

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定低品位铬铁矿中Cr含量

兰绿灯 谭清月 边敏 倪海燕

(中南冶金地质研究所,湖北宜昌,443000)

摘要 建立了一套快速准确测定低品位铬铁矿中Cr的分析方法。通过采用浓硝酸-硫磷混酸对试样进行消解,利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定低品位铬铁矿中Cr。方法检出限低,测定范围宽,线性范围内相关系数 R 为0.999 9,相对标准偏差在2.0%~6.0%,加标回收率在96.8%~105%,方法对比数据吻合,结果满意,适宜推广应用。

关键词 ICP-OES; 铬铁矿; 铬

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)06-0045-04

Determination of Chromium in Low-grade Chromite by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

LAN Lvdeng, TAN Qingyue, BIAN Min, NI Haiyan

(Central South Institute of Metallurgical Geology, Yichang, Hubei, 443000, China)

Abstract A set of analytical methods for rapid and accurate determination of Cr in low-grade chromite ore were established. After the sample was digested by concentrated nitric acid-sulfur phosphorous mixed acid, Cr in low-grade chromite ore was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The detection limit of this method is low, and the measurement range is wide. The correlation coefficient R in the linear range is 0.999 9. The relative standard deviation was 2.0%—6.0% and the recovery was between 96.8%—105%. The results of the method were consistent and satisfactory. The method is suitable for promotion.

Keywords ICP-OES; chromite; chromium

前言

目前发现的铬铁矿有30多种,其中主要矿物是铬尖晶石类,属于典型的难分解矿物。当前,检测

该类矿物的方法主要有多种,如容量法、分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法、原子吸收光谱法、极谱法与X射线荧光光谱法等^[1-5]。

X射线荧光光谱仪可以固体进样,在铬铁矿的成分分析上有一定优势^[2,4]。但X射线荧光光谱法

收稿日期:2019-04-28 修回日期:2019-07-06

作者简介:兰绿灯,男,助理研究员,主要从事岩矿、冶金分析与检测研究。E-mail:874207609@qq.com

本文引用格式:兰绿灯,谭清月,边敏,等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定低品位铬铁矿中Cr含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(6):45-48.

LAN Lvdeng, TAN Qingyue, BIAN Min, et al. Determination of Chromium in Low-grade Chromite by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(6):45-48.

需要较多同基体的标准物质作标准工作曲线,遇到成分复杂的低品位矿样其准确度不如化学法,且 X 射线荧光光谱仪及维护都较贵,一般实验室没有普及。极谱法适用于不同含量 Cr 的测定,因其方法中用到汞而逐渐被其他方法给取代^[4]。分光光度法的灵敏度很高,适合低含量 Cr 的测定,但由于干扰元素多,操作条件要求十分严格,不易掌控^[3-4]。原子吸收光谱法适合于低含量 Cr 的测定,测定手续较简单,与其他方法相比容易掌握,但 Cr 原子激发温度较高,乙炔-空气火焰温度(最高 2 500 K)达不到 Cr 原子的激发温度,可以选用乙炔-氧化氮火焰原子吸收光谱仪或者石墨炉原子吸收光谱仪测定^[4]。容量法在高、中含量铬的测定具有不可替代的作用^[4]。电感耦合等离子体发射光谱仪的等离子体感应区域温度可高达 10 000 K,在中心同道中矩管喷射口处的气体温度可能在 5 000~7 000 K,在此温度下,周期表中大多数元素都能高度电离。此外电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法还有检出限低、线性范围广、基体效应小、无记忆效应、多元素可同时测定等优点^[4,6]。

除 X 射线荧光光谱法可以不用消解试样外,其余方法都涉及到试样消解^[4]。而铬铁矿石极难分解,无论采用何种分解方法,必须认真检查试样是否完全分解。铬铁矿石的消解方法大致分有熔融分解法与酸溶分解法。

熔融分解法主要以过氧化钠分解法为主,但过氧化钠的强氧化性会严重腐蚀坩埚,并且引入大量的碱金属离子使基体效应明显,并对本文用到的 ICP-OES 矩管有明显损耗;酸溶分解法主要以磷酸-硫酸混合酸分解,即硫磷混酸分解。磷酸对铬铁矿石试样有极强的分解能力,在高温下较长时间磷酸因脱水易形成焦磷酸盐沉淀或乳胶状物导致溶样失败,加入一定量硫酸,分解温度可以升高至 360~

380 ℃,三氧化硫“冒烟”更易观察,操作更容易掌控。

采用浓硝酸-硫磷混酸消解样品。由于低品位铬铁矿里元素组成、物质结构更加复杂,杂质元素含量多变,在用硫磷混酸消解样品的同时加入一定量的浓硝酸,浓硝酸可以氧化分解绝大多数金属矿物及硫化物,再利用电感耦合等离子体发射光谱仪的诸多优点,测定低品位铬铁矿中 Cr 含量,通过优化条件实验,确定一套酸溶分解 ICP-OES 法测定的低品位铬铁矿中 Cr 的分析方法,适宜推广。

1 实验部分

1.1 主要试剂

铬标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取 2.828 9 g 已在 150 ℃烘干的基准重铬酸钾,用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

硝酸、氢氟酸、硫酸、磷酸、高氯酸等均为分析纯,实验用水为 UP 级。

1.2 主要仪器及工作参数

Touchwin 2.0 微波消解仪(成都奥谱勒仪器有限公司)。

Optima-8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司):最佳工作条件,等离子气流速 15 L/min,辅助气流速 0.3 L/min,雾化器类型为石英玻璃同心雾化器,雾化气流速 0.60 L/min,泵速 1.5 mL/min,冲洗时间 10 s,延迟读数时间 10 s,射频功率 1 300 W,重复测量 3 次,径向观测模式。

根据仪器软件提供的元素 Cr 波长参数见表 1,综合谱线强度、干扰情况及稳定性,选择出强度高、背景值低、信噪比大、灵敏度高的 267.716 nm 谱线为待测元素的分析谱线。

表 1 仪器波长参数
Table 1 Instrument wavelength parameter

状态	波长/nm	选择顺序	BEC/mg	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对灵敏度	信噪比	强度
Ⅱ	267.716	1	0.24	7.1	130 000	411.7	2 200.0
Ⅱ	205.560	2	0.20	6.1	64 000	14.2	220.0
Ⅱ	283.563	3	0.24	7.1	170 000	294.6	3 700.0
Ⅱ	284.325	4	0.29	8.6	120 000	196.9	2 600.0
Ⅱ	357.869	5	0.77	23.0	79 000	284.5	2 000.0
Ⅱ	206.158	6	0.24	7.1	55 000	11.5	170.0
I	257.717	7					

1.3 实验方法

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)试样于 150 mL

锥形瓶中,加入 5 mL 硝酸,2 mL 硫酸,2 mL 磷酸。放在高温电热板(2 000 W)上,加热分解至冒三氧

化硫白烟数分钟,取下冷却,加入 10 mLHCl(1+9),加热至微沸后取下,冷却至室温后定容 100 mL。离心或澄清后测定。每组实验做三份平行样,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

从 Cr 标准储备溶液中移取分液,配成 Cr 浓度为 0、20、40、60、80、100 mg/L 的 6 个梯度标准溶液,酸浓度为 HCl(1%) + H₂SO₄(2%) + H₃PO₄(2%)。

调节径向观测位至最佳状态,在“方法”里,选择标准工作曲线“线性通过零点”,按由低到高的顺序测定待测元素标准系列溶液的光谱强度。待测元素标准系列溶液的光谱强度减去“0”浓度标准溶液中的光谱强度为净光谱强度。以净光谱强度为纵坐标,元素质量浓度为横坐标,绘制待测元素标准工作曲线,如图 1。

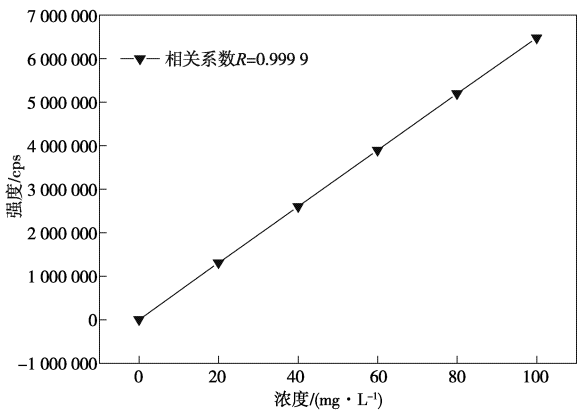


图 1 工作曲线
Figure 1 Working curve.

2.2 检出限

取样品空白溶液测定 11 次,以 3 倍标准偏差计算出待测元素的检出限,以检出限 10 倍作为该方法测定下限。结合图 1 与表 2,Cr 在 267.716 nm 谱线具有非常低的检出限,较高的灵敏度,良好的线性范围。

表 2 检出限和测定下限

Table 2 Detection limit and lower limit of measurement

样品空白/(μg · L ⁻¹)											检出限/(μg · L ⁻¹)	检出下限/(μg · L ⁻¹)	检测范围/%
3.28	3.16	2.60	2.85	4.76	3.56	3.79	3.04	3.09	3.48	3.15	1.3	13.0	0.0013~10

2.3 消解方法的选择

称取铬铁矿试样各分三种方法进行消解:1)按照实验方法操作;2)选用三酸电热板消解,即 10 mL 氢氟酸、5 mL 硝酸、0.5 mL 硫酸在聚四氟乙烯烧杯里,温控电热板上 110 ℃加热加盖 1 h 后开盖升温到 200 ℃蒸至近干,加入 10 mL 盐酸(1+1),取下冷却,定容 100 mL;3)选用三酸—微波消解,5 mL 氢氟酸、5 mL 硝酸、0.5 mL 硫酸于微波消解罐中,在 180 ℃下消解 40 min,冷却后取出放于温控电热板上在 200 ℃赶酸近干(主要除去氟离子,一是氟离子在酸性条件下会腐蚀玻璃雾化器,二是氟离子与部分金属离子易形成难溶物或微溶物),加入 10 mL 盐酸(1+1),冷却后定容至 100 mL。第二组与第三组用相对应的 HCl(5%)介质的标准溶液测定。三组数据实验结果如表 3 所示。

实验结果表明,没有采用硫磷混酸消解的两组,在 1[#]、2[#]、3[#] 试样溶液定容后底部明显沉有黑色颗粒物质,而采用硫磷混酸消解的一组没有此黑色颗粒出现。测定结果表明,在 1[#]、2[#]、3[#]、5[#]、6[#] 试样

采用硫磷混酸消解的一组比其余两组结果明显偏高。由此可以推断,采用氢氟酸-硝酸-硫酸溶解样品无论是电热板消解还是微波消解均不能将试样完全分解;而另一组,硫磷混酸在冒三氧化硫白烟的高温情况下,使含有铬铁矿成分的试样分解完全。

表 3 消解方法对比实验

Table 3 Comparison of digestion method

试样	测定值/%		
	硫磷混酸消解	电热板消解	微波消解
1 [#]	3.22	2.45	2.39
2 [#]	8.19	3.42	3.35
3 [#]	1.97	1.45	1.56
4 [#]	0.62	0.58	0.61
5 [#]	0.21	0.11	0.12
6 [#]	0.18	0.12	0.11

2.4 精密度实验

按照实验方法重复测定 11 次,测得 Cr 含量相对标准偏差 RSD 均小于 5%,如表 4 所示。

表 4 重复性实验结果

Table 4 Results of repetitive tests($n=11$)

/%

试样	测定值											平均值	相对标准偏差 RSD
1#	3.29	3.07	3.11	3.15	3.36	3.30	3.18	3.31	3.25	3.23	3.21	3.22	2.8
2#	8.23	7.89	8.13	8.42	8.27	8.35	8.30	8.25	7.95	8.09	8.16	8.19	2.0
3#	1.96	1.97	1.99	1.90	1.89	2.03	1.85	2.05	2.11	1.86	2.06	1.97	4.4
4#	0.64	0.60	0.58	0.64	0.61	0.59	0.63	0.64	0.65	0.64	0.62	0.62	3.8
5#	0.21	0.19	0.20	0.21	0.23	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.23	0.21	6.0
6#	0.18	0.19	0.17	0.18	0.19	0.17	0.18	0.19	0.18	0.17	0.19	0.18	4.6

在此实验中发现,Cr 品位较高的 2# 试样的相对标准偏差虽然只有 2.0%,但单质 Cr 含量的最高值与最低值相差 0.53%,即 Cr₂O₃ 相差 0.77%,所以在 Cr 含量超过 5%用此方法误差较大。

2.5 加标回收率实验

平行称取 1#、3#、4# 试样各两组,一组按照实验方法操作,测定;另一份各加入 10 mL Cr 标准溶液(100 mg/L)后再按照实验方法操作,测定。结果如表 5 所示。

表 5 加标回收实验

Table 5 Results of recovery tests

/(mg·L⁻¹)

项目	1#	3#	4#
原测定值	32.91	19.62	6.54
加入量	10.00	10.00	10.00
加入后测定值	43.39	30.05	16.22
回收量	10.48	10.43	9.68
回收率/%	105	104	96.8

加标回收率在 96.8%~105%,结果满意。

2.6 方法对比

选取 3 个样品,采用本法与过氧化钠熔融-铬酸盐分光光度法进行比较,测定结果基本吻合(表 6)。

表 6 不同分析方法测定结果对比

Table 6 Comparison of different analysis methods

试样	测试方法	含量/%
1#	本方法	3.22
	光度法	3.40
3#	本方法	1.97
	光度法	2.02
4#	本方法	0.62
	光度法	0.59

实验结果表明:采用浓硝酸-硫磷混酸消解可以将低品位铬铁矿中的 Cr 完全分解。

3 结语

在实验中发现,低品位铬铁矿成分复杂,Cr 可能以铬尖晶石的结构出现,也有可能以其他结构出现,采用浓硝酸-硫磷混酸消解可以将不同形态、不同物质中的 Cr 分解完全。该方法简单快速准确测定范围广,同时还避免了强氧化剂过氧化钠对坩埚的腐蚀。

参考文献

[1]杨永刚.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铬铁矿中铬和铁[J].甘肃冶金,2017,39(2):69-70.
YANG Yonggang. Simultaneous determination of chromium and iron in chromium iron ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Gansu Metallurgy, 2017,39(2):69-70.

[2]郭建斌,刘江斌,祝建国.熔融制样-X射线荧光光谱法测定铬铁矿中铬、铁、硫、等 10 种主次量组分[J].分析测试技术与仪器,2013,19(3):153-156.
GUO Jianbin, LIU Jiangbin, ZHU Jianguo. Determination of chromium, iron, sulfur and other 10 major and minor elements in chromite ores by x-ray fluorescence spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2013,19(3):153-156.

[3]屈伟,周成英,蔡缪璐.分光光度法测定铬铁矿中铬[J].理化检验(化学分册),2012,49(7):852-853.
QU Wei, ZHOU Chengying, CAI Liulu. Determination of chromium in chromite by spectrophotometry [J]. Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012,49(7):852-853.

[4]岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析[M].第四版.北京:地质出版社,2011:449,510-523.
Rock mineral analysis editorial board. Rock mineral analysis [M]. Fourth edition. Beijing: Geological publishing house,2011.

[5]李丹,常文林.硫酸亚铁铵滴定法测定铬铁矿中全铬含量[J].中国无机分析化学,2018,8(6):50-54.
LI Dan,CHANG Wenlin. Determination of total chromium by ammonium ferrous sulfate titration [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(6):50-54.

[6]王树英,左文家,郭雅尘,等.电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰石中 5 种氧化物含量[J].中国无机分析化学,2019,9(3):17-22.
WANG Shuying, ZUO Wenjia, GUO Yachen, et al. Determination of Five Oxides in Limestone by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(3):17-22.