

文章编号: 0254 - 5357(2012)04 - 0617 - 04

二次熔矿方式电感耦合等离子体发射光谱法测定棕刚玉中硅铁钛钙镁锆

杨载明

(贵州省地质矿产勘查开发局一〇六地质大队, 贵州 遵义 563000)

摘要: 根据棕刚玉难熔的特点, 采用二次熔矿方式对样品进行分解, 经盐酸酸化的浸提液用电感耦合等离子体发射光谱法测定硅、铁、钛、钙、镁、锆的含量。第一次加入硼酸 - 碳酸钠(质量比 2 : 1) 熔矿, 熔剂中大量硼酸的存在可以确保棕刚玉样品无需研磨而分解完全; 但所得熔融物极难提取, 通过提高熔剂中碳酸钠的比例后进行第二次熔矿, 使熔融物酸化浸取变得快速简单。对硼酸 - 碳酸钠混合溶剂的比例、熔矿温度和时间、称样量和样品粒度等实验条件进行优化, 分析结果表明方法检出限为 0.0003% ~ 0.0051%, 精密度(RSD, $n = 11$) 为 0.88% ~ 4.78%。用标准物质验证, 测定值与标准值相符; 与国标法对比验证, 测定结果相符。该方法样品分解充分, 对样品的粒度适应范围宽, 可满足生产控制快速检测的要求。

关键词: 棕刚玉; 硅; 铁; 钛; 钙; 镁; 锆; 二次熔矿; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P578; O657.31

文献标识码: B

Simultaneous Quantification Measurement of Si, Fe, Ti, Ca, Mg, Zr in Corundum by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Secondary-Melting Method

YANG Zai-ming

(No. 106 Geological Team, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Zunyi 563000, China)

Abstract: Due to the refractory feature of corundum, secondary melting was adopted to decompose samples. The solution was then lixiviated by HCl and subsequently measured by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) to determine the contents of silicon, iron, titanium, calcium, magnesium and zirconium. Boracic acid-sodium carbonate (mass ratio = 2 : 1) was added as the fluxing agent. The large amount of boracic acid in the flux can completely decompose corundum without grinding. However, it is difficult to dissolve the smelts. Therefore, the solution was to increase the proportion of sodium carbonate in the flux so that the smelts dissolve quickly and simply. The experimental conditions of proportion of boracic acid-sodium carbonate flux, melting temperature and time, sample content, sample grain size and so on were optimized. The results indicate that the detection limit of the method is 0.0003% - 0.0051% and the precision (RSD, $n = 11$) is 0.88% - 4.78%. The consistent results were verified by standard materials and the national standard method. For this method, the samples were decomposed sufficiently. The grain size accommodation limit of the samples easily meets the requirement for quick inspection.

Key words: corundum; silicon; iron; titanium; calcium; magnesium; zirconium; secondary-melting method; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

收稿日期: 2011 - 11 - 25; 接受日期: 2012 - 04 - 18

作者简介: 杨载明, 工程师, 从事化学分析及仪器分析工作。E-mail: yzm1972@163.com。

电熔棕刚玉以优质铝矾土为主要原料,通过采用在电弧冶炼炉 2200℃ 以上高温中提纯、除杂、结晶、分选、破碎、磁选、筛分等加工手段制成各种颗粒尺寸产品,具有硬度高、强度大、抗冲击、耐高温、抗氧化、耐腐蚀、低蠕变的良好性能。常用于陶瓷树脂磨具、喷砂、研磨和抛光、防滑耐磨跑道,耐高温基体镀层及冶金、化工等工业窑炉高级耐火材料。棕刚玉的主要成分为三氧化二铝、二氧化钛,其次还有二氧化硅、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁等杂质。GB/T 3043—2000《棕刚玉化学分析方法》^[1]推荐了二氧化硅、氧化钙、氧化镁、二氧化锆等组成的重量法测定和三氧化二铁的容量法测定,也改进完善了二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛的比色分析方法,还推荐了原子吸收光谱法。但这些方法对样品粒度适应性差,测定范围窄、过程冗长、费时等缺点。另有多篇文献^[2-12]报道了各成分的检测方法,但仍存在检测过程繁杂或项目不全等情况,且未对样品的前处理作充分的研究。本文采用二次熔矿方式,第一次加入硼酸-碳酸钠熔矿,熔剂中高比例的硼酸可以确保 F40 ~ F240 粒度的棕刚玉无需研磨样品而分解完全;第二次加入碳酸钠再次熔矿,提高熔剂中碳酸钠的比例以利于下一步熔融物的顺利浸取。所得溶液用盐酸浸提后采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定硅、铁、钛、钙、镁、锆的含量,这种方法样品分解充分,可满足生产控制快速检测的要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICP-AES Thermo 6300 全谱直读光谱仪(美国 ThermoFisher 公司),CID(电荷注入检测器),高盐雾化器,iTEVA 操作软件。仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Optimal operating conditions for ICP-AES determination

工作参数	条件	工作参数	条件
垂直观测高度	12 mm	RF 功率	1150 W
蠕动泵流速	50 r/min	载气压强	0.2 MPa
冷却气流量	12 L/min	积分时间	长波 5 s,短波 15 s
辅助气流量	0.5 L/min	冲洗时间	30 s
重复测量次数	3	稳定时间	5 s

1.2 标准溶液和主要试剂

标准溶液:采用单元素国家标准储备溶液,逐级

稀释配制成 0.0、0.1、1.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Si、Fe、Ti、Ca、Mg、Zr 混合标准溶液,标系体积 100 mL,在混合标准溶液中,加入 2 mL 50 mg/mL 的 Al_2O_3 溶液,使其含量与试样中的 Al_2O_3 相近似,空白为 1 mol/L HCl。

HCl、 H_3BO_3 、 Na_2CO_3 均为优级纯,高纯水(电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),高纯氩气(质量分数 $w > 99.995\%$)。

1.3 实验方法

称取 0.2500 g 干燥试样于铂坩埚中(坩埚内预先加有 2 g 的 H_3BO_3),稍混匀,再覆盖约 1 g 的 Na_2CO_3 ,放入已升温至 1000℃ 马弗炉中,保持 1 h,取出稍冷,再加入约 2 g 的 Na_2CO_3 ,继续熔融 10 min,取出,稍冷,置于 250 mL 烧杯中,加入适量沸水(约 30 mL)和 20 mL HCl,于电热板上加热提取至提取完全(无气泡冒出),小心取下,洗出坩埚,冷却后冲至 250 mL 容量瓶中,水稀释至刻度,上机测定。

2 结果与讨论

2.1 混合熔剂比例的选择

本法熔矿过程是个关键。熔矿 1 h 后取出坩埚,稍冷凝固后,观察熔融物应呈浅黄色透明状,说明硼酸与无水碳酸钠加入量及比例合适。若凝固后呈浅白色,则无水碳酸钠加入量偏多,对粗颗粒样品不易熔融完全,经试验,硼酸与碳酸钠的质量比为 2:1 时较为合适。

样品熔好后熔融物呈浅黄色透明状,但此时的熔融物极难提取,提取时易发生爆沸使溶液溢出烧杯导致实验失败,因此加入较多量的无水碳酸钠再次熔融,提高熔融物中碳酸钠的比例,使熔融物呈现白色的不透明状,用盐酸浸取时就很容易。加热浸取时,可观察到很多气泡产生,至气泡不再产生时,浸取即告结束,整个浸取过程在数分钟内即可完成。

2.2 熔矿温度及时间的选择

经试验,熔矿温度在 1000 ~ 1100℃,熔矿时间在 1 ~ 1.5 h 铂坩埚无明显损耗,本文选定在 1000℃ 熔融 1 h。

2.3 称样量及样品粒度的选择

称样量也应适当控制,若称样量过多,粗粒度样品难以完全熔解。经试验,在所选定的熔矿时间及温度下,样品量在 0.2 ~ 0.3 g,粒度在 F40 ~ F240 范围内可分解完全。对于 F4 ~ F36 的样品,可先于刚

玉研钵中研细后再行熔矿。

2.4 分析线的选择及干扰元素影响的消除

铝是光谱富线型元素^[7],且对钙、镁的测定有抑制作用,故在标准溶液中加入与样品量相当的 Al_2O_3 ,以消除其干扰^[9]。

利用仪器 iTEVA 软件功能,观察元素谱线相互干扰情况,分别选择 2~3 条相互干扰较小的分析谱线进行测试分析,考虑到强度、峰形和干扰等因素,最终选择最佳的一条分析谱线,选择的分析谱线在所选定的分析条件下,部分元素的分析谱线背景干扰较为明显,可用分析软件对背景进行校正。各元素的分析谱线及校正模式见表 2。

2.5 方法检出限

在 2.4 节所述的条件下,连续测定 12 次试剂空白溶液,测定结果的平均值加上 3 倍标准偏差对应的浓度值即为各元素的方法检出限。各组分的检出限为 0.0003%~0.0051% (表 3)。

表 2 元素的分析谱线及背景校正模式

Table 2 Analytical spectral lines and background correction for elements

元素	λ/nm	背景校正模式	元素	λ/nm	背景校正模式
Si	288.166	左	Ca	317.933	左,右
Fe	259.940	左,右	Mg	279.553	左,右
Ti	336.121	左,右	Zr	339.198	左,右

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limits of the method

组分	$w_B/\%$						检出限		
	分次测定值						平均值	标准偏差	/%
SiO_2	0.0067	0.0080	0.0056	0.0065	0.0035	0.0071	0.0067	0.0017	0.0051
	0.0079	0.0042	0.0095	0.0069	0.0065	0.0079			
Fe_2O_3	0.0032	0.0035	0.0031	0.0049	0.0052	0.0043	0.0042	0.0008	0.0024
	0.0044	0.0051	0.0039	0.0052	0.0038	0.0039			
TiO_2	0.0046	0.0044	0.0043	0.0041	0.0048	0.0048	0.0045	0.0003	0.0009
	0.0051	0.0042	0.0046	0.0045	0.0047	0.0042			
CaO	0.0052	0.0052	0.0049	0.0050	0.0048	0.0051	0.0050	0.0001	0.0003
	0.0051	0.0050	0.0050	0.0049	0.0051	0.0048			
MgO	0.0059	0.0067	0.0077	0.0054	0.0059	0.0048	0.0063	0.0001	0.0003
	0.0054	0.0098	0.0053	0.0076	0.0058	0.0053			
ZrO_2	0.0042	0.0033	0.0028	0.0039	0.0041	0.0024	0.0036	0.0012	0.0036
	0.0052	0.0043	0.0058	0.0028	0.0021	0.0023			

2.6 方法准确度和精密度

棕刚玉至今仍无国家标准物质,因此选择 2 个主成分含量与棕刚玉相近的矾土标准样品 GBW 07181、GSBD 44001-92 和 2 个棕刚玉样品,按照国标法和本法分别重复测定 11 次,测定结果见表 4。本法测定

的准确度与国标法相符,方法精密度(RSD)为 0.88%~4.78%。

表 4 准确度和精密度试验

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质和样品	分析项目	$w_B/\%$			本法 RSD/%
		标准值	国标法测定 平均值	本法测定 平均值	
GBW 07181	SiO_2	3.20	3.22	3.19	0.88
	Fe_2O_3	1.31	1.30	1.32	2.55
	TiO_2	3.80	3.81	3.83	1.33
	CaO	0.14	0.14	0.15	4.58
	MgO	0.08	0.086	0.084	4.74
	ZrO_2	-	-	-	-
GSBD 44001-92	SiO_2	4.20	4.21	4.23	1.15
	Fe_2O_3	1.82	1.81	1.83	2.41
	TiO_2	2.13	2.15	2.14	2.48
	CaO	0.16	0.16	0.17	4.78
	MgO	0.38	0.37	0.39	3.71
	ZrO_2	-	-	-	-
棕刚玉 1 号样品	SiO_2	-	1.38	1.35	2.17
	Fe_2O_3	-	0.091	0.095	4.55
	TiO_2	-	2.12	2.16	2.17
	CaO	-	0.272	0.278	3.68
	MgO	-	0.323	0.317	4.12
	ZrO_2	-	0.122	0.118	4.74
棕刚玉 2 号样品	SiO_2	-	1.18	1.14	2.99
	Fe_2O_3	-	0.073	0.076	4.76
	TiO_2	-	2.73	2.77	2.23
	CaO	-	0.259	0.256	3.25
	MgO	-	0.323	0.319	4.26
	ZrO_2	-	0.131	0.134	4.69

注:国标法中, SiO_2 、MgO、 ZrO_2 采用重量法; Fe_2O_3 、 TiO_2 采用比色法;CaO 采用原子吸收光谱法。

3 结语

鉴于棕刚玉的难溶性,本法采用二次熔矿方法,利用硼酸与碳酸钠试剂各自特性,在两次的熔矿过程中,巧妙分配不同的试剂比例,首次熔矿的试剂比例确保了样品分解效果,再次熔矿的试剂比例确保了后续浸取效率,节约大量浸取时间,方法对样品粒度适应范围宽。所得溶液一次上机同时测定多元素,具有准确度高、测试时间短的特点,可用于生产过程监控。

4 参考文献

- [1] GB/T 3043—2000,棕刚玉化学分析方法[S].
- [2] 杨燕强,张鑫鑫,赵发宝.棕刚玉中氧化铝含量的快速测定[J].现代测量与实验室管理,2008(6):25-26.
- [3] GB/T 2478—2008,普通磨料棕刚玉[S].
- [4] GB/T 20975—2008,铝及铝合金化学分析方法[S].

- [5] 张会兵,王红磊,鲍中诚,周刚德. 棕刚玉中铁、钛、铝的快速连续测定[J]. 山东冶金,2007,29(6): 72-73.
- [6] 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.
- [7] 云作敏,叶玉昌,孟红,金丽. 电感耦合等离子体发射光谱法测定纯铝中痕量杂质[J]. 湖南有色金属,2006,25(5): 59-60.
- [8] 孙哲平,杨丽君,苏克. 出口刚玉中铁的等离子体原子发射光谱测定[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2006,36(5): 758,766.
- [9] 孙哲平. 高频熔样等离子体发射光谱标准加入法测定刚玉中硅钛[J]. 岩矿测试,2005,24(2): 154-156.
- [10] 何海成,张光霞,黄志荣,何锡文,黄新平,杨体绍. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅铝铁合金中多种元素的优化研究[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(7): 887-889.
- [11] 王军,李峰,姚玉华. 原子吸收分光光度法测定棕刚玉砂中三氧化二铁[J]. 检验检疫科学,2001,11(6): 37-38.
- [12] 郭汉文,沈怡文. ICP-AES法测定纯铝及铝合金中9种元素[J]. 理化检验:化学分册,1998,34(8): 369-370.

第八届全国地质与地球化学分析学术报告会通知

为推动全国地质与地球化学分析技术的发展,促进国内与国际学术交流,中国地质学会岩矿测试技术专业委员会定于2012年9月10~15日在福建厦门市举办第八届全国地质与地球化学分析学术报告会。大会期间还召开“第二届全国地质与地球化学分析青年论坛”、“实验室地质分析培训研讨班”。

大会已邀请中国科学院黄本立院士、李廷栋院士以及国内外知名专家学者、青年学者就科学发展前沿作大会特邀报告,报告内容涵盖地质与地球化学分析技术各领域。热忱欢迎从事地质分析及相关领域的研究人员踊跃参加。

一、会议日程

9月10日报到,11~13日会议,14~15日地质考察。

二、会议地点

厦门庐山大酒店(厦门市思明区嘉禾路102号,电话:0592-5136888)

三、联系方式

联系人:吴晓军(13661340640);唐力君(13671154865)

工作电话:010-68999770 工作传真:010-68998605;68999558

电子信箱:xrs_chn2007@sina.com

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会暨《岩矿测试》 编辑委员会工作会议通知

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会定于2012年9月10日在福建厦门市召开“岩矿测试技术专业委员会第二次全体会议”和“《岩矿测试》第七届编委会第三次全体会议”,共谋分析测试技术和期刊发展大计。

本次会议在举办“第八届全国地质与地球化学分析学术报告会”期间举行。

具体通知见:http://www.ykcs.ac.cn/ch/reader/view_news.aspx?id=2012071844018001

联系电话:010-68999562(《岩矿测试》编辑部)

电子信箱:ykcs_zazhi@163.com

中国地质学会 岩矿测试技术专业委员会
2012年7月1日