

微波消解 ICP-OES 快速测定难溶钒钛磁铁矿中铁、钛、钒

朱霞萍¹, 尹继先², 陈卫东², 胡子文¹, 梁庆勋¹, 陈铁爻¹

1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059

2. 广州出入境检验检疫局化矿处, 广东 广州 510623

摘要 建立了添加络合剂 A 进行微波消解难溶钒钛磁铁矿, 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定其中铁、钛、钒的方法。通过正交实验确定的最优消解条件是: 0.1 g 钒钛磁铁矿; 12 mL 浓盐酸; 0.04 g 络合剂 A; 消解时间 10 min; 微波功率 385 W。用新建的方法对攀枝花钢铁研究院的钒钛磁铁矿 (GBW07226) 进行消解, 用 ICP-OES 法对 Fe, Ti, V 进行测定, 测定的相对误差和相对标准偏差均达到分析化学的要求。新建的方法中, 添加络合剂与溶解出的金属离子络合, 使得试样与溶解介质盐酸的接触面不断更新, 显著加速了矿物的溶解, 用 ICP-OES 法测定消解液, 实现了多种主量、微量元素同时测定。该法试剂用量少、经济; 样品消解、测定迅速; 对环境友好; 适合大批量样品快速测定。建立的方法对国家商检部门、相关分析测试单位等具备实际应用价值。

关键词 微波消解; 钒钛磁铁矿; ICP-OES; 络合剂 A

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)08-2277-04

引言

我国是国际铁矿石的最大买主, 2008 年共进口 4.436 6 亿吨铁矿石, 约占全球海运铁矿石比重的 52%, 澳大利亚、巴西、印度、南非、乌克兰等是我国铁矿石的主要进口国, 建立铁矿石的快速测定方法是商检部门为我国经济建设保驾护航的保证。钒钛磁铁矿是一种富含多种有益元素并可被综合利用的重要铁矿石, 主要组成为铁、钛、钒、及钴、镍、铜、铬、铂族、硒、碲、铋、稀土等其他有用元素。由于钒钛磁铁矿稳定的结构特点, 在分析其组分含量时, 样品前处理是分析方法中较难的一个环节。目前, 多采用过氧化钠或焦硫酸钾^[1,2]高温熔融分解, 再以化学(滴定)法分析其主要成分, 但由于矿样需在高温环境中长时间熔融分解, 方法存在繁琐, 周期长, 劳动强度大及耗能等缺点。

微波辅助消解是利用微波产生的热能活化反应分子, 以及利用溶样的介质(水和酸等)在试样表面产生极高的热能而导致的强烈对流, 不断地清除已溶解的且不活泼的试样表面层, 使得试样与溶解介质的接触面不断地更新, 从而加速了样品的溶解^[3-5]。微波溶样具有一些独特的优点: 样品分解完全、溶样速度快、分析空白值低、安全、经济、简便、污染少等^[6]。微波被广泛的应用于生物样品的消解, 如血浆^[7]、

水果^[8]、蔬菜^[9], 近期关于铁矿石的微波溶样报道, 大多都是采用硫磷混酸^[10,11], 其溶样机理为磷酸对 Fe^{3+} 有很强的络合能力, 该法所使用的混酸在配制过程中有一定的危险性, 且试剂价格相对于普通的盐酸要高, 溶样过程中温度控制不好容易形成焦磷酸, 溶样时间也较长。 Cl^- 和 F^- ^[12-15] 等作为 Fe^{3+} 的强络合剂, 也能增强溶样效果, 但单纯的盐酸很难将矿样溶解完全, 加氟后溶样速度加快, 但 F^- 与金属离子强烈的络合作用对后续测定不利, F^- 清除不干净也会影响仪器测定的准确度。本文筛选了一种新的络合剂 A, 利用微波辅助消解, 能显著加快溶样速度, 利用 ICP-OES 快速地测定矿样中的主要元素铁、钛、钒, 特别适合矿样的大批量快速测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

家用微波炉(美的 MM721AAU-PW 型 700 W); 聚四氟乙烯消解罐; 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司); 氯化亚锡; 甲基橙; 二苯胺磺酸钠; 盐酸; 磷酸; 硫酸。

重铬酸钾标准溶液(对 $Fe()$ 滴定度 $4\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$): 准确称取 3.5119 g 150 干燥 2 h 的 $K_2Cr_2O_7$ 于烧杯中, 加水溶解, 定量转移至 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

收稿日期: 2009-05-10, 修订日期: 2009-08-20

基金项目: 国家质检总局 2008 年科技计划项目(2008IK049)和横向委托项目(HW0019)资助

作者简介: 朱霞萍, 女, 1968 生, 成都理工大学材料与化学化工学院副教授 e-mail: zhuxiaping@cdu.edu.cn

铁标准溶液($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以 Fe 计): 准确称取 0.8635 g 硫酸铁铵于烧杯中, 用水溶解完全, 移入 100.0 mL 容量瓶中, 加入 2 mL (1+9) 硫酸, 用水稀释至刻度。

钛标准溶液($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以 TiO_2 计): 准确称取干燥的草酸钛钾 0.4433 g 于烧杯中, 加入 100 mL 1:1 硫酸, 2 g 过硫酸铵, 加热煮沸至溶液无色。冷后移入 100.0 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

钒标准储备液($0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以 V 计): 准确称取偏钒酸铵 0.2296 g , 加水 50 mL , 滴加 (1+1) 硫酸至溶液呈酸性, 加热溶解后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

络合剂 A 盐酸溶液($0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$): 称取 1.0000 g 络合剂 A 于烧杯中, 用浓盐酸分多次溶解, 转移到 100.0 mL 容量瓶中, 加浓盐酸稀释至刻度。

实验用水为一次蒸馏水。

实验矿样: 钒钛磁铁矿 (GBW07226, 攀枝花钢铁研究院), 其中 TFe (50.81%); TiO_2 (12.34%); V_2O_5 (0.558%)。

1.2 实验方法

1.2.1 消解方法

准确称取 0.1000 g 钒钛磁铁矿样于聚四氟乙烯消解罐中, 加入一定量盐酸和络合剂 A, 仔细摇匀, 拧紧盖子, 在一定微波功率下加热, 一定时间后, 取出用流水冷却, 将沉淀和溶液定量转移到 100.0 mL 容量瓶中, 定容放置澄清待测。

1.2.2 重铬酸钾滴定法测定钒钛磁铁矿中的全铁 (TFe %)

移取 10.00 mL 消解澄清液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 浓 HCl 和 10 mL 蒸馏水, 置于电炉上加热至近沸, 取下, 加入 5 滴甲基橙, 溶液由黄绿色变为橙红色, 缓慢滴加 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ SnCl_2 溶液, 摇动锥形瓶待溶液由橙红色变为紫色, 再缓慢变成黄绿色时即可, 流水冷却, 加入 20 mL 15% 磷硫混酸, 30 mL 蒸馏水, 3 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 用重铬酸钾标准溶液滴定溶液由绿色变成蓝紫色且 30 s 内不褪色即为滴定终点, 同时做空白实验。

1.2.3 ICP-OES 测定钒钛磁铁矿中的全铁、钒、钼

吸取消解澄清液 10 mL 于 50.0 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 导入 ICP-OES 中进行测定。仪器相关参数见表 1。

Table 1 Working parameters of ICP-OES

参数	设定值
射频功率/kW	1.05
等离子体流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	15
辅助气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.5
雾化气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.82
泵速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	15
稳定时间/s	15
样品提升时间/s	20
雾化器清洗时间/s	10
重复测量次数	3

2 结果与讨论

2.1 络合剂种类及用量的选择

为了快速消解矿物, 除在高温高压条件下加入浓酸外, 添加金属络合剂, 由于络合剂与溶解出的金属离子络合, 使得试样与溶解介质的接触面不断地更新, 加速矿物的溶解。本文选择了络合剂 A, PAN, EDTA, 磷酸三丁酯等进行实验, 发现络合剂 A 能显著加快矿物的溶解。因此, 在微波功率为 385 W , 盐酸用量为 12 mL , 消解时间为 10 min 的条件下改变络合剂 ($0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的用量, 考察络合剂 A 的用量对消解的影响, 结果见表 2, 络合剂 A 的添加量在 0.03 g 以上能达到溶矿效果。

Table 2 Effect of volume of complexant A on digestion of vanadium and titanium magnetite

络合剂 A/mL	2	3	4	5	6
有无黑色残渣	有	无	无	无	无

2.2 微波功率的选择

按 1.2.1 节实验方法进行微波功率选择试验, 结果见表 3。在其他消解条件相同的情况下消解使用的微波功率越高样品消解得越完全, 中档微波功率可将样品消解完全且速度较快, 为节省能源, 同时降低金属络合物在高温时挥发的风险, 选择微波功率为 385 W 。

Table 3 Effect of microwave power on digestion of vanadium and titanium magnetite

微波功率/W	120	230	385	540	700
有无黑色残渣	有	有	无	无	无

2.3 酸用量和消解时间的选择

按照 1.2.1 实验方法进行酸用量和消解时间选择实验, 微波功率为 385 W , 结果见表 4。随着酸用量的加大, 消解时间的延长, 样品消解得越完全, 在酸用量为 $8 \sim 12 \text{ mL}$, 消解 $10 \sim 12 \text{ min}$, 能达到较好的溶矿效果。

Table 4 Effect of acid volume and digestion time on digestion of vanadium and titanium magnetite

时间 / min	有无黑色残渣 (HCl 用量/mL)								
	15	14	13	12	11	10	9	8	7
12	无	无	无	无	无	无	无	无	有
10	无	无	无	无	无	无	无	无	有
8	无	无	无	无	有	有	有	有	有
6	有	有	有	有	有	有	有	有	有

由以上实验所得结果可得出溶矿效果较好的条件为: 微波功率 385 W , $8 \sim 12 \text{ mL}$ HCl, 消解时间 $8 \sim 12 \text{ min}$, 络合剂 A 用量为 $0.03 \sim 0.05 \text{ g}$ 。

2.4 正交实验设计和结果

根据消解条件实验结果,设计难溶钒钛磁铁矿消解的 3 因素 3 水平正交实验。根据 1.2.1 节实验方法进行样品消解,分别用重铬酸钾滴定法和 ICP-OES 法测定全铁含量,用以评价实验结果,正交设计表和实验结果如表 5 和表 6。对两种测定方法测定的总铁结果进行 T1, T2, T3 的计算,得出最佳的实验条件均为 A2B3C2。即微波消解难溶钒钛磁铁矿的优化条件是:0.100 0 g 样品,12 mL 浓 HCl,0.04 g 络

合剂 A,微波功率 385 W,消解时间 10 min。

Table 5 Table of 3 factors and 3 levels

序号	A(消解时间/min)	B(浓盐酸/mL)	C(络合剂 A/g)
水平 1	(1) 8	(1) 8	(1) 0.03
水平 2	(2) 10	(2) 10	(2) 0.04
水平 3	(3) 12	(3) 12	(3) 0.05

Table 6 L9(33) Orthogonal experiment and results of total iron

实验号法	A	B	C	微波功率/W	TFe 含量/ %	
					重铬酸钾法	ICP-OES
1	(1)	(1)	(1)	385	49.84	47.16
2	(1)	(2)	(2)		50.35	50.15
3	(1)	(3)	(3)		50.31	50.90
4	(2)	(1)	(3)		50.55	49.90
5	(2)	(2)	(1)		50.90	49.99
6	(2)	(3)	(2)		50.84	52.25
7	(3)	(1)	(2)		50.37	50.25
8	(3)	(2)	(3)		50.55	50.75
9	(3)	(3)	(1)		50.67	51.00
T1	150.50(148.21)	150.76(147.31)	151.41(148.15)			
T2	152.29(156.89)	151.80(150.89)	151.56(152.65)			
T3	151.59(152.00)	151.82(154.15)	151.41(151.55)			
极差	1.79(8.68)	1.06(6.84)	0.15(4.5)			最佳条件为 A2B3C2

2.5 ICP-OES 测定钒钛磁铁矿中的 TFe, TiO₂, V₂O₅

称取 7 份 0.100 0 g 钒钛磁铁矿样,在优化条件下,依照 1.2 实验方法消解,分别吸取消解上清液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,待测,同时做空白实验。配制 Fe, TiO₂, V 的混合标准溶液,按表 1 工作条件测定空白溶液、混合标准溶液及样品。Fe, Ti, V 的分析线分别为 238.204, 334.940, 310.230 nm, Fe, TiO₂, V 线性范围分别为 0~150 μg · mL⁻¹, 0~100 μg · mL⁻¹, 0~2 μg · mL⁻¹, 得到的线性方程分别为 $y = 213.7x + 952.9$, $y = 748.3x + 13570.1$, $y = 7.035x + 129.7$, 相关系数分别为 0.999 9, 0.999 1,

0.999 8。测定结果如表 7,所建立的方法测定 TFe, TiO₂, V₂O₅ 的含量,准确度和精密度均达到分析化学要求。

3 结 论

添加络合剂 A,利用其与金属离子的络合能力,借助微波辅助消解难溶钒钛磁铁矿,溶矿时间短,溶矿效果好,用 ICP-OES 法实现了样品中 TFe, TiO₂, V₂O₅ 的同时测定,准确度和精密度均达到分析化学要求,建立的方法适合大批量样品的快速测定。

Table 7 Results of ICP-OES

	1	2	3	4	5	6	7	平均值/ %	相对误差/ %	相对标准偏差/ %
Fe/ %	50.60	51.10	50.95	50.50	50.75	51.00	50.60	50.82	0.02	0.24
TiO ₂ / %	12.54	12.54	12.56	12.56	12.54	12.55	12.56	12.55	1.70	0.01
V ₂ O ₅ / %	0.583	0.561	0.573	0.579	0.581	0.587	0.579	0.578	3.58	0.01

参 考 文 献

- [1] LING Xue-fang(凌学芳). Minerals and Rocks(矿物岩石), 1990, 10(2): 105.
- [2] ZHOU Xiao-dong, ZHANG Yun-mei(周晓东, 张云梅). Journal of Yunnan Normal University(云南师范大学学报), 2007, 27(5): 67.
- [3] Kubrakova I V, Toropchenova E S. Inorganic Materials, 2008, 44(14): 1509.
- [4] XIA Zu-xue, LIU Chang-jun, YAN Li-ping, et al(夏祖学, 刘长军, 闫丽萍, 等). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2004, 16(4): 441.
- [5] GU Jin-chuan(谷晋川). Hydrometallurgy of China(湿法冶金), 1998, (3): 50.

- [6] Harahsheh M A , Kingman S W. *Hydrometallurgy* , 2004 , 73 : 189.
- [7] ZHANG Lin-lin , XING Xiao-ru , WU Guo-ping , et al (张霖琳 , 邢小茹 , 吴国平 , 等) . *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)* , 2009 , 29 (4) : 1115.
- [8] CHEN Ji-luan , WU Ji-hong , JIANG Ying , et al (陈计峦 , 吴继红 , 江 英 , 等) . *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)* , 2009 , 29 (2) : 496.
- [9] HUO Jian-zhong (霍建中) . *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)* , 2003 , 31 (5) : 64.
- [10] ZHOU Xiao-dong , ZHANG Yun-mei (周晓东 , 张云梅) . *Metallurgical Analysis (冶金分析)* , 2007 , 27 (8) : 69.
- [11] YING Hai-song , WANG Yan , LIAO Hai-ping (应海松 , 王 艳 , 廖海平) . *Rock and Mineral Analysis (岩矿测试)* , 2007 , 26 (5) : 413.
- [12] Frank E S , Edward A. *Talanta* , 1996 , 43 : 1207.
- [13] CHEN Zong-hong , SUN Ming-xing , CHU Ming-sheng , et al (陈宗宏 , 孙明星 , 楚明生 , 等) . *Chemical World (化学世界)* , 2006 , 47 (7) : 401.
- [14] Irina K. *Spectrochimica Acta Part B* , 1997 , 52 : 1469.
- [15] WU Zheng-zhou , ZHANG Jun-hua (吴政宙 , 张军华) . *Metallurgical Analysis (冶金分析)* , 2005 , 25 (5) : 69.

Determination of Fe, Ti and V in Vanadium and Titanium Magnetite by ICP-OES and Microwave-Assisted Digestion

ZHU Xia-ping¹ , YIN Ji-xian² , CHEN Wei-dong² , HU Zi-wen¹ , LIANG Qing-xun¹ , CHEN Tie-yao¹

1. Institute of Material & Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. Department of Mine Inspection, Guangzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China

Abstract The method of determination of iron, titanium and vanadium in indissoluble vanadium and titanium magnetite has been established by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy through adding the complexant A and using microwave-assisted digestion. The optimal conditions are confirmed by orthogonal experiment: 0.1 g vanadium and titanium magnetite, 0.04 g complexant A, 12 mL concentrated HCl, 10 min digestion time, and 385 W microwave power. The newly-established method has been applied to digest vanadium and titanium magnetite of Panzhihua Iron and Steel Institute (GBW07226). The iron, titanium and vanadium were detected by ICP-OES, and both comparative error (Er %) and comparative standard deviation (RSD %) met the demand of analytical chemistry, and the complexant A can significantly accelerate the dissolution of vanadium and titanium magnetite through the complexation with the dissolved metal ions, and making the surface of sample and hydrochloric acid medium to update constantly. The determination of the main and trace elements of digestion solution at the same time was achieved by ICP-OES. The method has the advantages of less use of reagents, economy, rapidness, and being friendly to environment, and it meets the requirement for rapid and volume determination. So the method has the value of practical application for the entry-exit inspection and quarantine department of the state and other relevant inspection units.

Keywords Microwave digestion; Vanadium and titanium magnetite; ICP-OES; Complexant A

(Received May 10, 2009; accepted Aug. 20, 2009)