

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.02.002

# 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法 测定铁矿石中磷

王小强<sup>1,2,3</sup> 梁倩<sup>1,2,3</sup> 余文丽<sup>3</sup> 赵亚男<sup>1,2</sup> 任金鑫<sup>3</sup>

(1 河南省有色金属地质勘查总院, 郑州 450052;

2 河南省有色金属深部找矿勘查技术研究重点实验室, 郑州 450052;

3 河南省有色金属地质矿产局联合实验室, 郑州 450000)

**摘要** 采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸前处理样品, 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中的磷。对磷元素的分析谱线、样品称样量等工作条件进行了优化, 解决了非金属元素磷的分析谱线难选择、样品称样量影响测定准确度的技术难点; 采用内标法, 降低了样品基体效应及仪器波动产生的影响, 提高了分析结果的精密度和准确度。利用所建立的方法快速分析了铁矿石中磷的含量, 方法检出限为 0.003 6 mg/L, 测定范围为 0.012%~2%, 测定结果与标准值和化学法测定结果相符, 相对标准偏差 (RSD,  $n=9$ ) 小于 2%。拟定的方法和分光光度法进行比对实验, 技术优势明显。

**关键词** 铁矿石; 磷; 电感耦合等离子体原子发射光谱法

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)02-0007-04

## Determination of P in Iron Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

WANG Xiaoqiang<sup>1,2,3</sup>, LIANG Qian<sup>1,2,3</sup>, YU Wenli<sup>3</sup>, ZHAO Yanan<sup>1,2</sup>, REN Jinxin<sup>3</sup>

(1. General Institute for Non-ferrous Metals and Geological Exploration of Henan Province, Zhengzhou, Henan 450052, China;

2. Key Laboratory of Deep Ore-prospecting Technology Research for Non-ferrous Metals of Henan Province, Zhengzhou, Henan 450052, China;

3. Joint Laboratory of Henan Province Non-ferrous Metals Geological and Mineral Resources Bureau, Zhengzhou, Henan 450000, China)

**Abstract** Iron ore samples were digested with HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF mixed acid, and then P in sample solutions was directly determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The conditions for selection of analytical lines and the amount of sample were optimized, some technical difficulties were solved, such as the difficult selection of analytical spectral lines of non-metallic phosphorus and the influence of sample weighing on the accuracy of determination. The matrix interference effect has been reduced and the instrument fluctuation has been overcome, the precision and accuracy of the analysis were improved by using internal standard method. The established method has been applied to the rapid determination of P in iron ore samples, the determination limits of the method was 0.003 6 mg/L for P and

收稿日期: 2019-09-19 修回日期: 2019-12-16

基金项目: 河南省 2016 年度“两权价款”地质科研项目(2015199203)

作者简介: 王小强, 男, 高级工程师, 主要从事 ICP-AES 光谱分析研究。E-mail: flywangxq@163.com

本文引用格式: 王小强, 梁倩, 余文丽, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铁矿石中磷[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 7-10.

WANG Xiaoqiang, LIANG Qian, YU Wenli, et al. Determination of P in Iron Ores by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 7-10.

the determination content range was 0.012%—2%, the results are in agreement with the certified values and chemical method, the precision of the method was less than 2% (RSD,  $n=9$ ). Compared with spectrophotometry, this method has obvious technical advantages.

**Keywords** iron ore; phosphorus; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

## 前言

磷系铁矿石中有害组分,会使炼出的钢材性能脆、易断裂、焊接性差,其在铁矿石中含量一般较低,但要求准确测定,例如炼钢用铁矿石一般工业指标要求磷的质量百分数 $\leq 0.15\%$ ,炼铁用铁矿石一般工业指标要求磷的质量百分数 $\leq 0.25\%$ <sup>[1]</sup>。传统的铁矿石中磷的分析方法有磷钒钼黄分光光度法和磷钼蓝分光光度法<sup>[2]</sup>,前者测定范围较大,但灵敏度较低;后者更适用于微量磷的测定,但精密度较低。同时,这些传统的分析方法操作繁琐、耗时长、所用试剂多且毒性大、工作人员劳动强度大,利用X射线荧光光谱(XRF)法测定铁矿石中的磷也有报道<sup>[3]</sup>,但精密度往往不好。近年来,随着电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法在分析测试领域的广泛应用<sup>[4-6]</sup>,地质矿产实验室在进行矿石化学成分常量、微量分析时,采用该方法也越来越多。在前人研究的基础上,本文采用ICP-AES法测定铁矿石中的磷,得到了比较准确的分析结果,能够满足生产和科研的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及关键耗材

ICAP-6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。

关键耗材要求:耐高盐雾化器,高纯氩气(质量分数大于 99.99%)。仪器工作条件见表 1。

表 1 ICP-AES 仪器工作条件

Table 1 Operating conditions for ICP-AES

| 工作参数                              | 设定值 | 工作参数     | 设定值        |
|-----------------------------------|-----|----------|------------|
| 垂直观测高度/mm                         | 12  | RF 功率/W  | 1 150      |
| 蠕动泵泵速/( $r \cdot \min^{-1}$ )     | 30  | 载气压强/MPa | 0.2        |
| 冷却气(Ar)流量                         | 一般  | 积分时间/s   | 长波 5,短波 15 |
| 辅助气(Ar)流量/( $L \cdot \min^{-1}$ ) | 1.0 | 冲洗时间/s   | 30         |
| 重复测量次数                            | 3   | 稳定时间/s   | 5          |

### 1.2 标准溶液和主要试剂

P 标准储备溶液(1.000 0 mg/mL,国家标准物

质研究中心研制)。

P 工作曲线溶液配制方法,通过把 P 标准储备溶液分步稀释,分别按照 0、0.50、1.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100.0、120.0 mg/L 等质量浓度的比例,配制成系列工作曲线溶液,溶液介质为盐酸(10%)。

Eu 内标储备溶液(1.000 0 mg/mL):称取 0.110 5 g 经 900 °C 灼烧 1 h 的光谱纯氧化铕,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(50%),盖上表面皿,低温溶解后,蒸至近干,冷却至室温,补加 10 mL 盐酸(50%)和 40 mL 水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

Eu 内标加入液通过把内标储备溶液分步稀释成浓度为 1  $\mu\text{g/mL}$  的溶液配制而成。内标加入液通过厂家提供的在线三通随待测溶液一并进入仪器。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸四种酸均使用分析纯试剂即可满足要求,实验用水采用电阻率不小于 18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的蒸馏水。

### 1.3 实验方法

在电子天平上称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)铁矿石样品,置于 30 mL 聚四氟乙烯烧杯中,滴加少许蒸馏水,将样品润湿均匀,首先加入 5 mL 盐酸,置于电热板上低温(150 °C)溶解 40 min,然后再依次加入 5 mL 硝酸、2 mL 高氯酸、5 mL 氢氟酸,升温至 180 °C 加热溶解,待试样完全溶解后,升温至 220 °C 继续加热至高氯酸白烟冒尽,取下冷却后加入 20 mL 盐酸(50%),在电热板上加热煮开并保持 1 min,取下,自然冷却至室温,之后用蒸馏水分次洗净烧杯,将洗涤液一并转入 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,摇匀,放置 24 h,此溶液直接上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析谱线的选择

在 ICP-AES 法分析中,经常遇到复杂的光谱干扰,因此在实际分析时,应选择适当的分析谱线。在分析软件中,仪器厂家往往提供待测元素的所有分析谱线,测定时一般选择最灵敏的分析谱线,有时也可以选择次灵敏线或其它分析谱线进行测定。ICAP-6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测

波长覆盖范围是 166~847 nm,分别选择 P 的分析谱线 177.495、178.284 和 213.618 nm 进行标准样品测定。选用铁矿石标准物质 GBW07825 和 GBW07826,各平行测定 6 次,取其平均值,计算相对标准偏差。从表 2 的测定结果来看,选择分析谱线为 177.495 nm 和 178.284 nm 时,测定结果明显

偏离标准值,而且精密度较差;选择分析谱线为 213.618 nm 时,测定结果和标准值吻合较好,而且精密度也较好。前者主要是因为这两条分析谱线接近仪器检测波长的下限,光谱干扰相当严重,即使采用长时间通 Ar 和大量驱气的方式,效果也不明显,因此,实验选择 P 的最佳分析谱线为 213.618 nm。

表 2 分析谱线选择

Table 2 The selection of analytical spectral lines

| GBW07825         |       |       |       | GBW07826         |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|
| 波长 $\lambda$ /nm | 标准值/% | 平均值/% | RSD/% | 波长 $\lambda$ /nm | 标准值/% | 平均值/% | RSD/% |
| 177.495          |       | 0.103 | 2.0   | 177.495          |       | 0.009 | 2.3   |
| 178.284          | 0.138 | 0.121 | 1.9   | 178.284          | 0.017 | 0.012 | 2.1   |
| 213.618          |       | 0.137 | 0.56  | 213.618          |       | 0.018 | 0.72  |

## 2.2 样品称样量的选择

对样品的称样量进行了比较,发现样品称样量严重影响 P 的测定结果。用铁矿石国家标准物质 GBW07827 和 GBW07828 多次进行实验,分别称取 0.100 0、0.200 0、0.300 0、0.400 0、0.500 0、0.600 0 g 样品进行测定结果比较,结果表明当称样量在 0.400 0 g 以下时,测定结果低于标准值,这是因为铁矿石中 P 的含量一般都较低,称样量过少,待测溶液中 P 的浓度比较低,仪器检测到的信号就较弱的缘故;称样量介于 0.400 0~0.500 0 g 时,测定值接近于标准值;称样量高于 0.500 0 g 时,测定结果又明显偏低,这主要是因为随着称样量增大,会造成溶液中可溶性盐类增多,容易堵塞雾化器,减少了待测溶液的提升量,导致测定结果偏低。因此,综合考虑以上两方面因素,实验选择的最佳称样量为 0.500 0 g。结果见表 3。

表 3 称样量对磷测定值的影响

Table 3 Effect of sample amount on analytical results of P

| 标准物质编号   | 称样量 $m/g$ | $w(P)/\%$ |       |
|----------|-----------|-----------|-------|
|          |           | 测定值       | 标准值   |
| GBW07827 | 0.100 0   | 0.008     | 0.019 |
|          | 0.200 0   | 0.011     |       |
|          | 0.300 0   | 0.015     |       |
|          | 0.400 0   | 0.018     |       |
|          | 0.500 0   | 0.019     |       |
|          | 0.600 0   | 0.013     |       |
| GBW07828 | 0.100 0   | 0.086     | 0.11  |
|          | 0.200 0   | 0.091     |       |
|          | 0.300 0   | 0.098     |       |
|          | 0.400 0   | 0.102     |       |
|          | 0.500 0   | 0.111     |       |
|          | 0.600 0   | 0.089     |       |

## 2.3 内标元素的确定和用量

选择铁矿石中不含有或痕量的 Eu 作为内标元

素进行内标法实验,对国家标准物质 GBW07822、GBW07823、YSBC19712-2004 和 YSBC19710-2000 连续测定 9 次,分别比较了加入内标元素和不加入内标元素两种情况的测定结果,表 4 结果表明,加入内标元素测定结果的平行性较好。通过实验,最终确定内标加入液的浓度为 1  $\mu\text{g/mL}$ ,测定谱线为 381.967 nm。

表 4 内标法实验

Table 4 Tests of the method for internal standard

| 标准物质           | 无内标 RSD/% | 有内标 RSD/% |
|----------------|-----------|-----------|
| GBW07822       | 1.2       | 0.63      |
| GBW07823       | 1.5       | 0.79      |
| YSBC19712-2004 | 2.6       | 1.3       |
| YSBC19710-2000 | 3.4       | 1.8       |

## 2.4 方法线性范围、工作曲线和检出限

工作曲线的绘制步骤与标准曲线相同,通过实验,发现在 0~100.0 mg/L 范围内,工作曲线呈线性,其相关系数  $R$  为 0.999 9,当浓度大于 100.0 mg/L 时,曲线明显弯曲,所以方法的线性范围为 0~100.0 mg/L。把仪器调试到正常工作状态并保持稳定 1 h,按样品前处理步骤平行测定 11 个空白样品,通过计算空白测定结果的 3 倍标准偏差 ( $3\sigma$ ),得到方法的检出限,结果为 0.003 6 mg/L。该方法的测定下限采用空白测定值的 10 倍标准偏差进行确定,测定上限通过工作曲线线性范围的最高点进行计算,由此得出所建立的方法对 P 的测定范围为 0.012%~2%。

## 2.5 准确度实验

分析过程的质量控制坚持准确度控制与精密度控制并重的原则,方法准确度通过分析时插入标准物质进行控制,选取 7 个铁矿石标准物质,按照所建

立的方法步骤分别测定其中P的含量,每个样品同时测定3份,然后计算测定结果平均值,通过和磷钒钼黄分光光度法进行测定结果比较,数据表明ICP-AES测定值与标准值吻合较好,说明该方法准确可靠,具体结果见表5。

表5 准确度实验  
Table 5 Tests of the accuracy

| 序号             | $w(P)/\%$ |               |             | 相对误差<br>RE/% |
|----------------|-----------|---------------|-------------|--------------|
|                | 标准值       | ICP-AES<br>测定 | 磷钒钼黄<br>光度法 |              |
| GBW(E)070084   | 0.013     | 0.014         | 0.012       | 7.69         |
| GBW(E)070088   | 0.026     | 0.027         | 0.028       | 3.85         |
| GBW(E)070087   | 0.053     | 0.052         | 0.054       | -1.89        |
| YSBC15705-03   | 0.073     | 0.072         | 0.075       | -1.37        |
| YSBC19713-2004 | 0.145     | 0.141         | 0.149       | -2.76        |
| YSBC19709-2000 | 0.26      | 0.25          | 0.27        | -3.85        |
| YSBC13170-95   | 0.584     | 0.588         | 0.590       | 0.68         |

## 2.6 精密度实验

精密度控制方法采用重复分析试样进行数据控制,选取2个铁矿石国家标准物质GBW07825和GBW(E)070083,分别称取9份平行样品,样品前处理和上机测定同样品分析步骤,根据平行测定结果,分别计算相对标准偏差(RSD)。测定数据见表6,2个国家标准物质的测定结果精密度(RSD)均小于2%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

表6 精密度实验  
Table 6 Tests of the precision

| 序号           | $w(P)/\%$ |       |       |       |       | RSD/% |
|--------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              | 标准值       | 平行测定值 |       |       | 测定平均值 |       |
| GBW07825     | 0.138     | 0.135 | 0.137 | 0.138 | 0.139 | 2.0   |
|              |           | 0.142 | 0.138 | 0.143 |       |       |
|              |           | 0.049 | 0.051 | 0.049 |       |       |
| GBW(E)070083 | 0.050     | 0.050 | 0.051 | 0.049 | 0.050 | 1.9   |
|              |           | 0.051 | 0.051 | 0.050 |       |       |

## 3 结语

采用四酸溶样前处理样品,对ICP-AES法测定铁矿石中磷元素的分析谱线、样品称样量等工作条件进行了优化选择,降低了光谱干扰的影响;通过实验研究确定了内标元素及其用量,有效克服了不同样品的基体效应,提高了分析结果的准确度和精密度;所建立的方法和传统的分光光度法相比,有明显的技术进步和测定优势。

## 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析. 第二分册[M]. 4版. 北京:地质出版社,2011:683-713.  
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and mineral analysis. Volume II[M]. Fourth edition. Beijing: Geological Publishing House, 2011:683-713.
- [2] 蒯丽君,郝俊,孔详科,等. 微波消解-磷钒钼蓝分光光度法测定城市污泥中总磷浓度[J]. 中国无机分析化学, 2019,9(5):25-29.  
KUAI Lijun, HAO Jun, KONG Xiangke, et al. Determination of total phosphorus concentration in municipal sewage sludge by microwave digestion-phosphomolybdenum blue spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(5): 25-29.
- [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. 铁矿石中钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定:波长色散X射线荧光光谱法:GB/T 6730.62—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Iron ores-determination of calcium, silicon, manganese, titanium, phosphorus, magnesium, aluminum and barium content-wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method:GB/T 6730.62—2005[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [4] 蒲雪萍. 复合熔剂熔融-ICP-AES法测定萤石中钾钠硅铁磷[J]. 中国无机分析化学, 2019,9(3):28-32.  
PU Xueping. Determination of K, Na, Si, Fe and P in fluorite by ICP-AES with compound flux fusion sample preparation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):28-32.
- [5] 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用[M]. 天津:南开大学出版社,1987:3-5.  
CHEN Xinkun. Principle and application of inductively coupled plasma spectrometry[M]. Tianjin: Nankai University Press, 1987:3-5.
- [6] 刘伟,刘文,徐光,等. 沉淀分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定银铜合金中的磷[J]. 中国无机分析化学, 2017,7(1):43-46.  
LIU Wei, LIU Wen, XU Guang, et al. Determination of phosphorus in silver-copper alloy by precipitation separation-ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017,7(1):43-46.