

# 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定钒钛铁精矿中钾和钠

霍红英

(攀枝花学院国家钒钛检测重点实验室, 四川攀枝花 617000)

**摘要:**采用微波消解法以盐酸-氢氟酸-水体系处理样品,选择 K 769.896 nm、Na 588.995 nm 为分析谱线,建立了使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钒钛铁精矿中钾和钠的方法。实验表明:采用 8.0 mL 盐酸-5.0 mL 氢氟酸-5.0 mL 水以微波消解法可将 0.500 0 g 钒钛铁精矿试样溶解完全。铁基体对钠的测定基本无影响,但对钾的测定影响较大,不可忽略,故实验在绘制校准曲线用标准溶液系列中加入与测试样品所含铁基体大致相当的铁基体溶液以消除铁基体效应的影响。钾和钠的质量分数分别在 0.006%~0.08%、0.005%~0.04% 范围内与其发射强度呈线性,校准曲线线性相关系数分别为 0.999 8、0.999 9;方法检出限钾为 0.03%,钠为 0.02%。方法应用于钒钛铁精矿标准样品中钾和钠的测定,测定值与认定值相符,相对标准偏差(RSD,  $n=10$ )均小于 5%。

**关键词:**微波消解;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);钒钛铁精矿;钾;钠

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2017)06-0075-05

钒钛铁精矿是一种钒、钛、铁等元素共生的复合矿,具有较高的综合利用价值<sup>[1]</sup>。随着生产的发展和产品质量要求日益提高,对钒钛铁精矿中微量元素钾和钠的分析要求也越高。目前钒钛铁精矿中钾和钠的分析一般采用国家标准方法 GB 6730.49—1986《铁矿石化学分析方法 原子吸收分光光度法测定钠和钾量》<sup>[2]</sup>。该方法测定结果准确,但是该法对钒钛铁精矿这种共生复合矿而言,试样分解困难且不完全,采用直接酸溶法处理后有残渣,需进行高温碱熔回渣,操作繁琐,增加了样品被污染的概率及误差来源,已不能满足钒钛铁精矿中钾和钠同时快速准确分析的要求。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)由于其具有低检测限、高灵敏度、高精密度以及多元素同时测定等良好的分析性能而得到迅速的发展和广泛的应用<sup>[3]</sup>。而微波消解溶样技术具有溶样速度快、试剂用量少、样品不易污染且分解完全等优点,目前已在化矿金分析领域广泛应用<sup>[4]</sup>。梁雨虹<sup>[5]</sup>研究了 ICP-AES 测定铁矿石中微量氧化钾和氧化钠

的方法,而鲜见使用微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛铁精矿中钾和钠的报道。为克服试样分解困难的问题,本文采用盐酸和氢氟酸并使用微波消解技术处理试样,建立了 ICP-AES(耐氢氟酸进样系统)同时测定钒钛铁精矿中钾和钠的检测方法。将实验方法应用于钒钛铁精矿标样中钾和钠的测定,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和工作条件

6300 型电感耦合等离子体全谱直读光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);MW 3000 型微波消解仪(安东帕(中国)有限公司)。

ICP-AES 工作条件:RF 功率为 1 150 W;氩气压力为 0.6 MPa;辅助气流量为 1.0 L/min;雾化气流量为 0.75 L/min;泵速为 50 r/min;进样管冲洗时间为 30 s;观测高度为 12 mm;重复测定测数 3 次。耐氢氟酸专用进样系统:刚玉中心管、矩管、雾化器、雾室等。

收稿日期:2016-07-26

基金项目:攀枝花市科技计划基础研究及科研院所能力提升研究项目(2015CY-G-27)

作者简介:霍红英(1984—),女,硕士,讲师,主要从事钒钛材料分析、科研及教学工作;E-mail:258116574@qq.com

## 1.2 试剂

盐酸( $\rho$  约为 1.19 g/mL); 氢氟酸( $\rho$  约为 1.14 g/mL); 硝酸( $\rho$  约为 1.42 g/mL); 高纯铁(纯度为 99.99%); 钾和钠单元素标准储备溶液(钢铁研究总院): 1 000  $\mu\text{g/mL}$ ; 钠标准工作溶液: 40  $\mu\text{g/mL}$ , 由钠标准储备溶液逐级稀释而成; 钾标准工作溶液: 80  $\mu\text{g/mL}$ , 由钾标准储备溶液逐级稀释而成。

铁基体溶液: 30 g/L, 称取 30 g 高纯铁, 加入 500 mL 盐酸, 加热缓慢溶解, 并滴加适量硝酸氧化, 定容至 1 000 mL, 混匀。

硝酸、盐酸、氢氟酸均为优级纯; 实验用水均为符合 GB/T 6682 中规定的三级水。

## 1.3 实验方法

称取 0.500 0 g 试样置于微波消解罐中, 加入 5.0 mL 水、8.0 mL 盐酸、5.0 mL 氢氟酸, 置于通风橱中预消解至不再冒黄烟(约 10 min), 按照仪器操作方法将消解罐装入消解仪中, 启动消解仪, 按照表 1 设定的程序(压力上升速率为 31.5 kPa/s, 压力上限为 3 990 kPa, 温度上限为 240  $^{\circ}\text{C}$ )进行微波消解。消解结束后, 冷却, 移入 100 mL 聚乙烯容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 待测。

表 1 微波消解程序

Table 1 Program of microwave digestion

步骤 Step	功率 Power/W	升温时间 Heating time/min	保持时间 Hold time/min
1	300	10	5
2	600	10	10

## 1.4 标准溶液系列的配制

分别移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 80  $\mu\text{g/mL}$  钾与 40  $\mu\text{g/mL}$  钠单元素标准工作溶液各置于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加入 10.00 mL 铁基体溶液, 用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液系列中钾和钠的质量浓度见表 2。

表 2 标准溶液系列的质量浓度

Table 2 The mass concentration of standard

序号 No.	solution series	
	K	Na
空白	0	0
标准 1	4.00	0.40
标准 2	3.20	0.80
标准 3	2.40	1.20
标准 4	1.60	1.60
标准 5	0.80	2.00

若试样测定结果超出校准曲线的最高点则进行相应的稀释后测定。为了保证试液和标准溶液的基体匹配, 试液和空白溶液稀释后需补加铁基体溶液, 铁基体溶液的补加体积(mL)由  $V_{\text{铁基体}} = 0.1 \times (100 - V_{\text{分取}}/V_{\text{空白}})^{[2]}$  计算得到, 其中,  $V_{\text{分取}}$  为分取试液体积, mL;  $V_{\text{空白}}$  为空白溶液体积, mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样消解方法

采用酸溶法、酸溶后碱熔回渣法和微波消解法这 3 种试样处理方法分别对同一个试样进行处理<sup>[6-8]</sup>, 并参考 GB 6730.49—1986《铁矿石化学分析方法 原子吸收分光光度法测定钠和钾量》对处理后的试液进行测定, 以考察这 3 种方法对试样的溶解效果及其对测定结果的影响。

分别称取 0.500 0 g 钒钛铁精矿标样(YS-BC19722—2011), 酸溶法是在试样中加入 15 mL 盐酸和 10 mL 氢氟酸, 电炉加热缓慢溶解; 酸溶后碱熔回渣法是将酸溶后的残渣加入 0.2 g 混合熔剂(由碳酸锂和硼酸混合而成, 其质量比为 2:1), 置于马弗炉中于 950  $^{\circ}\text{C}$  熔融 15 min, 用 5 mL 盐酸(1+1)浸取; 微波消解法是按实验方法 1.3 操作。按照上述 3 种方法处理后分别定容至 100 mL 聚乙烯容量瓶中, 混匀并参考 GB 6730.49—1986 测定, 结果见表 3。

表 3 不同消解方法对钒钛铁精矿标样中钾和钠的测定结果

Table 3 Determination results of potassium and sodium in vanadium titanium iron concentrate CRM with different digestion methods

方法 Method	实验现象 Experimental phenomena	消解时间 Digestion time/h	元素 Element	测定值 Found $\omega/\%$	认定值 Certified $\omega/\%$
酸溶法	有残渣	3	K	0.005	0.009
			Na	0.030	0.040
酸溶-碱熔回渣法	清亮无残渣	5	K	0.010	0.009
			Na	0.042	0.040
微波消解法	清亮无残渣	1	K	0.009	0.009
			Na	0.041	0.040

由表 3 可知: 酸溶法耗时长, 试样溶解不完全, 且测定结果比认定值偏低; 酸溶后碱熔回渣法和微波消解法均能够将试样消解完全, 且测定结果与认定值基本一致。考虑到微波消解耗时较短, 因此实验选择微波消解法处理样品。

## 2.2 微波消解用酸体系

钒钛铁精矿是一种难溶的复合共生矿物, 其主要成分有氧化铁、氧化钛、氧化硅、氧化铝、氧化镁及少量的硫、磷、钾、钠化合物; 主要物相是磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和钛磁铁矿( $\text{Fe}_{0.23}(\text{Fe}_{1.95}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_4$ ), 其次是钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )<sup>[9]</sup>。称取 4 份 0.500 0 g 钒钛铁精矿标样(YSBC19722—2011), 依据矿样的成分及物相组成, 分别采用 9.0 mL 盐酸-9.0 mL 硝酸混合酸(体系

1)、13.5 mL 盐酸-4.5 硝酸混合酸(体系 2)、8.0 mL 盐酸-5.0 mL 氢氟酸-5.0 mL 水(体系 3)、8.0 mL 硝酸-5.0 mL 氢氟酸-5.0 mL 水(体系 4)这 4 种酸体系按实验方法 1.3 进行微波消解处理并测定, 以考察其对试样的消解情况及测定结果的影响, 结果见表 4。由表 4 可知: 采用前两种酸体系均不能将试样消解完全, 同时测定结果较认定值偏低; 采用体系 4 虽然能将试样溶解完全, 但测定结果较认定值偏低, 这可能是由溶解初期反应过于剧烈, 试样迸溅粘附在消解罐内壁有所损失所引起的; 采用体系 4 溶样完全, 测定结果与认定值相符。因此实验选用 8.0 mL 盐酸-5.0 mL 氢氟酸-5.0 mL 水进行溶样。

表 4 微波消解用酸条件试验

Table 4 Acid condition test for microwave digestion

体系编号 System No.	酸及其用量 Acid and its dosage	实验现象 Experimental phenomena	元素 Element	测定值 Found	认定值 Certified
1	9.0 mL HCl-	有残渣	K	0.006	0.009
	9.0 mL HNO <sub>3</sub>		Na	0.029	0.040
2	13.5 mL HCl-	有残渣	K	0.006	0.009
	4.5 mL HNO <sub>3</sub>		Na	0.030	0.040
3	8.0 mL HCl-5.0 mL	清亮无残渣, 消解罐 内壁无明显迸溅渣	K	0.009	0.009
	HF-5.0 mL H <sub>2</sub> O		Na	0.041	0.040
4	8.0 mL HNO <sub>3</sub> -5.0 mL	清亮无残渣, 消解罐 内壁有明显迸溅渣	K	0.007	0.009
	HF-5.0 mL H <sub>2</sub> O		Na	0.033	0.040

## 2.3 分析谱线

由于激发和电离的能力不同, ICP-AES 可以产生较多的离子谱线和原子谱线, 在样品浓度高、杂质元素多、分析谱线繁多的情况下, 谱线的重叠及相互影响已成为干扰元素测定的重要因素<sup>[3]</sup>。因此, 待测元素分析谱线的选择直接影响测试结果的准确性。钒钛铁精矿的共存干扰元素主要有铁、钛、硅、铝等, 为了尽可能消除对待测元素的光谱干扰, 在仪器谱线库中初步选择了 2~3 条常用谱线, 然后进行干扰元素剔除, 筛选合适的分析谱线, 保留灵敏度高、背景干扰小的分析谱线。共存元素对待测元素的谱线干扰情况见表 5。根据光谱干扰情况及铁基体影响试验结果, 优选了钾和钠的分析谱线及其背

景校正位置, 结果详见表 6。

表 5 铁基体和共存元素对待测元素的光谱干扰

Table 5 Spectral interference of iron matrix and coexisting elements with determined elements

元素 Element	分析谱线 Analysis spectral line/ nm	干扰谱线 Interference spectral line/nm	备注 Note
K	766.490	Fe 766.53	
	769.896		选为分析线
	588.995		选为分析线
Na	330.237	Fe 330.286, Ti 330.21	
	568.820	Si 568.881	

表 6 元素分析线波长及背景校正位置

Table 6 The wavelength of element analytical lines and the background correction position

元素 Element	谱线波长 Spectral line/ nm	左背景校正位置 Left background correction point/pixel	右背景校正位置 Right background correction point/pixel	积分区域中心宽度 Center width of integration area/pixel	积分测量位置 Examination location/pixel
K	769.896	1	12	2	6~7
Na	588.995	1	12	2	6~7

## 2.4 基体效应

钒钛铁精矿基体主要是铁,因此主要考虑了铁对待测元素的影响。分别配制 100 mL 不含铁基体和含 0.300 g 铁基体(相当于其在样品中的质量分数为 60%)的钾(2.400 μg/mL)、钠(1.200 μg/mL)混合溶液,采用 1.4 绘制的校准曲线在 ICP-AES 上进行钾和钠信号强度及其含量的测定,结果见表 7。由表 7 可知:对于钠元素来说,不含铁基体时的信号

强度与含铁基体时基本一致,测定值与理论值基本相符;对于钾元素来说,不含铁基体时的信号强度比含铁基体的信号强度要低,测定值比理论值相比也偏低。这说明铁基体对钠的测定基本无影响,但对钾的测定影响较大,不可忽略。综合考虑,实验在绘制校准曲线时,于标准溶液系列中加入与测试样品所含铁基体大致相当的铁基体溶液以消除铁的基体效应。

表 7 铁基体影响试验的结果

Table 7 Results for the impact test of iron matrix

元素 Element	谱线波长 Spectral line/nm	不含铁基体溶液 Iron-free matrix solution			含铁基体溶液 Iron-containing matrix solution		
		信号强度 Signal strength	测定值 Found/ (μg/mL)	理论值 Theoretical value/ (μg/mL)	信号强度 Signal strength	测定值 Found/ (μg/mL)	理论值 Theoretical value/ (μg/mL)
K	769.896	2.034 3×10 <sup>4</sup>	1.844	2.400	2.656 7×10 <sup>4</sup>	2.312	2.400
Na	588.995	5.419 3×10 <sup>5</sup>	1.173	1.200	5.635 3×10 <sup>5</sup>	1.220	1.200

## 2.5 校准曲线和检出限

按仪器设定的最佳工作条件对标准溶液系列进行测定,以各待测元素质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。线性回归方程和相关系

数见表 8。在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定 11 次,以空白值标准偏差的 3 倍计算待测元素的检出限(其中,称样量为 0.500 0 g,定容体积为 100 mL)结果亦见表 8。

表 8 线性范围、相关系数及检出限

Table 8 The linear range, correlation coefficient and detection limit

元素 Element	谱线 Spectral line/nm	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	线性范围 Linear range w/%	检出限 Detection limit w/%
K	769.896	y=13 651 x-4 829.4	0.999 8	0.006~0.08	0.03
Na	588.995	y=459 552 x+2 875.8	0.999 9	0.005~0.04	0.02

## 3 样品分析

按照实验方法,对钒钛铁精矿标准样品(YS-

BC19722-2011)中钾和钠进行测定,结果见表 9。由表 9 可见,实验方法测定值与认定值基本一致,相对标准偏差(RSD, n=10)为 2.2%和 4.7%。

表 9 钒钛铁精矿标准样品中钾和钠测定结果

Table 9 Determination results of potassium and sodium in vanadium titanium iron concentrate CRM

元素 Element	认定值 Certified w/%	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	差值 Difference w/%	标准偏差 SD w/%	相对标准偏差 RSD(n=10)/ %
K	0.009	0.010, 0.010, 0.009, 0.010, 0.011 0.010, 0.010, 0.010, 0.010, 0.010	0.010	-0.001	0.000 471	4.7
Na	0.040	0.041, 0.042, 0.040, 0.042, 0.040 0.042, 0.041, 0.042, 0.040, 0.042	0.041	0.001	0.000 919	2.2

## 参考文献:

[1] 刘松利. 钒钛铁精矿转底炉直接还原-电炉熔分工艺与理论研究[D]. 重庆:重庆大学, 2010.  
[2] 中国国家标准委员会. GB/T 6730.49-1986 铁矿石化学分析方法 原子吸收分光光度法测定钠和钾量[S].

北京:中国标准出版社, 1987.  
[3] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.  
[4] 张磊, 王晓艳, 李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 953-957.  
ZHANG Lei, WANG Xiao-yan, LI Bo. Application of

- microwave digestion technology in metal analysis [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(3): 953-957.
- [5] 梁丽虹. ICP-AES法测定铁矿石中微量氧化钾、氧化钠[J]. 冶金丛刊, 2004(2): 14-15.  
LIANG Li-hong, ICP-AES to measure the trace element  $K_2O$  and  $Na_2O$  in iron ore[J]. Metallurgical Collections, 2004(2): 14-15.
- [6] 杨明明. 氢化物原子吸收法测定日用化学品中有害物质砷、汞、铅[D]. 太原: 中国日用化学工业研究院, 2012.
- [7] 孙喜顺, 王彦茹, 阎雪, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛铁精矿中的钒钛铝镁锰[J]. 冶金分析, 2011, 31(8): 79-82.  
SUN Xi-shun, WANG Yan-ru, YAN Xue, et al. Determination of vanadium, titanium, aluminium, magnesium and manganese in vanadium-titanium-iron concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(8): 79-82.
- [8] 孙喜顺, 王彦茹, 安贵明, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛烧结矿中9种元素[J]. 冶金分析, 2015, 35(2): 65-69.  
SUN Xi-shun, WANG Yan-ru, AN Gui-ming, et al. Microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of nine elements in vanadium-titanium sinter[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(2): 65-69.
- [9] 刘松利, 白晨光, 胡途, 等. 钒钛铁精矿内配碳球团高温快速直接还原历程[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2011, 34(1): 60-65.  
LIU Song-li, BAI Chen-guang, HU Tu, et al. Quick and direct reduction process of vanadium and titanium iron concentrate with carbon-containing pellets at high temperature[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2011, 34(1): 60-65.

## Determination of potassium and sodium in vanadium-titanium-iron concentrate by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

HUO Hong-ying

(State Key Laboratory for Vanadium & Titanium Testing Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** The sample was treated in hydrochloric acid-hydrofluoric acid-water system by microwave digestion method. K 769. 896 nm and Na 588. 995 nm were selected as the analytical lines. A determination method of potassium and sodium in vanadium-titanium-iron concentrate was established by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results showed that 0. 500 0 g of vanadium-titanium-iron concentrate sample could be completely dissolved by microwave digestion with 8. 0 mL of hydrochloric acid, 5. 0 mL of hydrofluoric acid and 5. 0 mL of water. The iron matrix did not have influence on determination of sodium, but have great influence on determination of potassium which could not be ignored. The iron matrix solution which was roughly equivalent to that in test sample was added to standard solution series for calibration curves to eliminate the influence of iron matrix effect. The mass fraction of potassium and sodium in range of 0. 006 %-0. 08 % and 0. 005 %-0. 04 % were linear to their corresponding emission intensity with linear correlation coefficients of 0. 999 8 and 0. 999 9, respectively. The detection limit of potassium and sodium was 0. 03 % and 0. 02 %, respectively. The proposed method was applied to the determination of potassium and sodium in certified reference material of vanadium-titanium-iron concentrate, and the results were consistent with the certified values. The relative standard deviations (RSD,  $n=10$ ) were less than 5 %.

**Key words:** microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); vanadium-titanium-iron concentrate; potassium; sodium