

电感耦合等离子体发射光谱法 测定钛铁矿中主、微量元素

赵伟^{1,2}, 王卿¹, 张会堂¹, 成学海¹, 夏传波¹, 姜云¹, 吕振生¹

(1.山东省地质科学研究所, 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013; 2.济南大学化学与化工学院, 山东 济南 250000)

摘要:采用氢氟酸-盐酸-硝酸-硫酸四酸溶矿,建立了电感耦合等离子体发射光谱仪法(ICP-AES)同时测定钒钛磁铁矿、钛铁矿中铝、钙、镁、钾、钠、锰、钛、铬、锶、锌和钒11种元素的方法。对最佳仪器条件及分析谱线进行了优化筛选,并探讨了4种消解方法及酸度对测定的影响。实验结果表明:ICP-AES法测定钒钛磁铁矿、钛铁矿中铝、钙、镁、钾、钠等元素,与原子吸收光谱法、分光光度法、滴定法、重量法等单一元素测定方法相比较,具有检出限低、灵敏度高、测量范围宽、操作简便,适合大批量样品测定等突出优点。方法准确度(RE)小于10%,元素精密性(RSD, $n=12$)为0.68%~5%。采用国家一级标准物质进行了方法验证,取得了令人满意的结果。

关键词:钛铁矿;电感耦合等离子体发射光谱仪;四酸溶矿

中图分类号: O657.31; S151.93

文献标识码: B

引文格式:赵伟,王卿,张会堂,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中主、微量元素[J].山东国土资源,2018,34(5):107-110. ZHAO Wei, WANG Qing, ZHANG Huitang, etc. Determination of Main and Trace Elements in Ilmenite by Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Method[J]. Shandong Land and Resources, 2018, 34(5): 107-110.

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。同时,钛铁矿还可用来炼制铁及其他金属元素,具有重要的开采利用价值,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矿石质量及开发利用的前提。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水平等具有重要意义。

目前,钛铁矿中 Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , MnO , TiO_2 , Cr , Sr , Zn 和 V 等主次量成分的分析往往采用与之相近的钒钛磁铁矿分析方法,一般采用容量法、比色法或原子吸收法^[1]完成,虽然具有所

需设备简单、分析结果准确等优点,但一般操作繁琐,周期长、成本高,化学试剂用量大,不能进行多元元素的同时测定。随着现代分析仪器的应用,采用仪器分析代替经典常量分析测定在钛铁矿测定中得到越来越多的应用。朱忠平等^[2]采用熔融制样-X射线荧光光谱法测定了钛铁矿 Ti , Fe , Si , Al 等11种主、次量成分;袁家义等^[3]采用熔融玻璃片法制样,X射线荧光光谱法测定钛铁矿中 Fe , Ti , Si , Al , Ca , Mg , Mn 等11种主次量组分;张锂等^[4]采用微波消解-离子交换树脂分离,石墨炉原子吸收光谱法测定钛铁矿中的砷。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、精密性好,可多元素同时测定,测定速度快等优点,已被广泛应用于地质样品测定^[5-7]。王卿等^[8-10]采用碱熔和酸溶等方法,分别在不同体系中测定了钛铁矿中 Cr , P , V , Mn , K 等元素;沈春

收稿日期:2018-04-08;修订日期:2018-04-17;编辑:陶卫卫

作者简介:赵伟(1982—),女,山东济南人,高级工程师,主要从事地质样品测试技术研究;E-mail:wszhaowei@mail.sdu.edu.cn

春^[11],魏佚^[12],巨力佩^[13]分别采用 ICP-AES 研究了钛铁矿中 Ti 的测定。该文在前人工作基础上,采用氢氟酸-盐酸-硝酸-硫酸四酸溶矿,建立了电感耦合等离子体发射光谱仪法(ICP-AES)同时测定钒钛磁铁矿、钛铁矿中铝、钙、镁、钾、钠、锰、钛、铬、锶、锌和钒 11 种元素的方法。采用硫酸溶矿,解决了钛铁矿复溶易水解产生沉淀的问题,方法操作简单,可实现包括 Ti 等 11 项元素的同步分析。

1 实验部分

1.1 仪器及其参数条件

美国热电公司生产电感耦合等离子体发射光谱仪(IRIS Intrepid II XSP)。F 发生器功率为 1 250 W;辅助气流量为 0.6 L/min;雾化气压力为 193.06 kPa;蠕动泵转速为 100 r/min;短波曝光时间为 10 s;长波曝光时间为 5 s;重复测定 2 次。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准溶液:Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti, Cr, Sr, Zn 和 V 等元素标准储备溶液从山东省冶金研究院购买,各元素浓度均为 1 000 ug/mL。

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,工作曲线所需溶液与样品溶液一同配制,具体浓度见表 1。

HCl(优级纯),HNO₃(优级纯),HF(优级纯),H₂SO₄(优级纯),实验用水均为去离子交换水(电阻率大于 18 MΩ/cm)。

表 1 标准溶液系列(mg/L)

元素	校准溶液				
	溶液 1	溶液 2	溶液 3	溶液 4	溶液 5
Al, Ca, Mg	0.0	50.0	100.0	150.0	200.0
K, Na	0.0	5.00	10.0	50.0	100.0
Ti	0.0	50.0	100.0	150.0	200.0
Mn, Cr, V	0.0	0.5	1.0	5.0	50.0
Zn	0.0	0.20	0.50	5.0	10.0
Sr	0.0	0.20	0.50	1.0	2.0

1.3 样品分解

样品预先在 105 °C 烘 3 h。称取试料置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用几滴水润湿,加入 5 mL 盐酸,盖上坩埚盖,将坩埚放在控温电热板上,控温为 120 °C,分解试样 0.5 h,再加入 3 mL 硝酸,继续在控温电热板上分解试样 1 h,关闭电源,冷却后加盖,过

夜。开启控温电热板,揭去坩埚盖,加入 6 mL 氢氟酸,1 mL 硫酸,控温 150 °C 分解试料 2 h;升温至 230 °C,继续分解试样至白冒几乎冒尽,再加入 1 mL 硫酸,冲洗内壁,继续分解试样至白冒几乎冒尽。取下聚四氟乙烯坩埚,加入 5.0 mL 王水,放在电热板上加热复溶 5 min 后,用去离子水冲洗坩埚内壁,继续加热复溶 10 min。将溶液冷至室温,转移到 25 mL 聚乙烯比色管中,用去离子水稀释至刻度、摇匀,放置过夜。用于测量 K₂O, Na₂O, Cr, Sr, V, Zn 等元素。准确吸取 10 mL 溶液于 25 mL 聚乙烯比色管中,用 10% 王水(V/V,下同)定容至 20 mL,用于测量 Al₂O₃, CaO, MgO, MnO, TiO₂ 等元素,随同试样作空白试验。

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。由于部分主量元素含量较高,为避免信号饱和,则应选择次灵敏线,通过实验,确立钒钛磁铁矿、钛铁矿石中待测元素的最佳分析谱线波长、光谱级次(表 2)。

表 2 元素分析谱线、检出限和测定范围

元素	波长 (nm)	级次	谱线强度 (10 ³)	检出限	测定下限
Al%	308.215	109	350	0.04	0.11~10
Ca%	317.933	105	300	0.04	0.11~5.0
Ca%	445.589	75	6	0.04	0.12~20.0
Cr×10 ⁻⁶	267.716	125	1000	3	9~5000
Mg%	277.669	121	10000	0.04	0.12~20.0
Mn%	257.610	130	10000	0.0006	0.003~1.0
Na%	589.592	57	500	0.01	0.03~1.0
K%	766.491	44	90	0.01	0.018~1.0
Ti%	283.216	118	70	0.01	0.04~18.0
V×10 ⁻⁶	292.402	115	1800	3	9~5000
Zn×10 ⁻⁶	213.856	157	3000	2	6~1000

2.1.2 试料分解方法的选择

对于仪器分析方法,样品的分解方法至关重要,该方法选择 4 种溶矿体系,即敞开 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 溶矿、敞开 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿、密

闭 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿和 Na₂O₂ 熔矿体系,采用钛铁矿国家一级标准物质 GBW07838 ~ GBW07842 进行样品分解实验。

试验结果表明:HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 敞口溶矿、HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 敞口溶矿和 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 密闭压力溶矿中被测元素除 TiO₂ 和 Cr 外其他元素分析结果与标准值基本一致;而采用 HClO₄ 溶矿中 Ti 易水解生成沉淀,沉淀一旦生成即使用浓王水也难以提取;Cr 结果偏低,因生成的氯化铬酰高温易挥发的原因。由于密闭压力 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿流程长,不宜掌握,故选择 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 敞口溶矿。

2.1.3 溶矿提取酸度的影响

由于目前用于仪器分析的矿石多用王水提取,故该方法也选用王水提取。用国家一级标准物质 GBW07841 按照该实验拟定的熔矿方法熔矿作酸度实验,最后提取时加入 50% 的王水 2.5, 5, 7.5, 10 mL, 配制成酸度分别为 5%, 10%, 15%, 20% 的溶液,上机测定,每个酸度平行做 4 份,取平均值结果见表 3。

由表 3 可以看出采取敞口 HCl-HNO₃-HF-H₂SO₄ 溶矿,提取酸度从 5% ~ 20%,测定结果在允许误差范围内基本一致,可见提取酸度对测定结果影响不大,故该法地质样品普遍采用的 10% 酸度。

表 3 提取酸度实验

元素	5%	10%	15%	20%
TiO ₂	19.67	19.58	19.87	19.71
Al ₂ O ₃	2.24	2.25	2.23	2.22
CaO	6.62	6.61	6.64	6.61
MgO	2.67	2.64	2.69	2.67
K ₂ O	0.16	0.16	0.16	0.16
Na ₂ O	0.37	0.37	0.37	0.37
MnO	0.55	0.55	0.54	0.55
V	1359	1361	1346	1347
Sr	303	303	302	301
Cr	82	83	81	83
Zn	158	157	159	157

2.2 方法的检出限及测定下限

采用拟定的实验方法,做 12 份空白溶液,以标准偏差(S)的 3 倍计算方法的检出限,测定下限为检出限的 3 倍^[14],结果见表 2。

实验表明,该方法检出限与测定下限明显优于传统比色法的检出限。

2.3 方法的精密度与准确度

选择国家一级标准物质 GBW07838、GBW07839、GBW07841,按照样品分析步骤,平行测定 12 次,精密度、准确度结果见表 4。结果表明,方法 RSD 均小于 5%,且 RE 均小于 10%,其准确度和精密度能够满足地质样品分析的要求。

表 4 方法的精密度和准确度

元素	平均值	RSD (n=12) / RE (%)			平均值	RSD (n=12) / RE (%)			平均值	RSD (n=12) / RE (%)		
		标准值	(n=12) / %	RE (%)		标准值	(n=12) / %	RE (%)		标准值	(n=12) / %	RE (%)
样品编号	GBW07838				GBW07839				GBW07841			
Al ₂ O ₃	5.18	5.19	0.48	-0.19	4.24	4.23	0.69	0.23	2.22	2.21	0.59	0.44
CaO	13.92	13.86	0.43	0.43	3.87	3.86	0.36	0.25	6.57	6.69	0.48	1.73
MgO	8.80	8.79	0.73	0.11	19.45	19.40	0.52	0.25	2.71	2.88	0.86	5.84
K ₂ O	0.22	0.23	1.35	-4.34	0.023	0.021	1.36	9.52	0.16	0.17	1.85	6.63
Na ₂ O	0.53	0.54	0.53	-1.85	0.12	0.12	0.74	0	0.40	0.39	0.69	1.83
MnO	0.33	0.32	0.52	3.12	0.27	0.28	0.63	-3.57	0.61	0.62	0.72	2.10
TiO ₂	8.94	8.96	0.66	-0.22	2.96	2.95	0.39	0.33	19.79	19.83	0.40	0.22
V	675	681	0.78	-0.88	306	303	0.63	0.99	1286	1326	0.55	3.01
Cr	48.1	47.4	3.12	1.47	918	916	3.02	0.21	85.9	82.1	2.97	4.62
Zn	270	267	0.75	1.12	393	390	0.78	0.76	162	162	0.83	0.10
Sr	330	334	0.63	-1.19	54.3	53.5	0.66	1.49	317	308	0.77	2.95

3 结论

该方法通过实验考察了多种溶矿体系对钛铁矿 ICP-AES 法测定 Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O,

MnO, TiO₂, Cr, Sr, Zn 和 V 等多种成分的影响,最终优化出最佳实验条件,实现了样品的多元素同时测定,降低了测定检出限,并大大提高了工作效率。该方法样品制备操作简便,成本低廉,工作效率高,易

于推广,适合于大批量样品多元素的同时测定。

参考文献:

- [1] 郑永凤,王玉清. ICP-AES 测定金红石、钛铁矿、钛铀矿中 13 元素[J]. 分析测试学报, 1985, 4(1): 13-17.
- [2] 朱忠平,李果会. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钛铁矿中主次组分[J]. 冶金分析, 2013(33): 32-36.
- [3] 袁家义,吕振生,姜云. X 射线荧光光谱熔融制样法测定钛铁矿中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2007(26): 158-160.
- [4] 张铨,韩国才. 微波消解-树脂分离-石墨炉原子吸收光谱法测定钛铁矿中砷[J]. 冶金分析, 2007, 27(1): 35-38.
- [5] 赵庆令,李清彩,孙宁,等. 电感耦合等离子体原子光谱法测定土壤样品中 25 个元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 191-193.
- [6] 赵庆令,李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中 54 种组分[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 75-78.
- [7] 艾军,陶德刚,李素芝. ICP-AES 直接测定地质样品中微量稀土元素[J]. 武汉化工学院学报, 2011, 23(1): 18-20.
- [8] 王卿,赵伟,张会堂,等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中铬磷钒[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 971-974.
- [9] 王卿,回寒星,周长祥,等. ICP-AES 内标法测定钛铁矿中铜钴镍锰钒铬[J]. 山东国土资源, 2012, 28(5): 33-36.
- [10] 王卿,回寒星,周长祥,等. ICP-AES 法同时测定钛铁矿中钾钠钙镁钡锶铈[J]. 山东国土资源, 2013, 29(10): 100-102.
- [11] 沈春春. 等离子体发射光谱仪测定钛铁矿中钛含量[J]. 化工时刊, 2016, 30(4): 30-32.
- [12] 魏轶,谈建安,余志峰,等. ICP-AES 测定钛铁矿、钒钛磁铁矿中的钛[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1492-1495.
- [13] 巨力佩,季伟,张旺强. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钒钛铁矿中二氧化钛[J]. 分析测试技术与仪器, 2013, 19(2): 88-91.
- [14] 高若梅,刘鸿皋. 检出限问题讨论-IUPAC 及其检出限的定义的综合探讨和实验论证[J]. 分析化学, 1993, 21(10): 1232-1236.

Determination of Main and Trace Elements in Ilmenite by Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Method

ZHAO Wei^{1,2}, WANG Qing¹, ZHANG Huitang¹, CHENG Xuehai¹, XIA Chuanbo¹, JIANG Yun¹, LV Zhensheng¹

(1. Shandong Institute of Geological Sciences, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of Land and Resources, Shandong Key Laboratory of Geological Processes and Resource Utilization in Metallic Minerals, Shandong Jinan 250013, China; 2. Chemistry and Chemical Engineering College of Jinan University, Shandong Jinan 250000, China)

Abstract: After using hydrofluoric acid-hydrochloric acid-nitric acid-sulfuric acid to dissolve ores, the method for determining aluminum, calcium, magnesium, potassium, sodium, manganese, titanium, chromium, strontium, zinc and vanadium in vanadium-titanium magnetite and ilmenite at the same time by using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-AES) has been established. The optimal instrument conditions and analytical lines have been optimized for screening, and four digestion methods and the effect of acidity on the determination have been studied. As showed by the experimental results, comparing with atomic absorption spectrometry, spectrophotometry, titration and gravimetry methods for determining single element, ICP-AES method has outstanding advantages for determining aluminum, calcium, magnesium, potassium, sodium and other elements in vanadium-titanium magnetite and ilmenite, such as low detection limit, high sensitivity, wide measuring range, simple operation, and suitability for large-scale sample measurement. The accuracy of the method (RE) is less than 10%, and the element precision (RSD, $n=12$) is 0.68%~5%. Method validation has been carried out by using national-level reference materials. It is proved that the result is satisfied

Key words: Ilmenite; inductively coupled plasma emission spectrometer; tetrahydrate