

电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定钒钛磁铁矿中锌

陈 涛

(昆明钢铁股份有限公司技术中心, 云南安宁 650302)

摘 要: 钒钛磁铁矿中含有一定量的锌, 在高炉冶炼过程中, 锌被还原成金属锌, 而金属锌会侵蚀炉体的耐火材料, 因此在钒钛磁铁矿冶炼中锌是一种有害元素, 需要对进入炉体中锌的含量进行严格控制。试样采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系溶解, 选择 Zn 206.200 nm 作为分析谱线, 采用基体匹配法绘制校准曲线消除基体效应的影响, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钒钛磁铁矿中锌。锌含量为 0.01%~0.05% (质量分数) 时与其发射强度呈线性, 相关系数为 0.9999; 方法检出限为 0.0030 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。按照实验方法测定两个钒钛磁铁矿样品中锌, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$) 小于 1%; 加标回收率为 98%~102%。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 钒钛磁铁矿; 锌

中图分类号: O657.31; TF03+3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)05-0077-04

钒钛磁铁矿中的锌在高炉冶炼过程中被还原成金属锌, 而金属锌会侵蚀炉体的耐火材料, 因此需要严格控制进入炉体中锌的含量^[1]。为了达到保护炉体, 安全监控生产过程的目的, 需要建立钒钛磁铁矿中锌的分析方法。

目前, 测定铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中锌含量的方法有示波极谱法^[2]、1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚光度法^[2]、火焰原子吸收光谱法^[3]和酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法^[4]等。示波极谱法需要使用滴汞电极, 而汞是有毒物质, 需要正确使用且防护要求很高, 操作过程也有触电危险, 而且示波极谱法通常适用于分析检测组成简单的物质, 不适用成分复杂的钒钛磁铁矿。1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚光度法所用化学试剂较多, 分析步骤繁琐, 工作效率低。火焰原子吸收光谱法中试料分解时残渣的处理比较费时, 需对滤液进行萃取处理, 而且使用了对人体有一定毒性的有机物 4-甲基-2-戊酮, 4-甲基-2-戊酮易燃, 其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中锌含量方法已有报道^[4], 但钒钛磁铁矿含有高含量的二氧化钛, 因此样品溶解方法和铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿溶样方法还是有所不同。

目前钒钛磁铁矿中锌测定方法还没有相应的国家标准方法。成勇^[5]采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定钒钛磁铁矿中杂质元素; 白云等^[6]采用熔融制样-X射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中 12 种组分。本文首先对溶解方法进行研究, 确定了使用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系溶解, 再选择合适的分析谱线并采用基体匹配法绘制校准曲线, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钒钛磁铁矿中锌。方法用于钒钛磁铁矿实际样品中锌的测定, 能满足钢铁工业生产对钒钛磁铁矿中锌含量的分析要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

iCAP6300 Rd 全谱直读等离子体发射光谱仪(美国热电公司)。

ICP-AES 工作条件: RF 功率为 1150 W; 雾化气压力为 26 psi (1 psi = 6.89476 kPa); 氩气纯度不小于 99.99%; 辅助气流量为 0.50 L/min; 载气流量为 0.45 L/min; 泵速为 50 r/min; 曝光时间为 15 s; 积分时间为短波 10 s; 垂直观测高度为 12.0 mm。溶液提吸速率一般为 (0.5~2) mL/min^[7]。在仪器点火运行 40 min 后, 仪器进入正常工作状态下分析检测^[8]。

收稿日期: 2019-01-04

作者简介: 陈 涛(1978—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向为等离子体发射光谱、光电发射光谱、原子吸收光谱分析方法的研究, 地方标准起草、国标修订等; E-mail: kgxcc@126.com

1.2 主要试剂

锌标准储备溶液: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 称取 1.2450 g 预先于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒量并在干燥器中冷却的基准氧化锌, 溶于 30 mL 盐酸(1+1)中, 用水稀释, 移入 1000 mL 容量瓶中, 定容, 混匀; 锌标准工作溶液: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 由锌标准储备溶液逐级稀释而成。

铁标准溶液: 1.00 mg/mL, 称取 1.0000 g 纯铁粉(纯度大于 99.95%), 溶于 10 mL 硝酸(1+1)中, 溶解时滴加盐酸助溶, 溶解完全后用水稀释, 移入 1000 mL 容量瓶中, 定容, 混匀。

钛标准溶液: 1.00 mg/mL, 称取 1.6680 g 于 950 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒量的二氧化钛(纯度 99.9%以上), 置于铂坩埚中, 加 5~7 g 焦硫酸钾, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 融至透明, 取下冷却, 置于 400 mL 烧杯中, 用硫酸(5+95)浸取熔块后, 洗净铂坩埚, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用硫酸(5+95)稀释至刻度, 混匀。

焦硫酸钾: 分析纯; 盐酸(ρ 约 1.19 g/mL); 硝酸(ρ 约 1.42 g/mL); 氢氟酸(ρ 约 1.15 g/mL); 高氯酸(ρ 约 1.76 g/mL); 硫酸(5+95); 盐酸(1+1); 硝酸(1+1)。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为分析纯; 实验用水均为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

称取 0.1000 g 钒钛磁铁矿样品于 400 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 10 mL 盐酸、5 mL 硝酸, 于 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 低温电炉上溶解约 15 min, 加入 2.5 mL 氢氟酸继续于 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 低温溶解至体积约 5 mL, 取下烧杯加入 5 mL 高氯酸, 继续于 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 低温加热冒高氯酸烟至体积缩小约 2 mL, 取下冷却, 移入 100 mL 塑料容量瓶中, 定容, 混匀, 待测。随同样品做空白试验。

1.4 标准溶液系列的配制

按照实验方法处理 6 份试剂空白溶液, 分别加入 20 mL 铁标准溶液和 10 mL 钛标准溶液作为基体匹配, 再加入 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌标准工作溶液, 用水定容至 100 mL, 混匀。此标准溶液系列中锌质量浓度相当于样品中锌质量分数为 0、0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%。

2 结果与讨论

2.1 溶样酸及用量

由于钒钛磁铁矿有较高含量的二氧化钛、二氧化硅、五氧化二钒及三氧化二铝^[5], 只用单一的某种酸或某两种酸不能完全溶解, 所以考虑用多种酸组

合进行溶样。本文采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系溶解样品。结果表明: 只使用盐酸-硝酸不能把样品溶解完全, 再加入氢氟酸后溶液很快变得清亮, 但是由于 ICP-AES 雾化室和矩管均是玻璃制品, 必须加高氯酸冒烟驱逐多余的氢氟酸, 防止氢氟酸对雾化室和矩管造成伤害。

实验称取 0.1000 g 钒钛磁铁矿样品, 按照表 1 中 5 种酸溶体系组合(用量不同), 参照实验方法溶解, 结果见表 1。结果表明, 使用方案 3 溶解样品时, 溶液清亮, 样品溶解快速、完全。因此本法采用 10 mL 盐酸-5.0 mL 硝酸-2.5 mL 氢氟酸-5.0 mL 高氯酸溶解样品。

表 1 酸量对试样溶解的影响

Table 1 The influence of acid amount on dissolution the samples

| 方案 Scheme | $V_{\text{HCl}}/$ mL | $V_{\text{HNO}_3}/$ mL | $V_{\text{HF}}/$ mL | $V_{\text{HClO}_4}/$ mL | 实验现象 Experimental phenomenon |
|--------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 1 | 20 | 10 | 5.0 | 10 | 溶液清亮, 溶样 时间太长 |
| 2 | 15 | 8.0 | 3.0 | 8.0 | 溶液清亮, 溶样 时间太长 |
| 3 | 10 | 5.0 | 2.5 | 5.0 | 溶液清亮, 样品 溶解快速、完全 |
| 4 | 5.0 | 3.0 | 2.0 | 5.0 | 溶液浑浊, 样品 没有溶完 |
| 5 | 5.0 | 2.0 | 1.0 | 4.0 | 溶液浑浊, 样品 没有溶完 |

2.2 分析谱线

根据仪器谱线库提供的信息, 初选分析线, 分别为 Zn 202.548 nm、Zn 206.200 nm、Zn 213.856 nm。在选定的仪器工作条件下, 对 1 mg/mL 锌、20 mg/mL 铁、10 mg/mL 钛混合标准溶液进行光谱扫描。结果表明: Zn 202.548 nm 强度和信背比低, 谱峰不明显; Zn 213.856 nm 发射强度高, 但背景干扰信号强、峰形差, 因此这两条谱线不考虑作为分析线。根据选择“灵敏度高、基体影响小、共存元素干扰少、稳定性好的谱线”作为分析线的原则, 本法最终选择 Zn 206.200 nm 作为分析谱线。

2.3 基体效应的消除

电感耦合等离子体原子发射光谱法中干扰效应可以分为两大类, 即光谱干扰和非光谱干扰^[9]。对于光谱干扰, 可以选择受干扰较少的分析线来避免。而非光谱干扰, 可以采用基体匹配法配制标准溶液系列^[10], 即在标准溶液中加入基体匹配物, 从而补偿锌元素在实际样品中与标准溶液中受到影响的

差异。

试验首先考察铁和钛元素对锌的测定是否存在基体效应,结果见表2。结果表明:铁和钛元素对锌的测定有一定的基体效应,因此在配制标准溶液系列时需要进行基体匹配从而消除基体效应的影响。

钒钛磁铁矿样品中铁和钛含量最高,铁质量分数为15%~25%,钛质量分数为8%~12%,因此在标准溶液系列中,分别加入20 mL 1 mg/mL铁标准溶液和10 mL 1 mg/mL钛标准溶液,从而达到消除基体效应影响的目的。

表2 基体效应对锌测定结果的影响

Table 2 Effect of matrix effect on the determination of zinc

w/%

| 样号 Sample No. | 参考值 Reference | 测定值 | | 备注 Remarks |
|------------------|------------------|--------------|--------------|---------------------------------|
| | | 方法1 Method 1 | 方法2 Method 2 | |
| 1# | 0.0324 | 0.0336 | 0.0328 | 标准溶液系列中未加入铁、钛标准 |
| 2# | 0.0458 | 0.0466 | 0.0460 | 标准溶液系列中加入了20 mL铁标准溶液、10 mL钛标准溶液 |

2.4 校准曲线和检出限

在设定的仪器工作条件下对锌标准溶液系列进行测定,以锌的质量分数为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,校准曲线的相关系数和线性回归方程见表3。在相同的仪器工作条件下对空白溶液连续测定10次,以3倍的标准偏差计算检出限为

0.0030 μg/mL。

2.5 精密度试验

按照实验方法,测定两个钒钛磁铁矿样品中锌,进行精密度试验,结果见表4。结果表明,测定值与参考值基本一致,测定结果的相对标准偏差(RSD, n=10)小于1%。

表3 校准曲线的线性范围、相关系数、线性回归方程以及方法的检出限

Table 3 Linear range, correlation coefficient, linear regression equation of the calibration curve, detection limit of the method

| 元素 Element | 谱线 Spectral line/nm | 线性范围 Linear range w/% | 线性回归方程 Linear regression equation | 相关系数(r) Correlation coefficient | 检出限 Detection limit/(μg/mL) |
|---------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Zn | 206.200 | 0.01~0.05 | $y = 4532.7x + 0.4219$ | 0.9999 | 0.0030 |

表4 钒钛磁铁矿样品中锌精密度试验结果

Table 4 Precision test results of zinc in vanadium titanium magnetite samples

| 样品编号 Sample No. | 参考值* Reference w/% | 测定值 Found w/% | 平均值 Average w/% | RSD (n=10)/ % |
|--------------------|--------------------------|--|-----------------------|---------------------|
| 1# | 0.0324 | 0.0325, 0.0324, 0.0326, 0.0322, 0.0324, 0.0323, 0.0326, 0.0325, 0.0323, 0.0321 | 0.0324 | 0.52 |
| 2# | 0.0458 | 0.0460, 0.0456, 0.0453, 0.0462, 0.0456, 0.0458, 0.0452, 0.0465, 0.0464, 0.0456 | 0.0458 | 0.97 |

注: *采用Q/KGS 45.3—2003铁矿石多元素的测定 等离子体发射光谱法^[10]进行10次测定,得到的平均值。

2.6 加标回收试验

按照实验方法测定两个钒钛磁铁矿样品中锌,

进行加标回收试验,结果见表5。结果表明,加标回收率为98%~102%。

表5 加标回收试验结果

Table 5 Results of recovery test

| 样号 Sample No. | 测定值 Found w/% | 加标量 Added w/% | 测得总量 Total found w/% | 回收率 Recovery/% |
|---------------|---------------|---------------|----------------------|----------------|
| 1# | 0.0215 | 0.010 | 0.0313 | 98 |
| | | 0.030 | 0.0518 | 101 |
| | | 0.060 | 0.0815 | 100 |
| 2# | 0.0378 | 0.015 | 0.0526 | 99 |
| | | 0.050 | 0.0888 | 102 |
| | | 0.10 | 0.1358 | 98 |

参考文献:

- [1] 朱志强, 许玉宇, 顾伟, 等. 钢分析化学与物理检测[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 16-17.
- [2] 冶金工业信息标准研究院标准化研究所. 矿产品原料及其试验方法标准汇编[M]. 2版. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 6730. 53—2004 铁矿石 锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [4] 曹宏燕. 冶金材料分析技术与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 715-717.
- [5] 成勇. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中杂质元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(11): 1329-1332.
CHENG Yong. ICP-MS determination of impurity elements in V-Ti magnetite[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(11): 1329-1332.
- [6] 白云, 赵海峰. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中 12 种组分[J]. 现代冶金 (Modern Metallurgy), 2017, 45(4): 25-30.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23942—2009 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [8] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 36244—2018 电感耦合等离子体原子发射光谱仪[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [9] 夏玉宇. 化验员实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 834.
- [10] 昆明钢铁股份有限公司技术中心编. 钢铁产品及原辅料分析方法企业标准汇编[M]. 昆明: 昆钢科技编辑部, 2006.

Determination of zinc in vanadium titanium magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

CHEN Tao

(Technology Center of Kunming Iron and Steel Co., Ltd., Anning 650302, China)

Abstract: The vanadium titanium magnetite contained a certain amount of zinc. In blast furnace smelting process, zinc can be reduced to metallic zinc, which will corrode the refractory materials of furnace body. Therefore, zinc was a kind of harmful element in smelting of vanadium titanium magnetite, and its content should be strictly controlled. The sample was dissolved in hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid system. Zn 206. 200nm was selected as the analytical line. The influence of matrix effect was eliminated by preparing the calibration curve using matrix matching method. The content of zinc in vanadium titanium magnetite was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The mass fraction of zinc content in range of 0. 01%-0. 05% was linear to the corresponding emission intensity with correlation coefficient of 0. 9999. The detection limit of method was 0. 0030 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The content of zinc in two vanadium titanium magnetite samples was determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, $n=10$) of determination results were less than 1%. The spiked recoveries were between 98% and 102%.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; vanadium titanium magnetite; zinc

《冶金分析》征稿启事

《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司和中国金属学会主办。本刊旨在动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等,适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等领域或部门的技术人员及大专院校师生阅读和参考。

《冶金分析》1981年创刊,2007年起改为月刊。据2018年版《中国科技期刊引证报告》(核心版),本刊2017年度影响因子为0.745。本刊是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,1994—2008年为美国工程信息公司EI数据库收录,自2009年起被ELSEVIER旗下的SCOPUS数据库收录,并为中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等国内知名数据库所收录。

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台,以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

1 征稿范围

冶金及材料化学成分分析测试技术与方法、冶金过程与环保检测、形态/状态分析、表面/界面及形貌分析等方面具有一定创新性、先进性的研究成果,实验室管理、标准物质研制、能力验证与质量控制方案的应用与创新,仪器设备的研制与技术改进,综述与评论等。

2 稿件篇幅

本刊研究与试验报告的印刷版一般为4~6页,约5000~6000字;综述与评论的印刷版一般为6~8页,不超过8000字。

3 来稿要求

稿件具有一定创新性,并且观点明确,数据准确、完整,文字精炼通顺,层次清晰,结构严谨。文题应简单明确,能反映和概括研究主要内容和特色,切忌过于笼统,避免使用副标题;题目及关键词不能用缩略语、商品名及分子式;标题、作者信息、摘要与关键词须与中文对应翻译为英文,置于全文后。

4 声明

为扩大大刊所载论文在国内外的学术影响,促进科技信息的广泛交流,本刊已同意国内外有关检索刊物、中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等摘引或转载本刊所登论文。凡投寄我刊稿件,本刊将视为已许可上述出版物引用。本刊所付稿酬已包括上述出版物稿酬。

衷心欢迎广大科技工作者踊跃来稿。

冶金分析编辑部

地址:北京市海淀区学院南路76号 邮编:100081

网址:<http://yjfx.chinamet.cn> E-mail:yjfx@analysis.org.cn

电话:010-62182398