

# 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中硅和磷

王越, 孙景晓, 王现杰, 辛丽莎, 刘泉秀

(海检检测有限公司, 山东青岛 266200)

**摘要:** 硅和磷是铁矿石品质的关键指标, 准确、快速地测定硅和磷含量, 有利于确定铁矿石的经济价值和制定冶炼工艺。实验采用盐酸-硝酸-氢氟酸混酸体系并使用微波消解法消解试样, 然后采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定硅和磷。试验了不同消解体系的消解效果, 结果表明盐酸-硝酸-氢氟酸消解体系消解效果最佳, 以5%混酸作为试液介质, 采用基体匹配法绘制校准曲线消除基体效应的影响。校准曲线的线性相关系数均大于0.999 9; 方法中硅和磷的检出限分别为0.076%和0.000 94%。按照实验方法测定GSB03-2854-2012等铁矿石标准物质中硅和磷, 结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为0.15%~1.9%, 测定值与认定值无显著性差异。按照实验方法测定能力验证铁矿石样品NIL PT-1798-2, 获得满意结果。

**关键词:** 微波消解; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); 铁矿石; 硅; 磷

中图分类号: O657.31; TF03

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2021)02-0044-05

铁矿石是钢铁冶炼的基础原料, 准确快速测定硅和磷含量, 有利于确定铁矿石经济价值和冶炼工艺。国际标准化组织(ISO)和GB/T 6730系列国家标准中硅和磷的测定方法有: 分光光度法(ISO 2598-2、ISO 4687-1、GB/T 6730.9、GB/T 6730.18、GB/T 6730.19)、重量法(ISO 2598-1、GB/T 6730.10)、滴定法(ISO 2599、GB/T 6730.20)、X射线荧光光谱法(ISO 9516-1、GB/T 6730.62)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ISO 11535、GB/T 6730.63、GB/T 6730.76)。考虑实验室资源配置和分析步骤, 实施以上方法存在如下问题: (1) 分光光度法、重量法和滴定法都只能进行单一元素测定且不同含量的同一元素采用不同的分析方法, 工作量大, 操作繁琐, 分析周期长<sup>[1]</sup>。(2) X射线荧光光谱法(XRF)可实现多元素同时测定, 但仪器、配套设备、标准物质价格高, 难以实现资源要求。(3) 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)由于灵敏度高、干扰小、动态线性范围宽已广泛应用于冶金分析领域<sup>[2-6]</sup>。ISO 11535和GB/T 6730.63采用碳酸钠和四硼酸钠混合熔剂高温熔融-盐酸浸取的前处理方法, 测试液总固体溶解量达到6.8 mg/mL, 在大批量、长时

间的检测中易造成雾化系统及矩管的堵塞<sup>[7]</sup>。同时由于测试液引入较多的 $\text{Na}^+$ 易造成谱线干扰和背景干扰<sup>[8]</sup>。GB/T 6730.76—2017使用高氯酸消解样品存在安全隐患。本法在ISO 11535、GB/T 6730.63和GB/T 6730.76基础上, 提出了使用微波消解法, 以盐酸-硝酸-氢氟酸作为消解体系处理试样, 溶液中的总固体溶解量为2.5 mg/mL, 可以使用基体匹配法消除基体效应的影响, 选用合适分析条件, 建立了微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中硅和磷的方法, 按照实验方法, 测定4~6个标准物质, 测定值与认定值无显著性差异, 参加能力验证亦得到满意结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

5100电感耦合等离子体发射光谱仪(美国安捷伦公司), 配耐氢氟酸进样系统; MARS6微波消解仪(美国CEM公司)。

硅标准储备溶液(NCS 148156, 钢铁研究总院): 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; 磷标准储备溶液(GSBG 62009-90(1502), 钢铁研究总院): 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; 高纯铁粉

收稿日期: 2020-05-28

作者简介: 王越(1981—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事矿产品和金属材料分析测试工作; E-mail: wangyue@chinanmei.com

(99.98%,山西太钢工程技术)。

盐酸、硝酸、氢氟酸均为分析纯;实验室用水符合 GB/T 6682 一级水规定。

## 1.2 仪器工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪的工作参数见表 1。

表 1 ICP-AES 工作参数  
Table 1 Working parameters of ICP-AES

| 项目<br>Item     | 数值<br>Value | 项目<br>Item    | 数值<br>Value |
|----------------|-------------|---------------|-------------|
| RF 功率/kW       | 1.2         | 雾化气流量/(L/min) | 0.70        |
| 等离子体流量/(L/min) | 12.0        | 辅助气流量/(L/min) | 1.00        |
| 垂直观测高度/mm      | 8           | 分析泵速/(r/min)  | 12          |
| 稳定时间/s         | 15          | 读取时间/s        | 5           |
| 观察方式           | 径向(Si)      | 观察方式          | 轴向(P)       |

## 1.3 标准溶液系列的配制

按表 2 配制标准溶液系列,所有溶液含有与试样中铁量相当的铁量和 5% (V/V) 混酸,即每 100 mL 溶液中含有 0.15 g 高纯铁、3 mL 盐酸、1 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸。

表 2 标准溶液系列中各元素质量浓度  
Table 2 Mass concentration of elements  
in standard solution series

| 元素<br>Element | mg/L |       |       |       |        |        |
|---------------|------|-------|-------|-------|--------|--------|
|               | 1    | 2     | 3     | 4     | 5      | 6      |
| Si            | 0    | 25.00 | 50.00 | 75.00 | 100.00 | 125.00 |
| P             | 0    | 0.10  | 0.50  | 1.00  | 2.00   | 5.00   |

## 1.4 实验方法

称取 0.25 g(精确至 0.000 1 g) 铁矿石试样于聚四氟乙烯消解罐中,加入 3 mL 盐酸、1 mL 硝酸、1 mL 氢氟酸,用水吹洗消解罐至体积约 10 mL,待剧烈反应停止后,盖上塞子。将消解罐置于微波消解仪中,按表 3 设定微波消解程序,分 3 个步骤升温消解。消解结束待冷却至室温,将溶液转移至 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,上机测试。同时称取 0.15 g 高纯铁用相同的分析步骤和试剂随同进行空白试验。

表 3 微波消解程序  
Table 3 Microwave digestion program

| 步骤<br>Step | 爬坡时间<br>Ramp time/min | 温度<br>Temperature/°C | 保持时间<br>Holding time/min |
|------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| 1          | 20                    | 120                  | 5                        |
| 2          | 5                     | 150                  | 5                        |
| 3          | 5                     | 180                  | 30                       |

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解体系

盐酸中  $\text{Cl}^-$  可以和许多金属离子生成较稳定的络离子,是金属矿石的良好溶剂。硝酸溶样兼有酸性和氧化性两重作用。氢氟酸具有较强的配位能力,主要用来分解硅酸盐<sup>[9]</sup>。按照实验方法处理铁矿石标准物质 YSBC 28785-2015,消解体系单独采用 5.0 mL 盐酸、硝酸或氢氟酸和采用 5.0 mL 王水消解样品时均溶解不完全;消解体系采用 5.0 mL 盐酸-氢氟酸(4:1,体积比,下同)或 5.0 mL 硝酸-氢氟酸(4:1)消解样品时消解速度较 5.0 mL 盐酸-硝酸-氢氟酸(3:1:1)慢,消解完全需要更高的温度或更长的时间;如果消解温度过高、加热时间过长,会造成硅的损失。盐酸-硝酸-氢氟酸(3:1:1)同时具有  $\text{Cl}^-$  的强配位能力和硝酸的氧化性,且氢氟酸可以溶解矿石硅酸盐,因此本法采用盐酸-硝酸-氢氟酸(3:1:1)消解体系。

按照实验方法处理铁矿石标准物质 YSBC 28785-2015,总酸用量分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 mL,除采用 3.0 mL 酸量消解后有残留物外,其他酸量均消解完全。综合考虑消解总酸用量、金属离子水解和测试液酸度,本法选择总酸用量为 5.0 mL,既能保证试样完全消解,又能使测试液保持较低酸度和金属离子的稳定性。

采用微波消解法,消消耗酸量少、前处理速度快,用酸量仅 5 mL,远低于敞开式消解用酸量 20 mL,同时缩短溶样时间至 1.2 h。

### 2.2 分析谱线

根据仪器推荐初选元素分析线,结合试样中待测元素含量范围,硅选择灵敏度较低的谱线使其谱

线强度在线性范围内,磷选择灵敏度较高的谱线,尽量选择没有基体和共存元素干扰的谱线作为分析谱线。每个元素选择 2~4 条谱线,通过扫描标准溶液和试样溶液,剔除有干扰的谱线,保留灵敏度合适、干扰小、信背比大的分析谱线,选择合适的背景点,观察校准曲线线性和标准物质测定结果,综合考虑,本法选择 Si 288.158 nm 和 P 213.618 nm 作为分析谱线。

### 2.3 基体效应

铁矿石中 TFe 质量分数一般在 50%~65%,因此主要考虑铁基体对硅和磷测定的影响。

为了考察铁基体对硅和磷的干扰,按表 2 配制标准溶液系列,所有溶液均不含铁基体,只含有 5% 混酸,即每 100 mL 溶液中含有 3 mL 盐酸、1 mL 硝

酸和 1 mL 氢氟酸。测定铁矿石标准物质,结果通过  $t$  检验计算,得到  $t_{Si} < t_{0.975}(4)$ ,  $t_P > t_{0.975}(6)$ ,见表 4。硅的测定值与认定值无显著性差异,磷的测定值与认定值存在显著性差异。因此在本法中,铁基体不影响硅的测定,但是影响磷的测定。

对于基体效应的消除,文献报道中均采用基体匹配的方法<sup>[10-13]</sup>。本法按铁矿石中 TFe 质量分数 60% 计算,换算称取 0.15 g 高纯铁粉(相当于溶液中铁质量浓度为 1.5 g/L),按实验方法消解配制成基体匹配的标准溶液系列和样品空白。测定铁矿石标准物质,结果通过  $t$  检验计算,得到  $t < t_{0.975}(n)$ ,见表 4,即基体匹配后硅和磷的测定值与认定值无显著性差异。因此,本法采用 1.5 g/L 的铁基体溶液配制标准溶液系列。

表 4 两种基体标准溶液系列  $t$  检验结果  
Table 4  $t$ -test of two type standard solution series

| 元素<br>Element | 样本量<br>Sample quantity | $t$  |  | $t_{0.975}(n)$ |
|---------------|------------------------|--|--|----------------|
|               |                        | 无铁基体标准溶液系列<br>Standard solution series without iron matrix | 铁基体标准溶液系列<br>Standard solution series with iron matrix |                |
| Si            | 4                      | 0.766  | 0.707  | 2.776          |
| P             | 6                      | 7.450  | 1.166  | 2.447          |

### 2.4 校准曲线与检出限

在仪器最佳工作状态下测定标准溶液系列,以待测元素质量浓度为横坐标,其对应的发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,见表 5。以 0.15 g 高纯铁粉按实验方法处理的溶液作为样品空白溶液,在相同条件下对该溶液连续测试 11 次,计算标准偏差,以

3 倍标准偏差作为检出限,见表 5。

### 2.5 样品分析

按照实验方法对铁矿石标准物质和 1 个能力验证铁矿石样品进行测定,结果见表 6~表 8。结果表明,铁矿石中硅和磷测定结果(RSD,  $n=6$ )为 0.15%~1.9%,测定值与认定值相吻合。

表 5 校准曲线与检出限  
Table 5 Calibration curve and limit of detection

| 元素<br>Element | 波长<br>Wavelength/nm | 线性回归方程<br>Linear regression equation | 相关系数( $r$ )<br>Correlation coefficient | 检出限<br>Limit of detection $w/\%$ | 测定范围<br>Determination range $w/\%$ |
|---------------|---------------------|--------------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|
| Si            | 288.158             | $y=2784.4720x+357.0072$              | 0.99998                                | 0.076                            | 0.25~5.0                           |
| P             | 213.618             | $y=872.2439x+19.1774$                | 0.99999                                | 0.00094                          | 0.003~0.20                         |

表 6 铁矿石标准物质中硅的测定结果

Table 6 Determination results of silicon in iron ore CRMs

| 标准物质 CRM         | 测定值          | 认定值              | RSD( $n=6$ )/% |
|------------------|--------------|------------------|----------------|
|                  | Found $w/\%$ | Certified $w/\%$ |                |
| GSB 03-2854-2012 | 1.58         | 1.57             | 1.9            |
| YSBC 28788-2015  | 2.49         | 2.5              | 0.42           |
| YSBC 28790-2015  | 3.32         | 3.31             | 0.15           |
| YSBC 28785-2015  | 4.32         | 4.37             | 0.63           |

表 7 铁矿石标准物质中磷的测定结果

Table 7 Determination results of phosphorus in iron ore CRMs

| 标准物质 CRM         | 测定值          | 认定值              | RSD( $n=6$ )/% |
|------------------|--------------|------------------|----------------|
|                  | Found $w/\%$ | Certified $w/\%$ |                |
| GSB 03-2854-2012 | 0.016        | 0.016            | 0.33           |
| YSBC 28787-2015  | 0.048        | 0.049            | 1.6            |
| YSBC 28785-2015  | 0.067        | 0.068            | 0.34           |
| YSBC 28786-2015  | 0.080        | 0.080            | 1.1            |
| YSBC 28790-2015  | 0.121        | 0.12             | 0.82           |
| YSBC 28788-2015  | 0.135        | 0.14             | 1.2            |

表 8 能力验证测定结果

Table 8 Determination results of PT

| 能力验证编号<br>PT No. | 项目<br>Item       | 测定值<br>Found w/% | 认定值<br>Certified w/% | z 比分数<br>z-score |
|------------------|------------------|------------------|----------------------|------------------|
| NIL PT-1798-2    | SiO <sub>2</sub> | 4.72             | 4.61                 | 1.4              |
|                  | P                | 0.156            | 0.181                | -1.5             |

## 参考文献:

[1] 王东,刘善军,毛亚纯,等.鞍山式铁矿 SiO<sub>2</sub> 含量的热红外光谱分析方法[J].光谱学与光谱分析,2018,38(7):2101-2106.  
WANG Dong, LIU Shanjun, MAO Yachun, et al. A method based on thermal infrared spectrum for analysis of sio<sub>2</sub> content in anshan-type iron[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(7): 2101-2106.

[2] 张庆建,岳春雷,郭兵,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱测定铜精矿中的银[J].分析科学学报,2017,33(4):582-584.  
ZHANG Qingjian, YUE Chunlei, GUO Bing, et al. Determination of silver in copper concentrates by microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(4): 582-584.

[3] 高小飞,张红丽,毛香菊,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中钼[J].理化检验(化学分册),2017,53(8):962-964.  
GAO Xiaofei, ZHANG Hongli, MAO Xiangju, et al. Determination of molybdenum in tungsten concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(8): 962-964.

[4] 秦明,朱尧伟,班俊生,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中 10 种主次元素[J].化学分析计量,2019,28(2):45-49.  
QIN Ming, ZHU Yaowei, BAN Junsheng, et al. Determination of 10 major and minor elements in polymetallic ore by microwave digestion-ICP-AES[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(2): 45-49.

[5] 郑智慷,曾江萍,王家松,等.常压密闭微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定锑矿石中的锑[J].岩矿测试,2020,39(2):208-215.  
ZHENG Zhikang, ZENG Jiangping, WANG Jiasong, et al. Determination of antimony in antimony ores by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 208-215.

[6] 冯宗平.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中 16 种元素[J].冶金分析,2019,39(11):57-62.  
FENG Zongping. Determination of sixteen elements in iron ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(11): 57-62.

[7] 张为,赵嘉微,王琳. ICP-AES 分析高盐样品时雾化器堵塞问题的研究[J].光谱实验室,2004,21(5):977-978.  
ZHANG Wei, ZHAO Jiawei, WANG Lin, Investigation on blockade of nebulizer in determination of the saline samples by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2004, 21(5): 977-978.

[8] 庞晋山,黄刚,邓爱华,等.电感耦合等离子体原子发射光谱分析中易电离元素的基体干扰及其抑制的研究[J].理化检验(化学分册),2012,48(6):671-677.  
PANG Jinshan, HUANG Gang, DENG Aihua, et al. Study on the matrix interference of easily ionized elements in ICP-AES and its suppression [J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis), 2012, 48(6): 671-677.

[9] 武汉大学.分析化学[M].北京:高等教育出版社,2006.

[10] 黄超冠,蒙义舒,郭焕花,等.过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铝合金中的铬铁钼硅[J].岩矿测试,2020,39(2):208-215.  
HUANG Chaoguan, MENG Yishu, GUO Huanhua, et al. Determination of chromium, iron, molybdenum and silicon in Ti-Al alloy by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with sodium peroxide alkali fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 208-215.

[11] 张婉玉,刘喜财.电感耦合等离子体发射光谱法测定锰矿石中铝、钙等多种元素[J].山西化工,2015(3):41-42,47.  
ZHANG Wanyu, LIU Xicai. ICP-AES determination of aluminum, calcium and other elements in manganese [J]. Shanxi Chemical Industry, 2015(3): 41-42, 47.

[12] 赵希文,朱春要,董礼男,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铁矿石中钒[J].中国无机分析化学,2020,10(1):62-65.  
ZHAO Xiwen, ZHU Chunyao, DONG Linan, et al. Determination of vanadium in iron ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 62-65.

[13] 王伟,王莹,潘春秀,等. ICP-AES 同时测定铁矿石中铅、砷、锌、铜、钾[J].广州化工,2020,48(1):83-85.  
WANG Wei, WANG Ying, PAN Chunxiu, et al. Determination of Pb, As, Zn, Cu and K in iron ore by induc-

## Determination of silicon and phosphorus in iron ore by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

WANG Yue, SUN Jingxiao, WANG Xianjie, XIN Lisha, LIU Quanxiu

(Marine Equipment Inspection & Testing Co., Ltd., Qingdao 266200, China)

**Abstract:** Silicon and phosphorus are the key indexes for the quality of iron ore. Accurate and rapid determination of silicon and phosphorus content is of great significance to determine the economic value of iron ore and establish the smelting process. The iron ore samples were decomposed and dissolved in hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid mixed system by microwave digestion. Then the contents of silicon and phosphorus were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The digestion effects in different systems were tested, and the results showed that the digestion system of hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid mixture had best digestion efficiency. The calibration curve was prepared by matrix matching method in 5% mixed acid as testing medium to eliminate the influence of matrix effect. The linear correlation coefficients of calibration curves for silicon and phosphorus were both higher than 0.999 9. The limit of detection (LOD) was 0.076% and 0.000 94% for silicon and phosphorus, respectively. The contents of silicon and phosphorus in certified reference materials of iron ore such as GSB03-2854-2012 were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) of determination results were between 0.15% and 1.9%. The found results had no significant difference with the certified values. The iron ore sample NIL PT-1798-2 for proficiency testing was determined according to the experimental method, and the results were satisfactory.

**Key words:** microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); iron ore; silicon; phosphorus