

文章编号: 0254 - 5357(2014)04 - 0497 - 04

电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中磷镁铝铁

吴迎春¹, 岳宇超², 聂峰¹

(1. 陕西理工学院化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001;

2. 汉中谱惠测试有限公司, 陕西 汉中 723001)

摘要: 运用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)分析磷矿石样品中的多元素,通常采用氢氟酸 + 盐酸 + 硝酸混合酸分解磷矿石样品,其中的氢氟酸是为了彻底分解地质样品中以硅酸盐形式存在的待测元素,但赶除氢氟酸的程序繁琐。本文在实际工作中发现,仅需测定磷矿石中的磷、镁、铝、铁元素时,可不加氢氟酸,四种元素的分析结果已能满足要求,这可能是与样品处理过程中生成的少量氢氟酸有关。为了验证不加氢氟酸的样品分解能力,采用浓硝酸 - 浓盐酸混合酸(体积比1:1)加热分解试样,稀酸浸取,溶液冷却定容后直接用ICP - AES测定。分析结果显示溶样酸中是否含有氢氟酸,对磷、镁、铝、铁的测定结果不存在显著影响。方法检出限为磷 100 $\mu\text{g/g}$ 、镁 0.3 $\mu\text{g/g}$ 、铝 20 $\mu\text{g/g}$ 和铁 6 $\mu\text{g/g}$ 。经国家一级标准物质分析验证,方法精密度(RSD)小于5.0%,相对误差小于1.5%。本方法针对性强,分析快速准确,适用于实际工作中不包括钙和硅元素在内的磷矿石简项测定。

关键词: 磷矿石; 磷; 镁; 铝; 铁; 浓硝酸 - 浓盐酸酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P578.92; O657.31

文献标识码: B

磷矿石是生产磷肥和复合肥的主要农业化工矿物原料。磷矿石中的铝、铁是有害成分,会降低五氧化二磷的转化率从而影响肥料的质量。因此在地质勘查和工业应用时,准确测定磷矿石中铝、铁的含量,可供工业生产工艺流程设计作为参考。

磷矿石中磷、镁、铝、铁的分析一直采用经典化学分析方法^[1]。在国家标准方法中 P_2O_5 的分析采用磷钼酸喹啉重量法和容量法, MgO 采用原子吸收光谱法和容量法测定, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 采用可连续滴定或分光光度法测定^[2-3]。这些传统分析方法只能检测单一元素,由于存在复杂的干扰,使分析步骤冗长、操作条件要求高,已不能满足大批量样品快速分析要求^[4-7]。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)已经被应用于磷矿石样品的多元素同时测定。运用ICP - AES分析磷矿石,样品消解方法有酸溶和碱熔两种类型^[8-10]。酸溶法通常采用氢氟酸 + 盐酸 + 硝酸等强氧化性混合酸,其中的氢氟酸是为了彻底分解地质样品中以硅酸盐形式存在的待测元素,但在溶样时要将氢氟酸赶出,以避免对玻璃进样系统的腐蚀和对一些测定元素的干扰^[11-17],

样品前处理比较复杂。已有研究表明,仅采用盐酸分解磷矿石,可以准确测定五氧化二磷的含量^[18],本文借鉴该文献成果,在实际工作中发现,如果磷矿石只需测定磷、镁、铝、铁四个元素时,可不加氢氟酸,分析结果已能满足要求,这可能是与样品处理过程中生成的少量氢氟酸有关。为了验证不加氢氟酸的样品分解能力,本文采用浓硝酸 + 浓盐酸混合酸(体积比1:1)加热分解试样,不需要蒸酸过程,实现了一次溶样可同时快速测定磷矿石中磷、镁、铝、铁四种元素,方法简单快速,准确度高。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

SPS 8000 单道扫描型电感耦合等离子体发射光谱仪(北京海光仪器公司),中阶梯平面衍射光栅和全息凹面衍射光栅;进口双光电倍增管检测器;高效玻璃同心雾化器;磷、镁、铝、铁的分析波长依次为 213.618 nm、279.553 nm、396.152 nm、259.94 nm,仪器其他工作参数见表1。

收稿日期: 2013 - 07 - 05; 修回日期: 2013 - 09 - 14; 接受日期: 2014 - 01 - 10

作者简介: 吴迎春,副教授,主要从事光谱分析、流动注射化学发光分析研究。E-mail: 1150564649@qq.com。

表1 ICP-AES 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-AES instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
载气(Ar)流量	0.5 L/min	功率	1200 W
辅助气(Ar)流量	0.6 L/min	雾化气压力	0.2 MPa
冷却气(Ar)流量	16 L/min	光室温度	(38 ± 0.1) °C

1.2 标准溶液及主要试剂

磷标准储备溶液:称取已烘干的 4.3931 g 磷酸二氢钾,溶于少量水中,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀。磷浓度为 1.00 mg/mL。

磷、镁、铝、铁单元素标准储备溶液:1000 μg/mL(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。

磷、镁、铝、铁标准工作溶液:稀释各元素标准储备溶液,配制的混合标准工作溶液浓度系列见表 2,空白溶液为 5% 的盐酸。

所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

表2 混合标准溶液系列浓度

Table 2 The concentration of mixed standard solution series

元素	浓度(μg/mL)				
	空白溶液	标准系列1	标准系列2	标准系列3	标准系列4
P	0	50	100	200	500
Mg	0	10	50	100	200
Al	0	10	20	50	100
Fe	0	10	20	50	100

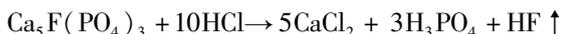
1.3 实验方法

称取样品 0.1000 g 于 150 mL 锥形瓶中,加 15 mL 浓硝酸 + 浓盐酸混合酸(体积比 1:1),在 300 °C 电热板上加热至沸腾,消解至近干,取下稍冷,再加入 5 mL 混合酸,用蒸馏水冲洗瓶壁,低温加热,取下冷却至室温,定容至 100 mL 容量瓶中。待 ICP-AES 测定。

2 结果与讨论

2.1 溶样条件选择

磷矿石的主要成分为氟磷酸钙 [(Ca₅F(PO₄)₃)],与盐酸的主要反应式如下:



反应生成的 HF 可以与磷矿石中的二氧化硅和硅酸盐反应^[18]。同时,矿石中的碳酸盐和金属氧化物亦与盐酸反应,生成氯化物而溶于水。在实际工作中发现,只需测定磷矿石中的磷、镁、铝、铁元素时,可不加入氢氟酸,分析结果已能满足要求。为了

验证不加入氢氟酸的样品分解能力,采用浓硝酸 + 浓盐酸混合酸(体积比 1:1)溶样,用磷矿石国家标准物质 GBW 07212 进行溶样效果对比实验,结果见表 3。分析结果显示,溶样酸中是否含有氢氟酸,P、Mg、Al、Fe 的测定结果没有显著性差异,本方法处理样品可靠。样品中 Ca 和 Si 的测定值与标准值比较,误差较大;K 和 Na 的分析基本满足要求,但是磷矿石的简项分析中 K、Na 基本不需要测定,不在本文方法的考察范围内。

表3 两种混合酸溶解标准物质 GBW 07212 的分析结果

Table 3 The analytical results of elements in standard sample GBW 07212 with two mixed acid systems

标准物质 编号	待测 元素	标准值 (%)	测定值(%)	
			浓硝酸 + 浓盐酸 (1:1)	氢氟酸 + 盐酸 + 硝酸 (1:1:1)
GBW 07212 (磷矿石)	P ₂ O ₅	6.06	6.09	6.03
	MgO	7.12	7.13	7.14
	Al ₂ O ₃	4.06	4.08	4.06
	Fe ₂ O ₃	3.08	3.12	3.07
	CaO	19.42	17.33	19.44
	SiO ₂	38.8	2.11	-
	K ₂ O	2.63	2.44	2.64
	Na ₂ O	0.14	0.12	0.13

2.2 基体效应和谱线干扰

磷矿石中微量和常量元素含量相差较大,磷、镁、铝、铁作为主体元素,其他的共存元素对主体元素的干扰比较小。通过选择待测元素的不同分析线,结果表明,共存元素在待测元素的分析线之处干扰很小,可采用基体匹配法消除基体影响。同时研究了各主体元素的图谱及背景,确定了相应的扣背景位置,通过仪器自带软件采用离峰校正法消除了连续背景干扰。

2.3 方法检出限

按前述分析方法,处理 1 份浓度略高于检出限的标准溶液和 1 份试剂空白分别测定 3 次和 11 次,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议,按照本法的分析步骤和条件,测定和计算方法检出限。方法检出限分别为磷 100 μg/g、镁 0.3 μg/g、铝 20 μg/g 和铁 6 μg/g。

2.4 方法精密度及准确度

将磷矿石国家标准物质 GBW 07212、GBW 07211 分别称取 6 份,按 1.3 节方法处理并测定,结果见表 4。样品分析的相对标准偏差(RSD)小于 5.0%,方法有较高精密度,重复性好,且测定结果与标准值吻合,相对误差 < 1.5%,说明本方法具有较好的准确度。

表4 方法精密度与准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of the method

标准物质 编号	待测 元素	含量(%)		相对误差 (%)	RSD (%)
		标准值	测定值		
GBW 07212 (磷矿石)	P ₂ O ₅	6.06	6.09	0.50	0.4
	MgO	7.12	7.13	0.14	0.8
	Al ₂ O ₃	4.06	4.08	0.50	0.7
	Fe ₂ O ₃	3.08	3.12	1.30	1.7
GBW 07211 (磷矿石)	P ₂ O ₅	20.86	20.82	-0.19	0.3
	MgO	8.19	8.20	0.12	0.7
	Al ₂ O ₃	2.28	2.27	-0.44	4.2
	Fe ₂ O ₃	1.08	1.09	0.93	3.7

3 结语

本研究采用浓硝酸和浓盐酸混合酸加热分解试样,稀酸浸取,溶液冷却定容,直接用电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中的磷、镁、铝、铁。本方法只加入硝酸和盐酸,不加氢氟酸即可实现样品分解完全,磷、镁、铝、铁四元素的测定结果能够达到分析要求。本方法省去了赶除氢氟酸的过程,溶样快速,结果准确,适用于实际工作中不包括钙和硅在内的磷矿石简项测定。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:206-262.
- [2] GB/T 1871.1—1995,磷精矿和磷矿石中磷铁铝钙镁含量的分析方法[S].
- [3] 朱祯彪. 比色法连续测定磷酸中铁、铝的含量[J]. 云南化工,2001,28(2):27-29.
- [4] 彭桦,沈潜. 3,5-diBr-PADAP 作指示剂连续测定磷矿石中铁和铝[J]. 磷肥与复肥,2004,19(6):70.
- [5] 潘旭. 比色法连续测定磷矿石中铁、铝的含量[J]. 磷肥与复肥,1999,14(6):62-63,79.

- [6] 陈万明. 磷矿石中磷的测定方法探讨[J]. 广州化工,2011,39(14):102-104.
- [7] 孙琳. 磷矿石中磷、钙、镁、锶、氟测定方法评述[J]. 贵州地质,2007,24(4):322-324.
- [8] 李明来,王良士,彭新林,杨桂林,黄小卫,龙志奇. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷矿中微量稀土元素[J]. 冶金分析,2010,30(1):47-50.
- [9] 郭振华. 电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中常量元素硅磷硫钙镁铝铁钛锰[J]. 岩矿测试,2012,31(6):446-449.
- [10] 冯晓军,罗廉明,陈晶亮,姜威. 电感耦合等离子体发射光谱法快速测定磷矿石中主次量组分[J]. 岩矿测试,2009,28(4):399-400.
- [11] 罗晓光,郭愈娟,朱丹兮. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定磷矿和磷肥样品中高含量磷及其他常量元素[J]. 分析化学,1992,20(7):866.
- [12] 陈加希. ICP-AES 法同时测定磷矿石中钙、镁、铁、铝、锰、铅、锌、钡和铬[J]. 云南冶金,1992(4):54-59.
- [13] 彭桦,王燕敏,李翠英,李北宣,王云华. 采用微波封闭溶样电感耦合等离子体法测定磷矿组成[J]. 磷肥与复肥,2010,25(3):71-72.
- [14] 陈名樑. 磷矿中七种金属元素的光谱法测定[J]. 山西冶金,2004,93(1):36-37.
- [15] 冯晓军,薛菁. ICP-AES 法测定磷矿中的氧化锶[J]. 磷肥与复肥,2012,27(9):84-85.
- [16] 黎香荣,韦万兴,崔翔,罗明贵,陈永欣,马丽方. 电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中微量有毒元素铅砷镉[J]. 岩矿测试,2009,28(4):370-372.
- [17] 刘国文,王旭刚,崔东胜,龚福忠. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定磷矿石中铅[J]. 冶金分析,2010,30(10):54-57.
- [18] 熊言林,董吉溪,程立. 用盐酸分解磷矿石的试验[J]. 安徽师大学报(自然科学版),1993,16(4):37-40.

Determination of P, Mg, Al and Fe in Phosphate Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

WU Ying-chun¹, YUE Yu-chao², NIE Feng¹

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Shanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China;

2. Hanzhong Puhui Testing Co., LTD, Hanzhong 723001, China)

Abstract: The traditional method for determining multiple elements in phosphate ores is to decompose the phosphate ore samples with a mixture of HNO₃, HCl and HF, and take measurements using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The addition of HF thoroughly decomposes silicates in which the target elements are found. However, the process of HF removal is very complicated. A rapid sample processing method has been determined to simplify the method. If only four elements of P, Mg, Al and Fe need to be determined, the addition of HF is unnecessary, which may be related to a small amount of HF introduced during the samples processing by HNO₃ and HCl. In order to verify the decomposition capacity of the mixed acids, phosphate ores samples were decomposed in a conical flask with mixed acids of HNO₃ and HCl (HNO₃: HCl = 1 : 1) without HF, and dissolved with dilute acid solution, then the sample solution was determined directly by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Analysis results show that there is no significant impact on the results of P, Mg, Al and Fe, and the detection limits of the method were 100 μg/g (P), 0.3 μg/g (Mg), 20 μg/g (Al) and 6 μg/g (Fe), respectively. The presented method has been applied to the determination of P, Mg, Al and Fe in the national standard reference materials. The results show that the determination precision (RSD) is better than 5.0% ($n = 12$) and the relative error is less than 1.5%. The method has advantages of high accuracy, simplicity and rapidity, and can meet the demands of practical analysis for phosphate ores without Ca and Si elements.

Key words: phosphate ores; phosphorus; magnesium; aluminum; iron; acid digestion with HNO₃-HCl; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

