

文章编号: 0254-5357(2013)06-0893-04

电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿中镍钴镁铝铁

刘久苗

(中国有色矿业集团有限公司卢安夏铜业有限公司, 北京 100029)

摘要: 红土镍矿分析没有统一的国家标准, 行业标准于2013年初刚制定, 其应用处于起步阶段, 且行业标准中红土镍矿各元素主要采用化学分析法测定, 操作程序繁琐耗时, 工作量大, 分析效率低。本文建立了电感耦合等离子体发射光谱测定红土镍矿中镍、钴、镁、铝和铁含量的方法。红土镍矿样采用王水溶解, 加入氢氟酸和高氯酸, 加热至高氯酸烟冒尽, 再用盐酸溶解盐类, 对消解后溶液中镍、钴、镁、铝和铁等目标元素选择了合适的分析谱线消除干扰。方法检出限镍为 2.98 $\mu\text{g/g}$, 钴为 1.60 $\mu\text{g/g}$, 镁为 1.68 $\mu\text{g/g}$, 铝为 3.79 $\mu\text{g/g}$, 铁为 9.52 $\mu\text{g/g}$; 方法精密度的(RSD, $n=11$)为 1.5% ~ 2.2%; 加标回收率为 96.0% ~ 102.5%。国家标准物质分析的测定值与标准值和外检值吻合较好。该方法简便快速, 单元素不需分别处理, 提高了分析效率, 能够满足红土镍矿冶炼生产和地质探矿样品测定及时性的要求。

关键词: 红土镍矿; 镍; 钴; 镁; 铝; 铁; 酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P618.63; O657.31 **文献标识码:** B

镍的资源类型通常分为硫化镍矿和氧化镍矿, 即红土镍矿二类^[1]。从世界范围来看, 目前约有70%的镍是从硫化镍矿中提取的, 但赋存于红土镍矿中的镍占镍储量的65% ~ 70%。随着世界镍需求不断上升和硫化镍矿资源日益枯竭, 镍工业的发展资源开发重心将逐渐从硫化镍矿转到红土镍矿^[2]。

镍矿石和镍精矿部分元素测定有一些标准^[3-6], 但国内外对红土镍矿品质检验研究不多。对于红土镍矿中各元素的检测, 2013年3月1日颁布了相关行业标准 YS/T 820—2012^[7], 但行业标准中各元素主要采用化学分析法测定, 难以满足日常生产分析及时性的要求。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)广泛应用于岩石、矿物样品分析各个领域, 已成为实验室常用的技术手段。虽已有文献^[8-11]报道运用火焰原子吸收光谱法或 ICP-AES 研究红土镍矿中镍、钴等有价金属, 但对于红土镍矿冶炼生产中的杂质元素铬、铁、镁、铝同步分析目前尚无报道。本文研究建立了 ICP-AES 测定红土镍矿中镍、钴、镁、铝和铁含量的方法, 对红土镍矿采用王水溶解, 加入氢氟酸和高氯酸, 加热至高氯酸烟冒尽, 再用盐酸溶解盐类, 对消解后溶液中镍、钴、镁、铝、铁选择合适的

分析谱线消除干扰, 实现了目标元素的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Agilent 725 全谱直读电感耦合等离子体光谱仪(美国 Agilent 公司)。通过选取不同的工作参数, 即不同的射频功率、等离子气流量、辅助气流量、雾室压力、观测高度等等, 可获得元素测定的最佳工作条件, 见表1。

表1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
射频功率	1200 W	冲洗时间	10 s
等离子气流量	15.00 L/min	观测高度	10 mm
辅助气流量	1.50 L/min	泵速	10 r/min
雾室压力	200 kPa	重复次数	3

ICP-AES 的等离子体光源中, 光谱干扰不可忽视。通过对各个干扰元素的干扰系数和测定元素的信噪比的比较, 可以选择受到干扰较小、信噪比高、灵敏度适中的谱线作为待测元素的谱线。本方法选择的分析谱线及检测范围见表2。

收稿日期: 2013-04-26; 接受日期: 2013-05-20

作者简介: 刘久苗, 硕士研究生, 工程师, 主要从事矿石的化学成分分析。E-mail: liujiumiao@163.com。

表2 分析谱线及测定范围

Table 2 Analytical spectral lines and measurement range

元素	波长 λ/nm	测定范围 $w/\%$	元素	波长 λ/nm	测定范围 $w/\%$
Ni	231.604	0.10 ~ 2.00	Al	394.401	0.10 ~ 10.00
Co	228.615	0.05 ~ 0.30	Fe	238.204	10.00 ~ 50.00
Mg	280.270	0.10 ~ 10.00			

1.2 标准溶液和主要试剂

单元素标准储备溶液: Ni、Co、Mg、Al、Fe 标准储备溶液均为国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院研制,其质量浓度均为 $1000.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

分别移取适量的标准储备溶液,以水稀释至刻度,保持酸度为 5% (体积分数),得到混合标准溶液系列,见表 3。

表3 混合标准溶液

Table 3 Mixed standard solutions

元素	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$						
	STD 0	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6
Ni	0	1	5	10	15	20	0
Co	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Mg	0	1	5	10	30	60	100
Al	0	1	5	10	30	60	100
Fe	0	100	200	300	400	500	0

制备溶液和分析用水均为去离子水,其电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。实验所用器皿均用 50% 的盐酸热处理后,用去离子水彻底清洗。

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸均为符合国家标准的优级纯试剂。

1.3 实验方法

称取 0.1000 g (精确至 0.0001 g) 试样,将试样置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,稍加少量水润湿试样,加入 10 mL 王水、 5 mL 氢氟酸、 3 mL 高氯酸分解至冒烟,并驱尽氢氟酸。用水吹洗杯壁,加入 5 mL 盐酸,完全溶解盐类,取下冷却室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,静置澄清,在 ICP-AES 仪器上按选定的工作条件进行测定。随同试样做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 干扰试验

溶样用酸的性质及用量均能影响雾化效率,无机酸的引入将增加样品的黏度,降低溶液的提升速度。原矿化学成分分析结果表明:该红土镍矿的镍、钴含

量均较低,分别为 1.03% 和 0.09% ; TFe、 Fe_2O_3 含量则较高, TFe 含量为 $40\% \sim 50\%$, 平均 46.57% ; Mg 含量为 1.35% ; Al 含量也较高,达到 3.50% ; 另外还有少量的锰矿物。由于该种红土镍矿具有高铁低镁的矿物特征,属于典型的褐铁矿类型的红土镍矿,宜采用湿法处理,所以本方法中溶样用酸选择了黏度和沸点较低的硝酸、盐酸、氢氟酸及高氯酸。

2.2 酸度影响

由于不同元素在不同酸度条件下,其光谱强度均会发生变化,因此研究镍、钴、镁、铝、铁在不同酸度条件下其光谱强度的变化就显得很有必要。实验结果表明,各待测元素的谱线强度随溶液酸度的增大而逐渐减弱,当酸度小于 15% , 对镍、钴、镁、铝、铁的光谱强度影响不大,通常采用 5% 的酸度较为合适。本方法酸度选择 5% , 样品试液的酸度与标样溶液的酸度保持一致。

2.3 标准曲线和方法检出限

用混合标准溶液在 ICP-AES 上进行测定,以光强作 Y 轴,分析元素的质量浓度作 X 轴,绘制标准曲线,计算相关系数见表 4。

选择 95% 的置信区间,置信因子 $K=3$,在拟定的实验条件下,对标准空白溶液进行 11 次连续测定,计算标准偏差 s , 所得结果按 $\text{LOD} = Ks/\sigma$ 计算检出限。各目标元素检出限列于表 4。相比于传统化学法^[3]具有更低的检出限。

表4 标准曲线线性相关系数和方法检出限

Table 4 Relative coefficients of calibration curve and the detection limits for the elements

元素	标准曲线的相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Ni	0.99998	2.98
Co	0.99984	1.60
Mg	0.99991	1.68
Al	0.99853	3.79
Fe	0.99966	9.52

2.4 方法准确度

通过对镍矿石国家标准物质 IGS21 进行测定 ($n=8$), 并送样至北京矿冶研究总院测试研究所检测进行比对, 由表 5 结果可见, 测定值 (取平均值) 与标准值及外检结果基本吻合, 相对误差在允许范围内, 证明本方法可靠。

2.5 方法精密度

选取检测环管矿浆样, 用本法进行 11 份平行测定, 测试结果见表 6, 方法精密度 (RSD, $n=11$) 为 $1.5\% \sim 2.2\%$, 具有较好的稳定性。

表5 方法准确度试验

Table 5 Accuracy tests of the method $w/\%$

元素	本实验室			北矿院外检		
	本法测定值	标准值	相对误差/%	本法测定值	标准值	相对误差/%
Ni	1.96	1.97	-0.51	1.39	1.38	0.72
Co	0.071	0.069	2.90	0.10	0.10	0
Mg	-	-	-	1.16	1.20	-3.33
Al	-	-	-	2.34	2.34	0
Fe	23.29	23.40	-0.47	46.63	47.76	-2.37

注:北京矿冶研究总院测试研究所采用的分析方法为GB/T 6730.5—2007(元素Fe),YS/T 820.20—2012(元素Al),YS/T 820.22—2012(元素Mg),GB/T 14353.5,6—2010(元素Ni,Co)。

表6 方法精密度试验

Table 6 Precision tests of the method

元素	$w/\%$				RSD/%
	本法分次测定值			平均值	
Ni	1.010	1.020	1.020	1.023	1.5
	1.055	1.045	1.050	1.031	
	1.029	1.035	1.049	1.033	
Co	0.088	0.092	0.087	0.089	2.2
	0.090	0.093	0.091	0.093	
	0.089	0.092	0.093	0.091	
Mg	1.321	1.335	1.336	1.343	1.6
	1.369	1.372	1.393	1.349	
	1.340	1.335	1.377	1.352	
Al	3.384	3.430	3.441	3.461	2.2
	3.612	3.618	3.541	3.575	
	3.490	3.474	3.492	3.502	
Fe	44.512	45.083	45.074	45.481	1.5
	46.552	46.364	46.621	46.566	
	45.571	45.601	45.699	45.739	

2.6 方法加标回收率

按照实验方法在样品中加入适量分析元素,在选定的仪器工作条件下,进行加标回收实验,结果列于表7。其回收率在96.0%~102.5%,满足分析要求。

表7 方法回收率试验

Table 7 Recovery tests of the method

元素	加入量 $m/\mu\text{g}$	$w/\%$		回收率/%
		加标前浓度	加标后浓度	
Ni	1000	1.053	2.038	98.5
Co	100	0.090	0.192	102.0
Mg	1000	0.783	1.808	102.5
Al	2000	2.317	4.236	96.0
Fe	44500	44.192	89.283	101.3

3 结语

红土镍矿样品经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸四酸消解,应用电感耦合等离子体发射光谱测定镍、钴、镁、铝和铁,方法相对标准偏差(RSD, $n=11$)为1.5%~2.2%,加标回收率为96.0%~102.5%。本方法单元素不需分别处理,节省了样品处理时间,提高了分析效率;通过选取合适的谱线消除干扰,获得了准确的结果,能够满足红土镍矿冶炼生产和地质探矿样品测定及时性的要求,具有较强的适用性和推广性。

红土镍矿一般伴生钴、铁、铬等多种有价金属。对于铬元素,用本方法酸溶难以消解完全,回收率低,只能用过氧化钠碱熔消解,并采用硫酸亚铁铵氧化还原滴定法测定。

4 参考文献

- [1] 王成彦,尹飞,陈永强,王忠,王军. 国内外红土镍矿处理技术及进展[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(Z1): 1-8.
- [2] 刘庆成,李宏元. 红土镍矿项目的经济性探讨[J]. 世界有色金属, 2006(6): 68-69.
- [3] GB/T 15923—1995, 镍矿石化学分析方法; 火焰原子吸收分光光度法测定镍量[S].
- [4] YS/T 341. 1—2006, 镍精矿化学分析方法; 镍量的测定; 丁二酮肟沉淀分离—EDTA 滴定法[S].
- [5] YS/T 341. 2—2006, 镍精矿化学分析方法; 铜量的测定; 火焰原子吸收光谱法[S].
- [6] YS/T 341. 3—2006, 镍精矿化学分析方法; 氧化镁量的测定—滴定法[S].
- [7] YS/T 820. 2—2012, 红土镍矿化学分析方法; 第2部分 镍量的测定; 丁二酮肟分光光度法[S].
- [8] 王慧,刘烽,许玉宇,俞璐,吴聘,王国新. 火焰原子吸收光谱法测定红土镍矿中的铅[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 434-437.
- [9] 王国新,许玉宇,王慧,刘烽,吴聘,胡清. 电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿中镍钴铜[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 572-575.
- [10] 胡顺峰,王霞,郭合颜,金伟. 电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿石中镍铬镁铝钴[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 465-468.
- [11] 张超,李享. 电感耦合等离子体发射光谱法测定镍矿石中镍铝磷镁钙[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 473-476.

Determination of Ni, Co, Mg, Al and Fe in Laterite Nickel Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

LIU Jiu-miao

(Lu'anshya Copper Mines Public Limited Company, China Nonferrous Metal Mining Co., Ltd,
Beijing 100029, China)

Abstract: There is no uniform national assay standard for nickel laterite, and the industry standard has only recently been established in early 2013. The major elements of nickel laterite in the industry standard are tested by chemical analysis with a time-consuming, heavy workload and low efficiency which is unable to meet requirements in laterite nickel ore smelting production. A new analytical method has been established to determine Ni, Co, Mg, Al and Fe in laterite nickel ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The samples were digested by aqua regia, hydrofluoric acid and perchloric acid, and heated until the perchloric acid fume was eliminated, then dissolved by hydrochloric acid. The optimum analytical spectral lines were chosen after studying the spectral interferences for the selected elements to eliminate interference. Experimental results show that the detection limits of the method are Ni 2.98 $\mu\text{g/g}$, Co 1.60 $\mu\text{g/g}$, Mg 1.68 $\mu\text{g/g}$, Al 3.79 $\mu\text{g/g}$ and Fe 9.52 $\mu\text{g/g}$, respectively. The relative standard deviations (RSD, $n = 11$) are 1.5% - 2.2%. The recovery rates of Ni, Co, Mg, Al and Fe are 96.0% - 102.5%. The method was verified by the standard sample, and the measured value agrees well with the standard value. The method is simple and fast and can be widely used to guide the exploration and smelting process for laterite nickel ore.

Key words: laterite nickel ore; nickel; cobalt; magnesium; aluminum; iron; acid dissolution; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

《光谱学与光谱分析》2014年征订启事

国内邮发代码: 82-68

国外发行代码: M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊,国内统一刊号:CN 11-2200/O4,国际标准刊号:ISSN 1000-0593, CODEN码: GYGFED,国内外公开发行,大16开本,292页,月刊;是中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版,每期售价45.00元,全年540元。刊登主要内容:激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各个领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊,中国科协优秀科技期刊,中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊,中国科技论文统计源刊,“中国科学引文数据库”,“中国物理文摘”,“中国学术期刊文摘”,同时被国内外的CSCD,SCI,AA,CA,EI,PKJ,MEDLINE,Scopus等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息,中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可证:京海工商广字第8094号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅,若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址:北京市海淀区学院南路76号(南院),《光谱学与光谱分析》期刊社 邮政编码:100081

联系电话:010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.co

网址: http://www.gpxygpfx.com