

电感耦合等离子体发射光谱法 在铁矿石物相分析中的应用

毕建玲, 孙鹏飞, 陈璐, 邵长伟

(山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013)

摘要:将电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)应用于铁矿石的物相分析,并对不同相态前处理方法作了详细的叙述。样品经磁选后得到磁铁矿,用重铬酸钾容量法测定磁铁矿,采用电感耦合等离子体发射光谱法测定菱铁矿、赤褐铁矿、硫化铁和硅酸铁。对仪器条件、溶剂的选择及溶液介质影响进行了讨论,所得结果与容量法测定结果比对无显著差异,可用于铁矿石物相的测定。

关键词:铁矿石;物相分析;电感耦合;等离子体;发射光谱法

中图分类号:TF041

文献标识码:B

引文格式:毕建玲,孙鹏飞,陈璐,等.电感耦合等离子体发射光谱法在铁矿石物相分析中的应用[J].山东国土资源,2016,32(1):75-77. BI Jianling, SUN Pengfei, CHEN Lu, etc. Application in the Phase Analysis of Iron Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Shandong Land and Resources, 2016, 32(1): 75-77.

0 引言

铁是地壳中分布最为广泛的元素之一。在自然界中,已知铁矿物和含铁矿物达170余种,其中具有工业价值可作为炼铁原料的铁矿石主要有磁铁矿、赤铁矿、镜铁矿、针铁矿、褐铁矿和菱铁矿等。评价铁矿床的经济价值和计算的矿床储量并不取决于铁的绝对含量,而与铁在矿石中存在的状态及其含量有关^[1-2]。因此,对铁矿石进行地质评价和工业利用时,铁矿石的物相分析就成为一项必不可少的工作。根据我国最新的地质勘查规范(DZ/T0200-2002),铁矿石的物相分析要求测定的相态有磁铁矿、菱铁矿、赤褐铁矿、硫化铁、硅酸铁共5相。

铁矿石的物相分析方法主要是比色法,容量法,原子吸收法等,分离后的溶液要经过多步处理,手续冗长繁琐。该文在前人研究成果的基础上^[3-10],建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定铁矿石物相的快速分析的新方法。样品经磁选后得到磁铁矿,采用重铬酸钾容量法测定铁。剩余溶液经乙酸水浴溶解后得菱铁矿;残渣经含氯化亚锡的

盐酸溶液水浴溶解后得赤褐铁矿;残渣经王水溶解得硫化铁;残渣经HF-HClO₄-HCl-HNO₃四酸溶解蒸干,王水复溶后,得硅酸铁;采用ICP-AES测定铁含量。

1 实验部分

1.1 主要试剂

铁标准溶液(500 mg/L):准确称取光谱纯三氧化二铁0.7149 g置于150 mL烧杯中,加入100 mL盐酸(1+1),完全溶解后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。重铬酸钾标准溶液:取重铬酸钾基准约30 g左右,150℃烘1 h后,称取24.5150 g定容至2 L蒸馏水中,此时 $\rho(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=0.04167\text{ mol/L}$ 。氟化钾、氯化亚锡、中性红、二苯胺磺酸钠、乙酸、氯化亚锡、盐酸、硝酸均为分析纯。

1.2 仪器及参数

ICP-5000电感耦合等离子体原子发射光谱仪(聚光科技(杭州)股份有限公司),双向和垂直观测,观察位置自动优化,中阶梯光栅的二维分光系

收稿日期:2015-04-09;修订日期:2015-05-18;编辑:陶卫卫

作者简介:毕建玲(1982—),女,山东济南人,工程师,主要从事岩矿测试工作;E-mail:s020305@163.com

统,自激式全固态射频电源,科研级高速背照式 CCD。仪器工作参数如表 1 所示。

表 1 仪器工作参数

射频功率/ W	冷却气流量/ (L·min ⁻¹)	辅助气流/ (L·min ⁻¹)	雾化器流量/ (L·min ⁻¹)	泵速/ (r·min ⁻¹)
1200	12	1.0	0.6	50

1.3 实验方法

1.3.1 磁铁矿的测定

准确称取 1.000 g 样品置于 150 mL 烧杯中,加入 50~60 mL 水,用磁铁在烧杯底部来回移动,将磁铁上吸附的磁性矿物移入另一烧杯中,用水冲磁性矿物于烧杯中,重复操作直至试样中磁性矿物全部洗净为止,继而在盛有磁性矿物的第 2 个烧杯中进行磁选,将磁性矿物移入第 3 个烧杯中,直至第 2 个烧杯中磁性矿物全部洗净;合并第一、二烧杯中非磁性矿物,将第 3 个烧杯中磁性矿物和水,加热浓缩至小体积加入盐酸 15 mL 低温下分解试样,用氯化亚锡还原后,重铬酸钾容量法测定铁。

1.3.2 菱铁矿的测定

将非磁性部分转移至 250 mL 烧杯中,加入 12 mL 冰乙酸,加水至 100 mL,在沸水浴上浸取 1 h,并用玻璃棒不时搅动,取下过滤,用水冲洗沉淀 6~7 次,滤液定容至 250 mL 容量瓶中,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定铁量。

1.3.3 赤褐铁矿的测定

将浸取菱铁矿后的残渣转移至原烧杯,加入 3 g 氯化亚锡,35 mL 盐酸加水至 100 mL;水浴浸取 1 h,并用玻璃棒经常搅动,取下过滤,用 5% 盐酸溶液洗涤沉淀 6~7 次,滤液定容至 100 mL 容量瓶中,用 ICP-AES 测定铁量。

1.3.4 硫化铁的测定

将浸取赤褐铁矿后的不溶残渣转放入瓷坩埚中灰化,将灰化后的沉淀移入烧杯中,加入王水 15 mL,加热使试样完全溶解,取下过滤,洗涤沉淀 6~7 次,滤液转移至 100 mL 容量瓶中,用 ICP-AES 测定铁量。

1.3.5 硅酸铁的测定

将浸取硫化铁后的不溶残渣转连同滤纸放入聚四氟坩埚中,加入 4 mLHF,2 mLHClO₄,15 mL 王水,置于电热板上蒸干后,加入 2 mL 王水复溶,转移定容至 50 mL 比色管中,用 ICP-AES 测定铁量。分析流程如图 1 所示。

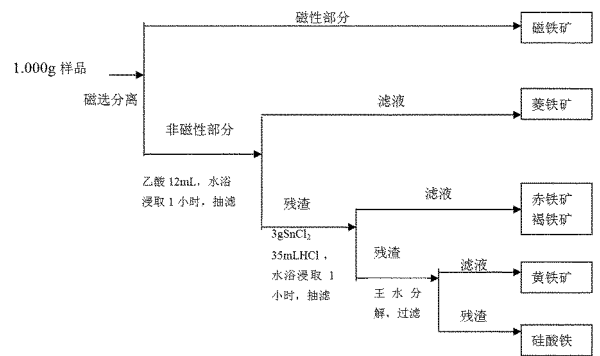


图 1 铁矿石物相分析流程图

2 结果与讨论

2.1 分析波长的选择

ICP-AES 测定元素选择分析线时,要综合考虑分析强度、干扰情况及稳定性,选择干扰少、背景低信噪比高的特征谱线。该实验选择 238.204 nm,此谱线干扰少、精密度高、稳定性好。

2.2 仪器条件的优化

ICP-AES 仪器条件的优化,主要包括了射频功率的选择、载气流速的选择、等离子气流速的选择和样品进样速度的选择。该文以铁标准溶液(10 mg/L)在波长 238.204 nm 下考察射频功率、载气量及泵速的影响,选取信号强度高、背景等效浓度最小为最佳工作条件。该文确定的优化条件为:选择射频功率 1 200 W,冷却气 12 L·min⁻¹,辅助气 1.0 L·min⁻¹,雾化器 0.6 L·min⁻¹,泵速 50 r·min⁻¹。

2.3 溶剂的选择

物相分析根据元素和化合物的化学性质差异,采用溶解的方法分离不同相态,然后测定其组成和含量。

菱铁矿易溶于乙酸,分离菱铁矿要严格控制乙酸的浓度,浓度过高会使部分赤铁矿、褐铁矿及硅酸铁溶解,影响结果测定,浓度过低会使菱铁矿溶解不完全,故溶液浓度控制在 2 mol/L^[7-9]。

赤褐铁矿采用氯化亚锡溶解,溶液浓度控制在 3%。硫化铁采用王水直接溶解。

硅酸铁用氢氧化钠熔融法可以溶解^[11],但氢氧化钠介质对 ICP-AES 测定铁量的影响很大,该文研究发现用 HF-HClO₄-HCl-HNO₃ 四酸溶解蒸干,王水复溶后,得到澄清透亮的溶液,且测定结果与碱熔得到的结果是一致的。

2.4 溶液介质对测定铁量的影响

2.4.1 乙酸介质的影响

由于乙酸具有很强的挥发性,挥发性物质对 ICP-AES 的反射功率具有较大的影响,从而影响仪器的稳定性,超过一定浓度的乙酸介质直接导致仪器熄火。该文讨论了乙酸浓度为 0.40, 0.80, 1.00, 1.50, 2.00, 4.00 mol/L 时乙酸对测定铁量(4%)时强度的影响,如图 2 所示,可以看出定乙酸的浓度越大,对测定铁的强度影响越大,导致测定结果就越偏高。当乙酸浓度在 0.8~2 mol/L 时趋于稳定,当乙酸浓度达到 6 mol/L 时等离子体自动熄火。因此测定时乙酸的浓度越小越好,但乙酸浓度越小定容体积就越大,铁含量越低使其误差增大,综合考虑乙酸浓度约为 1.00 mol/L。

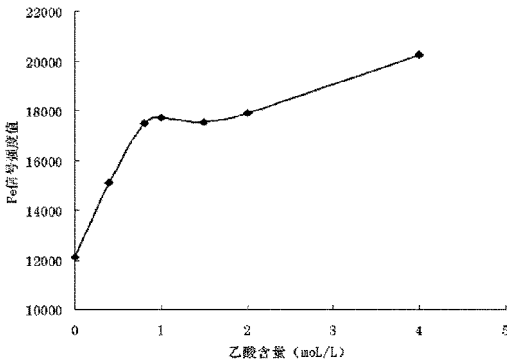


图2 乙酸对铁信号强度的影响

2.4.2 氯化亚锡介质的影响

氯化亚锡中锡含量对测定铁时的影响,该文讨论了氯化亚锡含量为 0.6%, 1.2%, 1.5%, 2.0%, 3.0%, 6.0% 时氯化亚锡对测定铁量(4%)时强度的影响如图 3 所示,可以看出氯化亚锡的含量高低对测定铁量没有直接的影响,因此赤褐铁矿的定容体积没有要求,为方便测定该文定容体积为 100 mL。

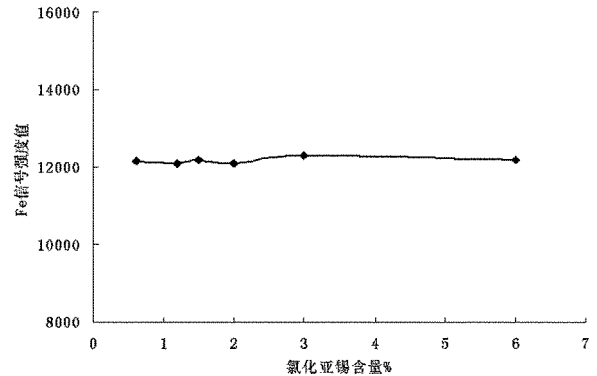


图3 氯化亚锡对铁信号强度的影响

2.5 方法比对试验

该文采用传统的容量法(VOL)和 ICP-OES 测定铁量方法对国家一级标准物质 GBW07271, CBW07272, GBW07273, GBW07276 分别进行测定,得到的结果如表 2 所示,结果表明 ICP-AES 测定铁物相分析的方法是可行的。

表2 两种方法对比试验数据

标准物质	菱铁矿			赤褐铁矿			硫化铁			硅酸铁		
	ICP	VOL	标准值	ICP	VOL	标准值	ICP	VOL	标准值	ICP	VOL	标准值
GBW07271	15.80	15.75	15.60	16.33	16.40	16.50	0.90	0.89	0.90	1.32	1.32	1.30
GBW07272	1.89	1.79	2.00	2.55	2.48	2.60	0.68	0.69	0.70	0.81	0.79	0.80
GBW07273	4.39	4.55	4.50	2.33	2.33	2.20	6.33	6.35	6.40	0.67	0.71	0.70
GBW07276	0.32	0.31	0.30	0.36	0.37	0.30	0.05	0.05	0.03	1.32	1.26	1.30

3 结论

该文针对经典的铁矿石物相分析方法的分析步骤繁琐、周期长等缺点,建立了采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铁矿石物相的分析方法。讨论了溶剂选择和溶液介质的影响,确定了采用酸性介质对元素测定干扰较小,准确度高,以及乙酸浓度约为 1.00 mol/L 等实验条件。与其他方法比较,此方法具有检出限低,线性范围宽,操作简单方便,精密度和准确度高,检测速度快的优点;样品溶解和分离时

取样量少,使铁矿石物相溶解完全,分离时间缩短,能快速、准确地测定铁矿石物相及铁矿石在自然界的赋存状态。

参考文献:

- [1] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京:地质出版社, 2007: 43-55.
- [2] 张惠斌. 矿石和工业产品化学物相分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992: 142-146.
- [3] 芮李竹. 一般铁矿石的物相分析[J]. 福建分析测试, 2010, 19(1): 64-67.

- [4] 王淑珍,王洪娟.铁矿石的物相分析[J].黑龙江冶金,1997,(2):31-34.
- [5] 赵亚娟.浅谈铁矿石的物相分析[J].科技资讯,2011,(17):98-99.
- [6] 郭茂生,唐肖玫.铁矿石物相分析标准物质的研制[J].岩矿测试,1996,15(4):311-318.
- [7] 尹明,李家熙.岩石矿物分析(4版三分册)[M].北京:地质出版社,2011:737-751.
- [8] 张玲玲,杨向东.ICP-OES法测定铁矿石中的总铁[J].河南职业技术学院学报(职业教育版),2013,(5):77-78.
- [9] 孟晓龙.铁矿石物相分析与研究[J].中国化工贸易,2013,(8):258-259.
- [10] 黄宝贵.我国化学物相分析的进展[J].分析化学,1999,27(12):1454-1461.
- [11] 黄宝贵.铁矿石化学物相分析中硅酸铁的分离测定方法述评[J].岩矿测试,2010,29(2):169-174.

Application in the Phase Analysis of Iron Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

BI Jianling, SUN Pengfei, CHEN Lu, SHAO Changwei

(Shandong Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: The inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was applied in the phase analysis of iron ores, and pre-treatment methods of different phases have been introduced in detail. Magnetite deposit can be gained after magnetic separation, and determined by using potassium dichromate volumetric method. Siderite, hematite limonite, iron sulfide and iron silicate can be determined by the inductively coupled plasma emission spectrometry. In this paper, the instrument conditions, solvent selection and the impact of media solutions have been discussed. The results are not different with the capacity assay results, so this method can be used to determine the phase of iron ores.

Key words: Iron ores; phase analysis; Inductively coupled; plasma emission; spectrometry