上加热。其步骤与敞口溶矿方法相同。

## 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,几乎每种元素都具有大量发射谱线<sup>[4]</sup>,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<sup>[5]</sup>且待测元素在样品中含量不同的原则来选择不同的发射谱线。经实验,K 选择谱线 766.491 nm;Na 选择谱线 589.592 nm;Mg 选择谱线 277.669 nm;Ca 选择谱线 317.933 nm 和 445.589 nm;Ba 选择谱线 455.403 nm;Sr 选择谱线 407.771 nm;Zn 选择谱线

213.856 nm。

#### 2.1.2 铁、钛基体的影响

由于钛铁矿中 Fe、Ti 等元素的含量相对较高,故铁、钛对 K,Na,Ca,Mg,Ba,Sr,Zn 等元素测定的影响不能不考虑。移取混合标准溶液(S<sub>3</sub>)5.0 mL 于一组 10 mL 比色管中,分别加入不同量的 Fe,Ti,定容、摇匀,按照选定的条件上电感耦合等离子体测定,以未加入 Fe,Ti 溶液的各元素发光强度为基准,其他溶液中各元素发光强度与其对比,发光强度比值结果见表 2。由表 2 可以得出 Fe,Ti 基体对待测元素结果基本无影响。

表 2 Fe,Ti 基体实验

元素	基体含 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				基体含 TiO <sub>2</sub>			
	(相当于钛铁矿样品%)				(相当于钛铁矿样品%)			
	0	12.5	25	50	0	10	20	40
K	1.00	1.01	1.00	1.01	1.00	1.00	0.99	0.98
Na	1.00	1.00	1.01	0.99	1.00	1.00	1.01	0.99
Ca <sup>①</sup>	1.00	0.99	1.01	1.01	1.00	0.99	0.99	0.98
Ca <sup>②</sup>	1.00	1.00	0.98	1.01	1.00	1.00	0.99	0.98
Mg	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99	0.99	0.98
Ba	1.00	0.99	0.99	0.98	1.00	1.00	0.98	0.97
Sr	1.00	1.00	1.01	1.02	1.00	1.01	1.02	1.03
Zn	1.00	1.00	0.99	1.01	1.00	1.00	0.99	0.98

注:①选择谱线为 317.933nm;②选择谱线为 445.589nm

#### 2.1.3 溶矿方法的选择

选取几个钛铁矿样品按照上述 4 种溶矿方法进行溶矿,测定结果进行比对,除了 Ba 由于生成 BaSO<sub>4</sub> 沉淀而使结果偏低外,K,Na,Ca,Mg,Sr,Zn 的测定结果基本一致,故选取操作最简单、流程最短的 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 敞口溶矿方法。

#### 2.1.4 酸度实验

(1)仪器酸度实验:分别移取等量的混合标准溶液于一组 10 mL 比色管中,加入不同量的王水(1+1),配制成酸度分别为 5%,10%,15%,20%,25%的混合标准溶液,按照选定的条件上电感耦合等离子体测定。结果发现随着溶液的酸度增大,各元素的发光强度在降低,说明仪器的灵敏度在降低。

(2)提取酸度实验:选取一个钛铁矿(TiO<sub>2</sub> 含量约 20%)的样品按照选定的方法溶矿,白烟冒尽后加入不同量的王水(1+1),分别制成酸度为 5%,10%,15%,20%,25%的一组溶液,再分取部分上层清液制备成酸度与标准一致的溶液,按照选定的条

件上电感耦合等离子体测定,各元素测定结果基本一致。故溶液提取酸度对待测元素无影响。

由于溶液酸度越大,仪器灵敏度越低,且酸度越大对仪器进样系统腐蚀越严重,故该法选用 10% 的测定酸度。

### 2.1.5 残渣实验

由于钛铁矿中 Ti 含量低时 Ti 不易沉淀;但 Ti 含量高时(尤其是 P 含量高时)采用 HCl - HNO<sub>3</sub> - HF - HClO<sub>4</sub> 溶矿易生成沉淀。选取一个钛铁矿(TiO<sub>2</sub> 含量约 20%)的样品按照选定的方法溶矿平行做 4 份,用致密滤膜过滤,洗净残渣,风干,做光谱半定量分析,分析结果显示残渣不含有待测元素。

## 2.2 方法的检出限

采用拟定的分析步骤,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 3。

表 3 方法检出限

元素	12 份空白测定值						检出限	
							SD	(3SD)
K <sub>2</sub> O	0.0017	0.0025	-0.0011	0.0011	0.0023	0.0011	0.001	0.004
	0.0021	0.0024	-0.0002	-0.0001	0.0025	0.0007		
Na <sub>2</sub> O	-0.0048	-0.0062	-0.0077	-0.0008	-0.0075	-0.0072	0.001	0.0040
	-0.0075	-0.0008	-0.1033	-0.0064	0.0060	-0.0060		
CaO <sup>①</sup>	0.0068	0.0078	0.0071	0.0076	0.0066	0.0070	0.000	0.0010
	0.0062	0.0073	0.0067	0.0070	0.0067	0.0070		
CaO <sup>②</sup>	0.0017	0.0072	0.0033	0.0011	0.0067	-0.0072	0.006	0.018
	-0.0116	0.005	-0.001	-0.0039	-0.0088	-0.0022		
MgO	0.0111	0.0145	-0.0189	0.0056	0.0122	0.0122	0.004	0.012
	0.0156	0.0189	0.0089	0.0111	0.0145	0.0100		
Ba	2.017	1.735	1.893	2.021	2.030	1.613	0.198	0.593
	1.875	1.588	1.805	1.677	2.160	1.576		
Sr	0.3972	0.4791	0.3918	0.4314	0.4460	0.4283	0.31	0.094
	0.4528	0.4926	0.4310	0.4268	0.4764	0.4640		
Zn	-0.0495	1.108	1.190	0.1144	-0.3131	-0.1764	0.507	1.521
	0.3183	-0.3128	-0.1586	0.1681	-0.1404	0.1003		

注: ①选择谱线为 317.9 nm; ②选择谱线为 445.5 nm, 氧化物单位为%, 其他元素为 μg/g。

## 2.3 方法的精密度与准确度

选择实验室研制的 3 个钛铁矿标样各称取 12 份按照选定的溶矿方法和选定的仪器条件测定。分析各元素的精密度(RSD)和准确度 RE(表 4)。

由表 4 可知:对于钛铁矿样品中的 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Ba, Sr, Zn 等元素,用电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定,测量结果与标样推荐值相近, RSD(n=12) < 5%, 误差小于 10%。

表 4 精密度与准确度

标准物质编号	元素 (氧化物)	本法 ωB / (μg/g)	推荐值	RSD/%	RE/%
TTK-1	K <sub>2</sub> O	0.24	0.23	1.83	4.35
	Na <sub>2</sub> O	0.55	0.54	0.89	1.85
	CaO	13.65	13.86	0.91	1.52
	MgO	8.72	8.79	1.71	0.80
	Ba	68	71.0	1.22	4.23
	Sr	338	334	0.64	1.18
	Zn	271	267	1.36	1.50
TTK-3	K <sub>2</sub> O	0.03	0.03	4.83	0
	Na <sub>2</sub> O	0.059	0.063	2.56	6.35
	CaO	0.91	0.98	1.59	7.14
	MgO	2.96	3.05	1.29	2.95
	Ba	37.1	38.5	2.67	3.64
	Sr	47.5	47.0	1.43	1.06
	Zn	490	493	1.05	0.61
TTK-5	K <sub>2</sub> O	0.20	0.21	1.34	4.76
	Na <sub>2</sub> O	0.52	0.49	1.23	6.12
	CaO	10.41	10.32	1.19	8.72
	MgO	5.63	5.78	1.28	2.60
	Ba	60.4	63.3	1.35	4.58
	Sr	347	340	2.07	2.06
	Zn	208	212	0.98	1.89

注:氧化物单位为%,其他元素为 μg/g

## 3 结论

该文采用 HCl - HNO<sub>3</sub> - HF - HClO<sub>4</sub> 敞口溶矿,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP - AES)同时测定样品中 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Ba, Sr, Zn 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] 王卿, 回寒星, 周长祥, 等. ICP - AES 内标法测定钛磁铁矿中铜、钴、镍、锰、钒、铬[J]. 山东国土资源, 2012, 28(5): 33 - 36.
- [2] 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.
- [3] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [4] 刘磊, 杨艳, 彭秀峰, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定岩石和矿物中的钼[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 318 - 320.
- [5] 陈英, 刘青峰. 微波消解样品 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中总砷[J]. 理化检验: 化学分析, 2011, 47(7): 861 - 862.

# Determination of K Na Ca Mg Ba Sr and Zn in ilmenite by Using Coupled Plasma Emission Spectrometry

WANG Qing, HUI Hanxing, ZHOU Changxiang, LV Xueqin

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract:** By using four methods, such as HCl—HNO<sub>3</sub>—HF—HClO<sub>4</sub>, HCl—HNO<sub>3</sub>—HF—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl—HNO<sub>3</sub>—HF—HClO<sub>4</sub> and HCl—HNO<sub>3</sub>—HF—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> exposure and microwave digestion of solution, using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP—AES) to determine, the method has been established for the determination of potassium, sodium, iron titanium calcium, magnesium, barium, strontium, zinc and other elements at the same time. The best instrument conditions and the analytical spectral lines for determination by using inductively coupled plasma emission spectrometer have been selected, and the effect of titanium, iron matrix, solution acidity and soluble minerals extracted residue have been studied as well. As showed by experimental results, by using HCl—HNO<sub>3</sub>—HF—HClO<sub>4</sub> open solution, it has some advantages as low limit of detection, high sensitivity, simple operation and rapid speed. Data agree well with the recommended values determined by using this method. The precision can meet the demand of “Test Quality Management Standard of Geological Laboratory”.

**Key words:** Inductively coupled plasma emission spectrometry; ilmenite; microwave digestion