

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法 测定铁矿石中钒

赵希文 朱春要 董礼男 陆娜萍

(江苏省沙钢钢铁研究院 分析测试中心, 江苏 张家港 215625)

摘 要 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铁矿石中钒含量的分析方法。采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解试样,不溶物残渣碱熔融回收,稀盐酸溶解盐类的方式对样品进行分解。对仪器的主要工作参数和分析谱线进行了选择,讨论了基体和共存元素的干扰,以及溶解酸和熔剂等条件实验,确立了最佳分析条件。按实验方法对铁矿石标准样品和试样中钒量进行测定,测定值与标准值或其它方法的认定值基本一致,相对标准偏差 $RSD < 6.5\%$ 。

关键词: ICP-AES; 铁矿石; 钒

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)01-0062-04

Determination of Vanadium in Iron Ore by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ZHAO Xiwen, ZHU Chunyao, DONG Linan, LU Naping

(Analysis and Characterization Center, Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu
Province/Shi-Steel, Zhangjiagang, Jiangsu 215625, China)

Abstract An analytical method for the determination of vanadium in iron ore by inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-AES) was developed. The sample was decomposed by hydrochloric acid, nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid, the insoluble residue was alkali-melted and recovered, and the salt in sample was decomposed by dilute hydrochloric. The main working parameters and analytical lines of the instrument were selected. The interference of matrix and coexisting elements, as well as the conditions of dissolved acid and flux were discussed, and the best analytical conditions were established. According to the experimental method, the content of vanadium in the iron ore standard sample and the test sample were measured. The result was consistent with the standard value or the identification value of other methods, and the relative standard deviation RSD was less than 6.5% .

Keywords ICP-AES; iron ore; vanadium

收稿日期: 2019-05-28

修回日期: 2019-11-28

作者简介: 赵希文, 女, 工程师, 高级技师, 主要从事钢铁、合金、矿石、原材料和耐火材料的化学分析研究。E-mail: 239244862@qq.com

本文引用格式: 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.

前言

钒是钢中常见的合金元素,能提高钢的强度极限、屈服极限、弹性极限和冲击韧性。在铁矿石冶炼时为了对炉料成分进行有效调控,需要对铁矿中的元素组成进行定量分析^[1]。目前,对于铁矿石中钒含量的测定,成熟的分析方法有硫酸亚铁铵滴定法^[2]和火焰原子吸收光谱法^[3]。硫酸亚铁铵滴定法的测定下限是 0.10%,不能满足更低钒量的测定;而火焰原子吸收光谱法测定低含量钒,酸溶回收后要萃取,比较费时。本文针对铁矿石样品的复杂性,

探讨了采用混合酸分解试样,不溶残渣碱熔融回收,稀盐酸溶解盐类,在电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定钒量的方法^[4-5],测定范围为 0.005%~0.50%。方法简单可操作性强,准确度和精密度好,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作参数

iCAP6300Duo 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国赛默飞公司);CID 检测器,石英雾化器。仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Working conditions of ICP-AES

RF 功率/W	蠕动泵流速/(r·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	雾化器压力/MPa	观察高度/mm	冲洗时间/s	积分时间/s
950	100	0.5	0.2	15	30	5

1.2 分析谱线

钒的分析谱线选用 310.230 nm。

1.3 试剂

钒标准储备溶液(1.00 mg/mL):称取 1.785 2 g 预先在 105℃烘干 1 h 的基准五氧化二钒(含量大于 99.95%),置于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 氢氧化钠(50 g/L),加热溶解,用硫酸中和至酸性并过量 20 mL,小心加热至冒硫酸烟,稍冷,用水溶解盐类,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

钒标准溶液(100 μg/mL):移取 25 mL 钒标准储备溶液(1.00 mg/mL)于 250 mL 容量瓶中,加 25 mL 盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀;高纯铁粉(基准试剂,含量大于 99.95%)。

混合熔剂:无水碳酸钠 2 份和硼酸 1 份,碾细并混匀。

盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸均为分析纯试剂。

实验所用试剂均为分析纯,实验用水均为 GB/T6682 规定的三级去离子水。

1.4 实验方法

1.4.1 试样的分解

称取 0.5 g(精确至 0.000 2 g)试样,置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加 20 mL 盐酸、5 mL 氢氟酸低温溶解,溶液体积小于 10 mL 时再加 10 mL 盐酸、3 mL 硝酸继续低温溶解,待溶液体积小于 10 mL 时加 5 mL 高氯酸,低温加热冒烟至近干,加 10 mL 盐酸(1+1)和少量水加热溶解盐类,冷却,定容于 50 mL 容量瓶中备测。随同试样做空白实验。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪

上测定溶液中待测元素的强度,根据标准溶液制作的校准曲线求出元素最终含量。

1.4.2 残渣回收

试样用酸分解完后,若还有少量肉眼可见不溶物,可用慢速滤纸过滤,用水洗残渣和滤纸 3 遍,将残渣和滤纸移入铂金坩埚中,在电炉上高温烤干,移入马弗炉中 1 000℃灰化,加 0.5 g 混合熔剂再熔融 30 min,取出冷却。将滤液倒回原聚四氟乙烯烧杯中,再将铂金坩埚放入其中,盖上表皿低温浸取熔渣,取出洗净坩埚,浓缩体积至小于 30 mL,冷却定容于 50 mL 容量瓶中备测。随同试样做空白实验。

1.5 工作曲线校准溶液的配制

称取 0.30 g 高纯铁粉 9 份,按实验方法分解后冷却,移入 50 mL 容量瓶中,按表 2 加入不同量的钒标准溶液。若试样采用了残渣回收分解,工作曲线校准溶液中每个都还要加入 0.5 g 混合熔剂打底。

2 结果与讨论

2.1 元素干扰及谱线选择

一般铁矿石的主要基体是铁,含量在 60%左右,因此在配制标准溶液时要加入相当量的高纯铁 0.30 g 打底,以消除基体干扰。

钒的分析谱线主要有 310.230、311.071、294.402、292.464、309.311 nm 等。铁矿石溶解时加氢氟酸已去除了硅的干扰,共存元素除了铁外,还有 Ca、Mg、K、Na、Al、Mn 等。为了消除基体与共存元素的谱线干扰,应尽量选择灵敏度高、光谱干扰小、背景低、信噪比高的谱线为待测元素的分析

线^[6],并且尽量避开谱线重叠干扰的波长。而在 309 nm 附近有 Mg(309.299 nm)、Mn(309.34 nm) 等干扰^[7]。实验经选择确定 310.230 nm 为最佳分析谱线。

表 2 校准曲线的配制

Table 2 Preparation of calibration curve			
标准溶液浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	标准溶液加入量/ μg	标准溶液加入量/mL	相当于 0.500 0 g 称样量的质量分数/%
100	0	0	0
100	50	0.5	0.010
100	100	1	0.020
100	200	2	0.040
100	400	4	0.080
1 000	1 000	1	0.20
1 000	1 500	1.5	0.30
1 000	2 000	2.0	0.40
1 000	2 500	2.5	0.50

2.2 溶样酸和熔剂的选择

铁矿石成分含量比较复杂,除主量元素铁外,还含少量的硅、铝、钙、镁、锰、钛、钾、钠等氧化物。对于易分解试样,先用大量盐酸低温加热把大部分铁等分解,用氢氟酸分解硅,加少量硝酸后形成王水分解剩余少量难溶的氧化物,再加高氯酸冒烟赶走氢氟酸。前处理后的试液在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定时,若有氢氟酸存在会腐蚀玻璃矩管,为避免损伤仪器,因此氢氟酸一定要除尽^[8]。最后用盐酸和水溶解盐类。一般含铁品位较高的铁矿石采用上述四种酸都能分解完全^[1],而铝、钛、钒等氧化物含量较高的试样,酸类溶解很难分解完全,混合酸分解后会有少量肉眼可见不溶物。本方法对不溶残渣经过滤后加入少量无水碳酸钠-硼酸混合熔剂,在马弗炉中高温融熔,再用盐酸浸取熔渣合并回原溶液待测。

2.3 残渣回收熔剂量的选择

选一含钒难溶铁矿石试样,按实验方法操作后,

表 4 精密度实验结果

Table 4 Test results for precision									/%	
元素	样品编号	测定值						平均值	标准偏差	RSD
V	6# 烧结 z 矿	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.000 514	6.4
		0.007	0.008	0.008	0.007	0.008				
		0.053	0.056	0.055	0.054	0.057	0.056			
	智利矿粉	0.054	0.052	0.055	0.055	0.057		0.055	0.001 505	2.7
		0.201	0.204	0.203	0.196	0.198				
	2# 厂球	0.198	0.201	0.197	0.198	0.202	0.197	0.200	0.002 606	1.3

表 5 分析结果对照

Table 5 Comparison of results from different methods					/%	
元素	样品编号	容量法测定值或标样认定值		测定值	允许差	
V	智利矿粉	0.056		0.055	0.004	
	2# 厂球	0.200		0.195	0.012	
	YSBC19719-2009	0.314		0.308	0.009	
	YSBC19722-2011	0.315		0.310	0.009	

分别加入 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 g 混合熔剂,结果见表 3。结果表明加入 0.3 g 和 0.4 g 试样时分解不完全,测量结果偏低;而加入 0.5、0.6、0.7、0.8 g 试样时分解完全且测定结果在误差范围内。由于 ICP-AES 法测定盐分不宜太高,以免堵塞中心矩管,造成测定结果波动,影响测定的精度^[9]。故在分解难溶残渣时尽量用最少量的熔剂,实验确定残渣回收熔剂用量为 0.5 g。

表 3 熔剂加入量实验结果

Table 3 Comparison of results from quantity of flux							
混合熔剂加入量/g	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	
钒测定值/%	0.154	0.168	0.200	0.201	0.202	0.201	

2.4 精密度实验

选取 3 个铁矿粉试样,按实验方法平行测定 11 次进行精密度实验,结果见表 4。

2.5 准确度实验

选取 2 个铁矿粉试样和 2 个钒钛铁精矿标准样品,按实验方法测定,结果见表 5。

2.6 加标回收实验

选取 1 个铁矿粉试样和 1 个钒钛铁精矿标样,

按实验方法操作并分别加入标准溶液后测定,分析结果及回收率见表 6。

表 6 回收实验结果
Table 6 Standard recovery test results

元素	样品编号	测定值或认定值	加入量	测定总量	回收率
V	智利矿粉	0.056	0.050	0.104	98.1
			0.100	0.155	99.4
			0.150	0.201	97.6
			0.050	0.360	98.9
	YSBC19719-2009	0.314	0.100	0.405	97.8
			0.150	0.447	96.3

3 结论

采用混合酸分解铁矿石试样,不溶物用碱熔融回收,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定钒量,在 0.005%~0.50%的测定范围内,方法简单可行,完全满足铁矿石中钒的常规检测。

参考文献

[1]李竞春,赵征宇,马林泽,等,电感耦合等离子体发射光谱法测定铁矿石中钙、镁、磷、锰、钛、钒、铅、锌、砷、铜的含量[J]. 昆钢科技, 2014, 9(4): 37-41.
LI Jingchun, ZHAO Zhengyu, MA Linze, et al. Determination of calcium, magnesium, phosphorus, manganese, titanium, vanadium, lead, zinc, arsenic and copper of iron ore by ICP-OES[J]. Kungang Keji, 2014, 9(4): 37-41.

[2]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 铁矿石钒含量的测定硫酸亚铁铵滴定法:GB/T6730. 32—2013 [S]. 北京:中国标准出版社,2013.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Iron ores-determination of vanadium content-the ammonium ferrous sulfate titrimetric method:GB/T6730. 32—2013[S]. Beijing: Standard Press of China,2013.

[3]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 铁矿石钒含量的测定火焰原子吸收光谱法:GB/T6730. 58—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Iron ores-determination of vanadium content-flame atomic absorption spectrometric method:GB/T6730. 58—2017[S]. Beijing: Standard Press of China ,2017.

[4]罗海霞,刘春峰. 电感耦合等离子体光谱法测定废钒触媒中钒的含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(5):34-37.
LUO Haixia, LIU Chunfeng. Determination of vanadium in waste vanadium catalyst by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical chemistry,2019,9(5):34-37.

[5]刘雷雷,朱丽,周凯,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定钒铝、铬铝中间合金中铁和硅[J]. 中国无机分析化学,2018,8(1):41-44.
LIU Leilei, ZHU Li, ZHOU Kai, et al. Determination of iron and silicon in vanadium aluminium and chromium aluminium alloys by the inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical chemistry, 2018,8(1):41-44.

[6]王干珍,汤行,叶明,等,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含碳质钒矿石中硅铝铁钒磷[J]. 冶金分析, 2016,36(5): 30-34.
WANG Ganzhen, TANG Xing, YE Ming, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, vanadium and phosphorus in carbon-bearing vanadium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(5): 30-34.

[7]孙喜顺,王彦茹,安贵明,等,微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定钒钛烧结矿石中 9 种元素[J]. 冶金分析, 2015, 35(2): 65-69.
SUN Xishun, WANG Yanru, AN Guiming, 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.

[8]王铁,亢德华,于媛君,等,ICP-AES 测定钒钛高炉渣中的 MnO、P、V₂O₅、TiO₂ [J]. 鞍钢技术, 2013, 379(1): 44-46.
WANG Tie, KANG Dehua, YU Yuanjun. Determination of content of MnO, P, V₂O₅ and TiO₂ in BF slag with vanadium-titanium by ICP-AES [J]. Angang Technology, 2013, 379(1): 44-46.

[9]赵希文,闻向东. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高硅铝质耐火材料中三氧化二铁量[J]. 冶金分析, 2012, 34(4): 62-64.
ZHAO Xiwen, WEN Xiangdong. Determination of ferric oxide in high silicon aluminum refractory material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 34(4): 62-64.