

ICP-AES 法测定矿物中氧化钙和氧化镁等

罗欢

(内蒙古德晟金属制品, 内蒙古 鄂尔多斯 750306)

摘要: 石灰石、白云石、白灰是我公司进厂物资检验的项目之一, 快速、准确地测定其中的元素含量势在必行。本方法采用电感耦合等离子体光谱法同时测定石灰石、白云石、白灰(除 CaO)中氧化钙、氧化镁等元素的含量。通过实验确定了仪器的最佳工作条件(元素的分析谱线, 射频功率, 积分时间, 狭缝的选择), 以及混合熔剂的种类、用量及熔样温度的选择, 酸度的影响, 基体及共存元素的干扰试验等。

关键词: 电感耦合等离子体光谱法;石灰石;分析谱线

石灰石、白云石是广泛地分布在自然界中的钙、镁的盐类矿物,其化学成份除主要含钙、镁、硅元素外, 还含有锰、铝、磷、铁等元素。在钢铁冶金企业中石灰石主要用于炼铁时造渣, 白灰主要用于炼钢时造渣和脱硫, 并且它还可作为焙烧人造富矿---烧结矿及球团矿的熔剂。白云石经过煅烧主要用于烧结冶金炉底及修补炉衬。它们的质量好坏直接影响到炼钢炼铁的成品质量。因此, 石灰石、白云石及白灰中的各元素测定, 准确快速是至关重要的。目前, 对这类成分的分析, 普遍采用碱融制备试样溶液, 分别测定三氧化二铝、三氧化二铁、氧化镁、二氧化硅、氧化锰、磷及氧化钙。二氧化硅测定常采用硅钼兰光度法、高氯酸脱水重量法; 氧化钙、氧化镁测定常采用络合滴定法, 低含量氧化镁的测定采用原子吸收光谱法; 三氧化二铝测定采用铬天青 S 光度法、EDTA 络合滴定法; 氧化锰测定采用高碘酸盐氧化法; 三氧化二铁测定采用邻二氮杂菲光度法; 磷测定采用磷钼兰光度法等, 以上方法都是单一元素的测定, 不仅繁琐有些条件还难以控制。本文通过实验采用 ICP-AES 法同时测定石灰石、白云石、白灰中氧化钙、氧化镁、二氧化硅、三氧化二铝等含量, 方法准确可靠简便, 特别适应于生产的需要。拓展了化学方法测定石灰石、白云石、白灰(除 CaO)中的氧化钙、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化镁、二氧化硅、氧化锰及磷含量的检测范围。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

ULTIMA2 型电感耦合等离子体发射光谱仪（法国 JY 公司）：焦距 1m；HDD 检测器；波长范围 120 nm~800nm，双面光栅。仪器工作参数：冷却气 12L/min；护套气 0.3 L/min；氩气（Ar）=99.999%；载气压力 1 bar；蠕动泵泵速 20r/min；进样速率 1.5mL/min；高频发生器功率 1.05Kw；发生器频率 40.68MHz；狭缝 10/15um（用于低含量元素的测定），20/ 80um（用于高含量元素的测定）；观测高度在负载线圈上方 14mm；积分时间 5s；采集点和计算点为 1；测定方式最大值法；H150 型冷却水循环机。

1.2 试剂

实验用水均为 18.2MΩ.cm 去离子水；盐酸（ ρ 约 1.19g/mL）（优级纯）；无水碳酸钾（优级纯 99.99%）；无水硼酸（优级纯 99.99%）；将无水碳酸钾+无水硼酸（2+1）研细混匀；碳酸钙基准（纯度 > 99.99%）；Ca、Al、Fe、Mg、Si、Mn、P 标准储备液均为 1.0mg/mL（根据需要可稀释至不同的浓度）；白云石、石灰石标准样品。

1.3 分析方法

准确称取 0.2000g（精确至 0.0001g）已预干燥的试样，置于预先称取 1.20g 混合熔剂的铂坩埚中，混匀，放入 950°C 的马弗炉中熔融 15min，取出，用 40mL HCl(1+1) 提取熔融物，加热至熔融物完全溶解，冷却后移入 200mL 的容量瓶中，以水定容。然后再移取 10mL 溶液于 100mL 容量瓶中，补加 10mL HCl（1+1），以水定容，用于测定石灰石中 CaO 及白云石中 CaO、MgO 的含量。试剂空白与试样同步操作。

1.4 工作曲线的绘制

1.4.1 标准溶液绘制工作曲线：

称取 1.20g 混合熔剂 5~6 份于 250mL 烧杯中，加入 HCl（1+1）40mL，加热溶解冷却后，转移至 200mL 容量瓶中，按各元素的曲线范围加入标准溶液：Ca 0.01-0.04mg/mL；Mg 0.005-0.02mg/mL；Si 0.01-0.05mg/mL；Mn 0.001-0.01mg/mL；P 0.001-0.01mg/mL；Al 0.001-0.02mg/mL；Fe 0.001-0.04mg/mL，用水稀释至刻度。（注：稀释比按试样同步操作）

1.4.2 标准样品绘制的工作曲线：

用种类与试样相同，待测元素含量不同的与分析试样同步操作的标准样品 5-6 个绘制工作曲线。

1.5 测量

在 JY-ULTIMA2 型 ICP-AES 光谱仪上，于选定的仪器工作条件下，用标准溶液（或标准样品）绘制工作曲线，测定样品，仪器自动报结果并打印。同时分析同种类含量相近的标准试样。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

根据谱线表和厂家提供的谱线库选择合适波长。对空白溶液、单元素标准溶液（Ca、Mg 按分取后试样量计算）Ca 0.04mg/mL；Mg 0.02mg/mL；Si 0.05mg/mL；(Mn、P) 0.01mg/mL；Al 0.02mg/mL；Fe 0.04mg/mL 和 10ug/mL 的混和标准溶液（Ca、Al、Fe、Mg、Si、Mn、P），分别对所选择的各元素的分析谱线进行扫描，记录谱线的信号和背景强度和谱线图，谱线的选择遵循了所选谱线应灵敏度高、干扰少、信背比高的原则，最终确定了适宜的分析谱线：Al：396.152/309.271nm；Si:251.611/288.158nm；P:213.618nm；Mg：279.553/285.213nm；Fe:259.940nm；Mn：257.610/259.373nm；Ca：393.666nm

2.2 射频功率的影响

浓度为（10ug/mL）的混标溶液（CaO、MgO、SiO₂），在不同的射频功率（0.85KW、0.95KW、1.00KW、1.05KW、1.10KW、1.15KW）时的发射强度，见图 1。

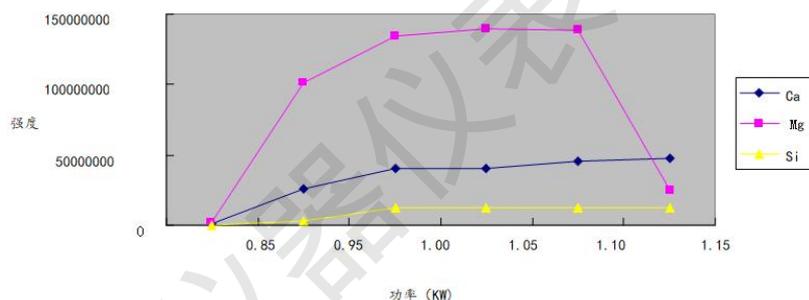


图 1 功率试验

从试验结果看出：射频功率在 0.85-1.15KW 范围变化时；Ca、Si 及 Mg 谱线强度随着功率的增加而增加，在 1.00-1.10KW 范围时变化不大；而 Mg 在 1.10-1.15KW 之间时强度开始下降，综合考虑选择射频功率为 1.05KW。

2.3 积分时间的选择

考察不同的积分时间对被测定元素准确度的影响，选择了积分时间（1-10s），测定浓度为 10ug/ml 的 CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、SiO₂、MnO 及 P 标液的发射强度（n=10），计算出各元素的相对标准偏差，见图 2。

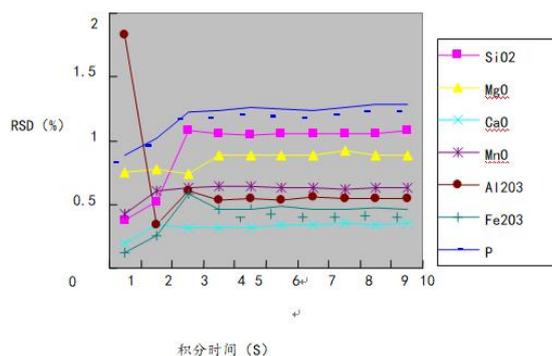


图2 积分时间试验

从上图可看出：积分时间在 4-10S 时，各被测定的元素的强度变化（RSD%）都小于 1.5 完全能满足准确度的要求，但考虑到既要满足分析的准确度，又尽可能节约时间，所以选择积分时间为 5S。

2.4 狭缝的选择

选择编号为 YSBC28705-93 的石灰石标准样品，在不同的入射出射狭缝（10/15 μm ）、（20/80 μm ）下，对 MgO、Al₂O₃、SiO₂、MnO、Fe₂O₃、P、CaO 等元素进行精密度实验的测定，通过实验可以，对于低含量元素的测定应选狭缝 20/ 80 μm ，高含量元素的测定狭缝选择是 10/15 μm 。

2.5 混合熔剂种类、用量及熔样温度的选择

试验采用在 0.20% 的（CaO、MgO、SiO₂）混合标准溶液中，分别加入 0g、1.2gNa₂CO₃+Na₃B₄O₇(2+1)、1.2gNa₂CO₃+H₃BO₃(2+1)及 1.2gK₂CO₃+H₃BO₃(2+1)混合熔剂，按照分析条件进行测定，结果表明 1.2g K₂CO₃+H₃BO₃(2+1)混合熔剂的精密度要好于其它两种混合熔剂，故选择之。

称量编号为 YSBC28705-93 的石灰石、BH0119-4W 白云石标准样品 0.2000g 各 4 份，分别加入不同量的混合熔剂，在所选择的仪器条件下分别测定 CaO、SiO₂、MgO 及 Al₂O₃ 的量，结果显示，使用 0.8-1.0g 混合熔剂（K₂CO₃+H₃BO₃=2+1）熔样，测定结果系统偏低，试样熔融效果不好，熔剂量在 1.2-1.8g 时测定结果准确度好，考虑盐类高对仪器有不利影响，故选择 1.2g 混合熔剂熔解试样。

称取 0.2000g 编号为 YSBC28705-93 的石灰石标准样品 4 份，W-92301 铁矿标准样品 4 份，分别加入 1.2g 混合熔剂，在不同的温度下进行熔融试验，在所选定的工作条件下对主体元素 CaO、MgO、SiO₂ 及 Al₂O₃ 的量进行测定，结果试样在 850 $^{\circ}\text{C}$ -1050 $^{\circ}\text{C}$ 温度下都能熔融，测定效果良好。低含量 SiO₂ 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 熔融也可以满足测定要求，而 SiO₂ 含量高时，熔融效果不好，为了达到准确度要求，本方法采用熔样温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.6 溶液酸度的确定

实验采用 2ug/mL 的混合标液 (CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、SiO₂、MnO 及 P)，分别加入 5%、10%、15% 的 HCl 溶液进行酸度实验，数据证明 HCl 在上述范围内影响不大，考虑到经济效益及酸度过高对仪器、环境有不利的一面，若酸度过低还可能发生水解现象，所以选用 10%HCl 体系。

2.7 基体及共存元素的干扰实验

根据白云石，石灰石及白灰中含基体钙量的不同，在七份 0.20% 的 Al₂O₃、MgO、SiO₂、Fe₂O₃、MnO 和 P 的混合标准溶液中，分别加入 0%、10%、30%、50%、70% 的氧化钙进行基体干扰试验，从分析数据得出：基体对所测定的元素基本没有干扰，且盐效应的干扰，采用在测定 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、SiO₂、MnO 及 P 的标准溶液中加入相同量的混合熔剂后即可消除干扰。

除基体氧化钙外，石灰石、白云石、白灰中还存在 MgO、Al₂O₃、SiO₂、MnO、Fe₂O₃、P 等元素，分别在含 SiO₂、MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃、MnO 和 P 的标液 (0.20%) 中，分别按试样中的各元素的最高浓度加入，然后进行测定，从分析数据看：共存离子之间基本没有干扰。

2.8 元素检出限、检测下限

在所作的工作曲线上连续测定空白溶液 11 次，计算其标准偏差，3 倍的标准偏差作为检出限，检出限的 10 倍作为该方法的检测下限，如表 1。

表 1 方法的检出限及检测下限 w/%

元素	波长(nm)	标准偏差	检出限	检测下限
Al	396.152/309.271	0.00030	0.0009	0.009
Fe	259.940	0.00018	0.00054	0.005
Mg	279.553/285.213	0.000087	0.00026	0.003
Mn	257.610/259.373	0.000073	0.00022	0.002
Si	251.611/288.158	0.0016	0.0048	0.048
P	213.618	0.00021	0.00066	0.007
Ca	393.666	0.00096	0.00288	0.029

3 样品分析

3.1 方法的质量评估

3.1.1 分析方法准确度

选择石灰石、白云石标样，用分析方法进行元素的测定，结果见表 2。

表 2 准确度验

样品编号	被测物质	标准值 (%)	本法 (%)	差值 (%)	允许差 (%GB)
GBW07216	SiO ₂	0.090	0.074	-0.016	0.03
	Al ₂ O ₃	0.027	0.024	-0.003	0.008
白云石	Fe ₂ O ₃	0.226	0.203	-0.023	0.04
	MnO	0.029	0.030	+0.001	0.006
	MgO	16.59	16.99	+0.40	0.35
	CaO	36.55	36.67	+0.12	0.50

从以上的石灰石、白云石标准样品分析结果看出,利用该方法测定石灰石、白云石中的 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、SiO₂、MnO、P 及 CaO 的含量,偏差都在国家允许差范围之内,与化学法相比,分析结果更快更准确。

3.1.2 加标回收试验

选择二个白云石二个石灰石标样,按照实验条件处理成溶液后,分别加入不同量的硅、磷、铝、铁,进行上述四种元素的加标回收实验,结果回收率均在 98%—102%之间,由此可见此方法稳定、准确、可靠。

3.2 精密度试验 (n=10)

称取石灰石标样 (BH0247、GBW07214a),白云石标样 BH0119-2W,熔样后按分析条件在不同的时间里进行分析,被测物质包括 SiO₂、Al₂O₃、MgO、MnO、Fe₂O₃、P,由精密度试验可以看出,各元素 10 次测定结果的相对标准偏差均小于 5%。

4 结论

本课题进行了上述大量实验,研究建立了 ICP-AES 法一次熔样同时测定七种元素含量的石灰石、白云石及白灰的分析方法(白灰化学法测 CaO),此法与传统的化学分析法相比较检验过程快速、简便、熔样十分完全,人为误差小,灵敏度及准确度高、精密度好、测定范围宽,优于国标法的检出限及检测下限。在分析测试过程中能有效降低检测成本,提高分析检测效率,同时拓展了 ICP-AES 法测定石灰石、白云石及白灰(除 CaO 外)中七元素含量的检测范围,完全能满足包钢集团公司的日常检测要求。

(1) 通过检出限及精密度准确度测定, 得出此方法的测定范围(%)如下: Al_2O_3 : 0.009-3.00、 SiO_2 : 0.048-12.00、 Fe_2O_3 : 0.005-5.00、P: 0.007-1.00、 MgO : 0.003-25.00、 MnO : 0.002-1.00、 CaO :20.00-55.00。

(2) 研究建立了 ICP-AES 法用一个母液同时分析七个元素的含量, 操作简单、易掌握, 准确度高精密度好, 优于国标法的检出限。即可降低大量的生产成本, 又可满足生产的需要, 在仪器稳定、试剂纯度达到规定要求的情况下,完全能满足国标法的允许差。

参考文献:

- [1] 贾林, 2004Z1, ICP-AES 法在分析白云石、石灰石中 SiO_2 、 CaO 、 MgO 的应用[J].冶金分析, 2004 年 z1 期.
- [2] 辛仁轩, 等离子体发射光谱分析[M].北京: 化学工业出版社, 化学与应用化学出版中心.
- [3] 白云山, 白云石、菱镁矿生产高纯度碳酸镁和氧化镁新工艺研究[D];陕西师范大学;2005 年.