

文章编号: 0254-5357(2013)05-0719-05

电感耦合等离子体发射光谱法测定含刚玉的铝土矿中硅铝铁钛

王 琰¹, 孙洛新¹, 张 帆², 张 华¹, 陈志慧¹

(1. 河南省地质调查院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012)

摘要: 铝土矿具有较强的化学稳定性, 常含有少量刚玉, 属于比较难处理的样品。常用的四酸溶解法对不含刚玉的铝土矿能取得较好的效果, 但对高铝及含刚玉的样品分解不完全且无法同时测定硅。本文对含刚玉的铝土矿样品在镍坩埚中用氢氧化钠-过氧化钠熔融, 盐酸酸化后用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定硅铝铁钛四种元素。对氢氧化钠-过氧化钠的熔样效果、过氧化钠用量、熔样温度、共存离子的影响及基体干扰进行了试验, 结果表明, 加入 3.0 g 氢氧化钠和 1.0 g 过氧化钠在 650~700℃保温 10 min, 能较好地溶解含少量刚玉的铝土矿样品。利用铝土矿标准物质制备标准溶液, 可消除镍坩埚和熔融试剂产生的镍盐和钠盐基体对硅铝铁钛测定的干扰。方法检出限为 0.0025%~0.063%, 精密度小于 4%。铝土矿国家标准物质的测定值与标准值相符, 实际样品的测定值与其他分析方法的测定值相吻合。本方法样品分解完全, 消解时间短, 分析步骤简单, 适用于高铝及含少量刚玉的铝土矿样品分析。

关键词: 铝土矿; 硅; 铝; 铁; 钛; 电感耦合等离子体发射光谱法; 氢氧化钠; 过氧化钠

中图分类号: P578.496; O657.31

文献标识码: B

我国铝土矿资源以一水硬铝石为主, 主要集中在山西、河南、广西、贵州四省^[1]。它具有较强的化学稳定性, 常常含有少量刚玉(Al_2O_3), 属于比较难处理的样品。铝土矿的基本分析项目共 5 项: 二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、烧失量^[2]。目前测定铝土矿中化学成分的常规方法有重量法^[3-4]、滴定法^[4-6]、分光光度法^[4,7-8]等, 但这些方法测定周期长, 过程复杂, 工作强度大, 技术水平要求高, 不能多元素同时测定。近年来, 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)因其灵敏度高、准确性好、测试范围宽、多元素同时测定等优点被广泛应用于合金和铝土矿分析^[9-11]。与之配套的铝土矿样品分解一般有碱熔法和混合酸溶解法^[12-13], 常用的四酸溶解法对不含刚玉的铝土矿能取得较好的效果, 但对高铝及含刚玉的样品分解不完全且还无法同时测定硅。用偏硼酸锂在铂坩埚中熔融铝土矿, 虽然样品分解完全, 但熔融温度高, 造成提取困难^[14]。一水硬铝石往往与刚玉共生, 单独采用氢氧化钠或氢氧化钾熔融, 对含刚玉的铝土矿分解不完全。

本文采用制作成本较低的镍坩埚, 对含少量刚玉的铝土矿样品用氢氧化钠+过氧化钠熔融, 所得

熔融体用盐酸提取后采用 ICP-AES 测定硅、铝、铁、钛的含量, 解决了此类铝土矿分解不完全的问题, 实现了准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Prodigy XP 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Leeman 公司), 双铂网雾化器。

仪器工作参数为: 射频功率 1200 W, 雾化气压力 0.33 MPa, 冷却气流量 20 L/min, 辅助气流量 0.3 L/min, 重复测定次数为 2 次, 样品提升速度 1.4 mL/min, 冲洗时间 40 s, 积分时间 15 s, 观测方式: 垂直。氩气纯度 >99.995%。

1.2 标准物质及主要试剂

铝土矿国家标准物质(GBW 07177、GBW 07178、GBW 07180)。

土壤国家标准物质(GBW 07405): 作为二氧化硅标准曲线的高浓度点。

铁元素标准储备溶液: 1 mg/mL(国家钢铁材料测试中心)。

氢氧化钠(分析纯, 天津市化学试剂三厂), 过

收稿日期: 2012-12-31; 接受日期: 2013-04-02

作者简介: 王琰, 工程师, 主要从事岩矿测试工作。E-mail: wangyan4916@163.com。

氧化钠(分析纯,天津大沽化工股份有限公司)。
盐酸(分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司)。
实验用水为二次去离子水。

1.3 实验方法

强碱性熔剂(过氧化钠、氢氧化钠或氢氧化钾)是分解铝土矿最有效的熔剂。对于含有刚玉的铝土矿,仅用氢氧化钠或仅用氢氧化钾不能完全熔融,须加入一定量的过氧化钠。本文试验了氢氧化钠 + 过氧化钠、氢氧化钠两类熔剂,考察对含有刚玉的铝土矿样品溶解效果。

方法 1: 氢氧化钠 + 过氧化钠熔融。称取 0.5000 g(精确至 0.0002 g)试样置于 30 mL 镍坩埚中,滴加几滴无水乙醇润湿样品,覆盖约 3.0 g 氢氧化钠,置于低温马弗炉中,升温至 550℃ 左右。在此温度下保温 5 min,取出稍冷,再加入 1.0 ~ 1.2 g 过氧化钠,重新放入马弗炉内升温至 700℃,在此温度下保温 10 min,取出坩埚冷却后,放入 250 mL 烧杯中,滴加几滴无水乙醇,加 50 mL 热水浸取,尽快加入浓盐酸搅拌至反应停止,再加 25 mL 浓盐酸,加热至溶液澄清透明,取下冷却,将溶液转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,分取 10 mL 于 100 mL 容量瓶内,加 10 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀,用 ICP - AES 测定。同时做试剂空白试验。

方法 2: 氢氧化钠熔融。称取 0.2500 ~ 0.5000 g(精确至 0.0002 g)试样置于 50 mL 镍坩埚中,滴加几滴无水乙醇润湿样品,覆盖 3.0 ~ 4.0 g 氢氧化钠,置于低温马弗炉中,升温至 700℃。在此温度下保温 5 ~ 10 min,取出镍坩埚放入 250 mL 烧杯中,滴加几滴无水乙醇,加 50 mL 热水浸取,尽快加浓盐酸搅拌至反应停止,再加 25 mL 浓盐酸,加热至溶液澄清透明,取下冷却,将溶液转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,分取 10 mL 于 100 mL 容量瓶内,加入 10 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀,用 ICP - AES 测定。同时做试剂空白试验。

1.4 标准溶液配制

制备的空白试验溶液为空白,用铝土矿国家标准物质(GBW 07177、GBW 07178、GBW 07180、GBW 07405)按 1.3 节方法 1 制备的溶液为标准系列。铝土矿国家标准物质样品不含有高含量的铁,而实际的地质样品有很多铁含量高于 15% 的高铝铝土矿,因此分取 10 mL 空白溶液,加入适量的 $\rho(\text{Fe}) = 1 \text{ mg/mL}$ 标准溶液,根据样品中铁的含量配制 2 个介质基本相同的人工标准溶液。具体浓度见表 1。

表 1 标准溶液

Table 1 Standard solutions

标准溶液	w/%			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (Fe)	TiO ₂
STD1 (GBW 07177)	7.80	71.06	1.82	3.08
STD2 (GBW 07178)	15.24	54.94	9.04	2.46
STD3 (GBW 07180)	36.03	42.97	0.41	2.06
STD4 (GBW 07405)	52.57	21.58	12.62	1.05
STD5 (人工标准溶液)	—	—	15.00	—
STD6 (人工标准溶液)	—	—	25.00	—

注:为了测量结果便于计算,表中溶液浓度已换算为固体含量。

2 结果与讨论

2.1 熔矿方式及坩埚材质的选择

本方法利用氢氧化钠和过氧化钠的强氧化性可以完全分解高铝铝土矿,特别是含有刚玉的一水硬铝石。

铝土矿熔融分解常用的坩埚材质有:镍、银、铂、热解石墨坩埚。因为铂(银)坩埚价格昂贵,采用过氧化钠熔融,如果温度超过 550℃,铂(银)坩埚的腐蚀大幅上升。550℃ 熔融数分钟,过氧化钠对铂坩埚的腐蚀大于 30 mg 以上^[15]。而热解石墨坩埚不耐强氧化性酸碱熔剂的侵蚀,易损。镍坩埚价格较低,熔融损失不是很大,可满足日常分析工作的应用。

2.2 氢氧化钠 + 过氧化钠与氢氧化钠熔融能力的对比

选用铝土矿国家标准物质 GBW 07181、GBW 07182,这两种标准物质因 Al 含量高,采用氢氧化钠反复熔融分解不完全,酸化提取后杯底有残渣,经查找相关文献和岩矿鉴定为刚玉^[16]。称取每个标准物质各两份,称样量为 0.25 g,一份加入氢氧化钠 + 过氧化钠(方法 1),另一份加入氢氧化钠(方法 2),熔融提取。氢氧化钠的熔融物经提取后,杯底有近似透明不溶残渣,而氢氧化钠 + 过氧化钠的熔融物经提取后,杯底无残渣,ICP - AES 测定结果见表 2。

采用方法 2 熔样时 Si、Al、Fe、Ti 系统偏低,特别是 Al 明显偏低,测定值与标准值的相对误差(RE)大于 10%。而方法 1 熔融的测定值无系统误差,相对误差为 -0.93% ~ 6.45%。可见用氢氧化钠熔融,即便熔剂用量为样品质量的 12 倍,依然无法完全溶解含少量刚玉的铝土矿样品,而采用氢氧化钠 + 过氧化钠的熔矿方法能够完全溶解高铝及含少量刚玉的铝土矿。

表 2 两种熔样方法比较

Table 2 Comparison of analytical results with two dissolution methods													w/%
标准物质 编号	熔样方法	SiO ₂			Al ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃			TiO ₂		
		标准值	平均值	RE/%	标准值	平均值	RE/%	标准值	平均值	RE/%	标准值	平均值	RE/%
GBW 07181	方法 1	3.2	3.21	0.31	90.63	90.51	-0.13	1.31	1.32	0.76	3.8	3.77	-0.79
	方法 2	3.2	3.16	-1.25		80.36	-11.33	1.31	1.24	-5.34	3.8	3.65	-3.95
GBW 07182	方法 1	19.44	19.26	-0.93	75.13	75.32	0.25	1.24	1.32	6.45	3.22	3.33	3.42
	方法 2	19.44	18.59	-4.37		66.3	-11.75	1.24	1.18	-4.84	3.22	3.05	-5.28

2.3 过氧化钠的加入量

对过氧化钠的加入量进行了实验。称取 0.5000 g 铝土矿标准物质 GBW 07182 样品 5 份,按 1.3 节实验方法 1 首先加入氢氧化钠后,置于马弗炉低温加热并熔融,取下稍冷,分别加 0.5、0.8、1.0、1.2、1.5 g 过氧化钠后,700℃ 熔融 10 min。由表 3 的测定结果可见,加入 0.5、0.8 g 过氧化钠提取酸化后溶液的测定值比标准值明显偏低,溶液中有少量矿物残渣存在;加入 1.0、1.2、1.5 g 过氧化钠提取酸化后的溶液的测定值与标准值吻合,且溶液澄清透明无残渣颗粒存在。为了保证样品分解完全并使溶液盐分尽量少,本文选择加入 1.0~1.2 g 过氧化钠熔融样品,对部分高铝及含刚玉的铝土矿可适当增加过氧化钠的用量至 1.5 g。

表 3 过氧化钠用量的选择

Table 3 The selection of sodium peroxide amount				
过氧化钠加入量	w/%			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
m/g				
0.5	18.76	74.00	1.22	3.20
0.8	18.94	74.50	1.24	3.25
1.0	19.39	75.38	1.26	3.20
1.2	19.55	74.99	1.24	3.24
1.5	19.35	75.06	1.25	3.23
GBW 07182 标准值	19.44	75.13	1.24	3.22

2.4 熔样温度

对一般的铝土矿在 650℃ 下熔样 5~10 min 即可分解完全,且可减轻对坩埚的腐蚀。对含刚玉的铝土矿,用氢氧化钠+过氧化钠熔融时,由于过氧化钠的强氧化性和不稳定性,一般都是在较高温度下置于马弗炉中,以利用其较强的氧化性分解矿样。

本实验采取先加氢氧化钠在低温马弗炉熔融至 550℃ 时,冷却后再加过氧化钠重新入炉熔融至 700℃,结果表明 650~700℃ 熔融 10 min 可保证试样溶解完全,温度大于 700℃ 时对坩埚腐蚀较严重,溶液呈瓦蓝色。由标准物质 GBW 07182 的分析结

果可见,测定值与标准值基本吻合(表 4)。因此确定加入一定量过氧化钠后在 650~700℃ 保温 10 min 熔融样品。

表 4 熔样温度

Table 4 Melting temperature of samples				
熔样温度	w/%			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
θ/℃				
600	18.57	71.49	1.18	3.00
650	19.35	74.65	1.23	3.12
700	19.40	75.08	1.25	3.23
730	19.55	75.10	1.18	3.24
GBW 07182 标准值	19.44	75.13	1.24	3.22

2.5 分析谱线的选择及方法检出限

每个元素选择 3~4 条谱线,经过对试样及标准样品溶液的多次扫描,比较了图谱、背景轮廓及测定过程的稳定性和结果的准确性。在仪器最佳条件下对试剂空白溶液连续测定 11 次,以测定结果的 10 倍标准偏差乘以稀释因子(稀释因子为 5000)计算方法检出限。选定谱线、背景校正位置及方法检出限见表 5。

表 5 元素分析谱线、背景校正位置和方法检出限

Table 5 Spectral lines and detection limits of the method				
元素	分析谱线 λ/nm	背景校正		方法检出限/%
SiO ₂	212.412	右 3	左 3	0.063
	251.611	右 3	左 3	0.011
Al ₂ O ₃	308.215	右 3	左 3	0.033
	396.152	右 3	左 3	0.024
Fe ₂ O ₃	239.563	右 3	左 2	0.024
	248.814	右 4	左 3	0.051
TiO ₂	334.941	右 2	左 1	0.0025
	337.280	右 3	左 3	0.013

2.6 共存离子影响及基体干扰消除

由于采用镍坩埚,氢氧化钠+过氧化钠熔样,试液中有大量的镍盐和钠盐基体,经理论计算熔融加 3.0 g 氢氧化钠、1.0 g 过氧化钠提取酸化定容,溶液

中 Na 含量高达 9.3 mg/mL,远远高出 ICP – AES 所限制的 1 mg/mL 的含盐量。大量的 Na 使 ICP – AES 的雾化器极易堵塞,为避免钠盐对分析结果的严重影响,氢氧化钠和过氧化钠保持定量加入后分取将母液大比例稀释。上机测定时采用耐高盐的双铂网雾化器,用标准物质 (GBW 07177、GBW 0 7178、GBW 07180、GBW 07405) 制备溶液绘制标准曲线,可减轻钠盐和基体对分析的影响,而用标准溶液配制的混合标准溶液,没有加入钠盐和其他基体,测定值波动较大。

镍坩埚熔融样品,溶液中也含有较高的镍盐,因此选择 Ni 含量为 1 mg/mL 的单元素标准溶液,分别对待测元素 Ti、Al、Fe、Si 进行干扰试验,从待测元素与 Ni 的谱图叠加来看,所选 Ti、Al 的谱线不受 Ni 的干扰,Fe、Si 谱线干扰程度轻微。样品溶液分取稀释后 Ni 含量低,干扰可以忽略不计。对待测元素选择两条谱线,如果分析结果相差较大,对较高含量的元素以灵敏度低的谱线结果为准,对较低含量的元素以灵敏度高的结果为准,并从谱图叠加中查找可能的干扰元素。

2.7 方法准确度和精密度

选用铝土矿国家标准物质 (GBW 07179、GBW 07182) 独立处理并测定 11 次,计算其相对误差和相对标准偏差,结果见表 6,测定值与标准值相符,准确度小于 3%,方法精密度 (RSD) 小于 4%。

表 6 方法准确度和精密度

Table 6 Accuracy and precision tests of the method					
标准物质 编号	元素	w/%		相对误差 RE/%	精密度 RSD/%
		平均值	标准值		
GBW 07179	SiO ₂	16.56	16.62 ± 0.09	-0.36	0.5
	Al ₂ O ₃	63.13	63.17 ± 0.25	-0.06	0.2
	Fe ₂ O ₃	0.69	0.68 ± 0.03	1.47	3.0
	TiO ₂	3.29	3.28 ± 0.03	0.30	0.5
GBW 07182	SiO ₂	19.48	19.44 ± 0.40	0.21	0.5
	Al ₂ O ₃	75.14	75.13 ± 0.45	0.01	0.2
	Fe ₂ O ₃	1.24	1.24 ± 0.04	0.00	2.9
	TiO ₂	3.23	3.22 ± 0.03	0.31	1.2

2.8 实际样品分析和结果对照

选用未知样品 1[#] ~ 3[#],并将本法的测定结果与其他方法 (重量法、分光光度法、滴定法) 测定结果进行对比。从表 7 可以看出,本法测定结果与其他分析方法所测结果无显著性差异。

表 7 实际样品分析

Table 7		Analytical results for actual samples				<i>w</i> /%	
元素	1 [#] 样品		2 [#] 样品		3 [#] 样品		
	本法	其他方法	本法	其他方法	本法	其他方法	
SiO ₂	28.49	28.32	8.45	8.38	23.78	23.95	
Al ₂ O ₃	51.27	51.11	71.45	71.60	26.01	25.90	
Fe ₂ O ₃	1.60	1.61	3.01	2.99	25.12	25.09	
TiO ₂	2.53	2.55	0.80	0.83	1.24	1.22	

注:表中其他方法为, SiO₂ 为重量法测定, Al₂ O₃ 为滴定法测定, Fe₂ O₃、TiO₂ 为分光光度法测定。

3 结语

本文采用镍坩埚,氢氧化钠 + 过氧化钠熔融铝土矿样品,解决了四酸溶样或单纯氢氧化钠熔融含刚玉的铝土矿分解不完全的问题。利用铝土矿标准物质制备标准溶液,消除了样品基体、溶液介质等因素对硅、铝、铁、钛测定的干扰。本方法分解样品完全,样品处理过程简单,易于掌握。经国家标准物质和大量实际样品验证,测定结果具有良好的准确度和重现性,分析效率高,适用于高铝及含少量刚玉的铝土矿样品分析。

4 参考文献

[1] 矿产资源工业要求手册编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社,2010: 139.

[2] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 236.

[3] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 8 - 14.

[4] YS/T 575—2007, 铝土矿化学分析方法[S].

[5] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 239 - 245.

[6] 夏珍珠. 碱熔融沉淀分离 - EDTA 滴定法测定铜精矿中三氧化二铝[J]. 冶金分析,2012,32(7): 63 - 65.

[7] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 16 - 17, 21 - 22, 23 - 25.

[8] 余协瑜,贾云,邱会东. 偶氮氯膦 - mK 双波长分光光度法测定硅石中的钛[J]. 岩矿测试,2004,23(3): 191 - 192.

[9] 蒋苏琼,张忠亭,邓飞跃. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)测定铝 - 钛 - 硼合金中 10 种元素[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1): 65 - 68.

[10] 朱跃华,冯永亮,吕东海,张宁,朱智星. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钪钛磁铁矿中铁钪钒[J]. 岩矿测试,2012,31(2): 258 - 261.

[11] 陶俊. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝合金中多元素[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(9): 769 – 770.

[12] 杨载明. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿样品中镓三种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2011,30(3): 315 – 317.

[13] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社,2011: 255 – 256.

[14] 岩矿分解方法编写组. 岩矿分解方法[M]. 北京: 科学出版社,1979: 107.

[15] 岩矿分解方法编写组. 岩矿分解方法[M]. 北京: 科学出版社,1979: 92, 97 – 98.

[16] 常丽华,陈曼云,金巍,李世超,于介江. 透明矿物薄片鉴定手册[M]. 北京: 地质出版社,2006: 205.

Determination of Si, Al, Fe and Ti in Bauxite by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

WANG Yan¹, SUN Luo-xin¹, ZHANG Fan², ZHANG Hua¹, CHEN Zhi-hui¹

(1. Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou 450001, China;
2. Center of Testing Rock and Mineral of Henan Province, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: Bauxite has strong chemical stability, which often contains a small amount of corundum. Therefore, samples are classified to refractory samples by the method of inductive coupled plasma-optical emission spectrometry. The routine 4 acids digestion system works well for non-corundum bearing bauxite, but cannot completely digest the high Al and corundum bearing bauxite and simultaneously determine Si. Four elements of Si, Al, Fe and Ti in bauxite were simultaneously quantified by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) after the samples were digested in a Nickel Crucible with NaOH-Na₂O₂ and acid treated. The melting effect, dosage of Na₂O₂, temperature, elementary spectral lines, coexisting ions, matrix interference and elimination of melting samples are discussed in this paper. The results show that corundum bearing bauxite samples are completely melted with 3.0 g NaOH and 1.0 g Na₂O₂ at 650 – 700℃ for 10 minutes. The standard solution prepared by national bauxite standard material is good to eliminate the matrix interferences for Si, Al, Fe and Ti measurements. The detection limits are 0.0025% – 0.063%, and the precisions (RSD, *n* = 11) are 0.15% – 3.05%. The measured values of national standard materials were consistent with the certified values, and the measured values of actual samples were consistent with the values by the other methods. This method has the advantages of completely decomposing the sample, having a short digesting time, is simple for analysis procedure, rapid, accurate, has a wide range for determination content and is especially suitable for high Al or corundum bearing bauxite samples.

Key words: bauxite; silicon; aluminum; iron; titanium; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; sodium hydroxide; sodium peroxide