窦向丽,张旺强,黑文龙,等.敞开酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤钒矿中钒铁铝磷[J].岩矿测试,2022,41 (4):673-679.

DOU Xiangli, ZHANG Wangqiang, HEI Wenlong, et al. Determination of Vanadium, Iron, Aluminum and Phosphorus in Stone Coal Vanadium Ore by ICP – OES with Open Acid Dissolution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4):673–679.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202002200020]

敞开酸溶 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤钒矿中 钒铁铝磷

窦向丽,张旺强,黑文龙,殷陶刚

(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心,甘肃兰州 730050)

摘要:石煤钒矿资源的勘探、研究和利用均需对其成分进行准确的分析测试,其中钒、铁、铝、磷等主要成分 的测定尚未建立标准方法,当前所用的分析测试方法各有不足。采用碱熔电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)测定石煤钒矿样品时,高浓度的可溶性盐会导致高背景,干扰测定。酸溶法可避免上述问题,但 由于常规的氢氟酸-盐酸-硝酸-高氯酸四酸体系不能消除碳和有机质对样品的吸附和包裹,待测成分无 法完全释放,需先将样品高温灼烧除碳,过程繁琐。本文采用少量硫酸加四酸的五酸体系处理样品,电热板 加热,盐酸浸提,利用硫酸的强氧化性将样品中大量的碳氧化成二氧化碳,免却了灼烧除碳流程,消除了含碳 物质对样品的吸附和包裹,显著增强了消解效果。由此建立了 ICP-OES 测定石煤钒中钒、铁、铝、磷的分析 方法,在称样量为 0.1g、浓硫酸加入量为 0.30mL 时,样品消解率达到 99% 以上。方法检出限为17~51 mg/kg,相对标准偏差(RSD, n = 11) 在 1.7% ~ 5.1% 之间;相对误差为 - 4.6% ~ 2.7%。该方法背景低、 测定结果准确,可满足石煤钒矿石样品的检测要求。

关键词: 酸溶; 硫酸; 电感耦合等离子体发射光谱法; 石煤钒; 钒; 铁; 铝; 磷

要点:

- (1)提供了一种无需高温灼烧,五酸体系消解样品,电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤钒矿石中主要成分的方法。
- (2)利用硫酸的强氧化性将样品中大量的碳氧化成二氧化碳,消除了碳和有机质对样品的吸附和包裹,样品 消解效果显著提高。
- (3) 本文方法与光度法、滴定法等传统方法的测定结果基本一致,灵敏度和精密度更高。

中图分类号: 0657.31 文献标识码: B

石煤是一种层积岩,除含硅、碳、磷外,同时伴生 有多种金属元素,可从中提取钒、钼、钴、镍等^[1]。 钒是一种重要的战略资源^[2],含钒石煤矿多产于寒 武纪的黑色岩系中,在中国贵州、湖南、陕西、甘肃等 地广泛分布^[3-7]。中国石煤中的钒储量居世界第 一,石煤钒矿是主要的钒矿资源之一^[8-9]。石煤钒 矿资源的勘探、研究和利用需对其成分进行准确的 分析测试,而其中钒、铁、铝、磷等主要成分的测定尚 无标准方法。石煤钒矿石基体比较复杂,其中的有 机质(炭质)含量一般在30%以上^[10-14],对样品进 行消解时由于有机质和含碳物质对样品的吸附和包 裹使得待测成分不能完全释放,导致对石煤钒矿进 行准确地分析测试具有一定难度^[15-16]。

目前石煤钒矿石成分含量分析测试方法主要有

收稿日期: 2020-02-20;修回日期: 2022-04-20;接受日期: 2022-04-30

基金项目: 甘肃矿产资源勘查与综合利用工程技术研究项目(1306FTGA011)

作者简介:窦向丽,工程师,主要从事矿石及土壤样品的分析测试工作。E-mail: 476300312@qq.com。

容量法[17]、重量法[18]、光度法[19]、原子吸收光谱法 (AAS)^[20]、X射线荧光光谱法(XRF)^[21]和电感耦 合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[15,22]等。容量 法、重量法、光度法及 AAS 法通常只能独立测定单 个元素,用来分析多元素则耗时长、成本高。XRF 法需要配套的标样,而目前国内外都以钒钛磁铁矿 作为原料来研制钒成分分析标准物质,其V,O,含量 相对较低,如中国研制的 V₂O₅含量最高的标准物质 GBW(E)070130 为0.834%,国外研制的 V205含量 最高的标准物质 SRM670 为 0.660%, 且没有石煤钒 矿主要伴生成分的定值,故 XRF 法所需的标样配套 不足^[21,23]。ICP - OES 法具有多元素同时测定、灵 敏度和精密度较高等特点而被应用于石煤钒样品分 析^[15,22]。王干珍等采用碱熔 ICP - OES 法测定了石 煤钒矿石中的硅、铝、铁、钒、磷^[22],实验结果满足检 测要求,但由于碱熔产生的高浓度可溶性盐会导致 高背景^[22,24-25],干扰测定。用酸溶替代碱熔处理样 品可避免上述问题,但采用常规的氢氟酸-盐酸-硝酸-高氯酸四酸体系直接消解样品时,会因消解 不完全而使测定结果偏低。吴峥等[15]在酸溶前将 样品进行高温灼烧处理,除去有机质和含碳物质,建 立了ICP-OES测定石煤中13种元素的方法,但样品 需在瓷坩埚中灼烧,而后转入聚四氟乙烯坩埚中消 解,转移过程中样品容易损失,操作步骤相对繁琐。

为了避免碱熔处理样品引入的高背景干扰,和 免却酸溶前对样品的高温灼烧及样品转移步骤,本 工作采用先加少量硫酸,再加入氢氟酸-盐酸-硝 酸-高氯酸的混合酸对样品进行处理,电热板加热, 盐酸浸提,以期建立 ICP - OES 法测定石煤钒矿石 样品中主要成分(钒铁铝磷)的方法。

1 实验部分

— 674 —

1.1 仪器和主要试剂

ICP7000 型全谱直读等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司),主要工作条件如下:功率1150W,等离子气流速12L/min,雾化气流速0.5L/min,辅助气流速0.55L/min,清洗时间10s,积分时间30s,蠕动泵速75r/min。

钒、铁、铝、磷单元素标准储备溶液(购自国家 钢铁材料测试中心钢铁研究总院):浓度均为 1000μg/mL;由单元素标准储备溶液逐级稀释得到 混合标准工作溶液,其中钒、磷的质量浓度为 20μg/mL,铁、铝的质量浓度为100μg/mL。

所用硫酸、氢氟酸、盐酸、硝酸、高氯酸等试剂均 为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验样品

石煤钒成分分析标准物质(GBW07875)由湖南 省地质测试研究院研制。矿石样品均由五一山钒矿 详查项目提供,采自甘肃省敦煌市五一山钒矿区,为 石煤钒矿石,主矿化组分为 V₂O₅,其中非晶质的碳 质含量约为 35%^[7]。将采集的矿石样品磨细,过 200 目筛后备用。

1.3 样品处理

石煤钒矿是一种较难消解的样品,采用常规的 氢氟酸 - 盐酸 - 硝酸 - 高氯酸四酸体系消解不完 全,测定结果偏低。本文采用硫酸 - 氢氟酸 - 盐酸 - 硝酸 - 高氯酸对样品进行消解。主要步骤如下: 准确称取 0. 1000g 试样于聚四氟乙烯坩埚中,先加 入 0. 30mL 浓硫酸,再加入 15.0mL 预先配制好的氢 氟酸 - 盐酸 - 硝酸混合酸(体积比 5 : 3 : 1),最后 加入 0. 20mL 高氯酸,在电热板上于 180℃溶解 60min,后升温至 260℃,继续溶解至硫酸冒烟完全 结束。再将坩埚中的样品蒸干,降低温度至 180℃, 加入 10mL 浓盐酸溶解样品至清亮(10min 左右), 然后加入 10.0mL 蒸馏水,继续溶解 10min,冷却后 用 10% 盐酸^[18] 定 容 至 100mL 容量瓶中,待 ICP - OES上机测定。空白实验与样品处理同时 进行。

1.4 标准溶液系列的配制

准确移取一定体积的钒、铁、铝、磷混合标准工 作溶液于100mL容量瓶中,加入20mL经过稀释的 空白溶液,再用10%盐酸溶液稀释至刻度^[18]。所 配制的标准溶液系列中钒、铁、铝、磷的质量浓度见 表1。

表1 标准溶液系列中钒、铁、铝、磷的质量浓度

 Table 1
 Mass concentrations of vanadium, iron, aluminum and phosphorus for standard solution series

分析元素	空白 (µg/mL)	标准1 (µg/mL)	标准2 (µg/mL)	标准3 (µg/mL)	标准4 (µg/mL)	标准5 (µg/mL)
V	0	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
Fe	0	2.50	5.00	10.00	25.00	50.00
Al	0	2.50	5.00	10.00	25.00	50.00
Р	0	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00

2 结果与讨论

2.1 硫酸加人量的选择

本实验采用五酸体系代替四酸体系对样品进行 消解,增加了硫酸,故首先对硫酸加入量进行条件 试验。 采用石煤钒矿成分分析标准物质(GBW07875) 进行试验,当选择称样量为0.1g时,在氢氟酸-盐 酸-硝酸-高氯酸加入量不变的条件下,逐渐增加 硫酸的用量,不同硫酸加入量下均测定双份,取平均 值,分析硫酸加入量对样品中各元素的影响。

由表2可知:不加硫酸时各元素的测定结果明 显偏低:随着硫酸加入量的增加,测定结果逐渐升 高。当硫酸加入量为 0.30mL 及其以上时,测定结 果与标准值接近,变化不再明显;当硫酸加入量为 0.30mL时,样品消解率达到99%以上,待测组分完 全释放;随着硫酸的加入量继续增大,试剂消耗增 大,同时延长了硫酸冒烟时间,降低了消解效率。所 以硫酸的最佳加入量为0.30mL。由上述实验可知, 用五酸代替四酸,消解效果显著增强。其机理可能 是^[14],在不加硫酸时,样品中大量的碳和有机质可 以吸附和包裹样品,影响了混合酸与样品的接触,降 低了消解效果。当加入硫酸后,由于硫酸具有强氧 化性可将样品中大量的碳氧化成二氧化碳,消除了 碳或有机质的影响,从而大大改善了消解效果;当加 入足够硫酸后,样品中碳或有机质的影响被完全消 除,混合酸与样品充分接触,样品中各元素被完全释 放出来,消解效果最佳。

表 2 硫酸加人量对测定结果的影响

Table 2 Effect of sulfuric acid addition on measurement results

	分析项目测定值(%)					
硫酸 加入量 (mL)	V ₂ O ₅ (标准值 0.62%)	Fe ₂ O ₃ (标准值 1.31%)	Al ₂ O ₃ (标准值 7.00%)	P ₂ O ₅ (标准值 0.153%)		
0	0.25	0.97	5.01	0.096		
0.10	0.46	1.18	6.19	0.135		
0.20	0.55	1.25	6.74	0.139		
0.30	0.62	1.32	6.96	0.155		
0.40	0.61	1.31	6.94	0.152		
0.50	0.62	1.30	7.06	0.151		

2.2 分析谱线的选择

ICP - OES 法可同时选择多条特征谱线进行测 定^[22,24-30],因此每个待测元素预选出 2~3 条谱线 进行测定,综合考虑分析强度、干扰情况及稳定性, 最终选择待测元素分析谱线为:钒 292.402nm, 铁 259.940nm,铝396.152nm,磷 213.618nm。

2.3 工作曲线及方法检出限

按照设定的仪器工作条件测定标准溶液系列, 以分析元素的浓度为横坐标,谱线强度为纵坐标,绘 制工作曲线。对空白溶液连续测定 11 次,以 3 倍标 准偏差计算各元素的检出限(3s)。各待测元素标准 曲线线性很好,相关系数不低于 0.9999。各元素检 出限为 17~51mg/kg(表 3)。以甘肃敦煌五一山石 煤钒矿为例,其主要成分含量 V₂O₅为 0.500% ~ 3.097%,Fe₂O₃为 5.82%~12.72%,Al₂O₃为 6.79% ~9.10%,P₂O₅为 0.18%~3.81%^[7]。故本方法检 出限满足石煤钒矿石样品中钒、铁、铝、磷等成分的 检测要求。

表 3 工作曲线及方法检出限

Table 3 V	Working	curves	and	detection	limits	of	the	method
-----------	---------	--------	-----	-----------	--------	----	-----	--------

分析 元素	线性范围 (μg/mL)	线性方程	相关 系数	方法检出限 (mg/kg)
V	0.5~10	y = 5109.178x - 0.879	0.9999	17
Fe	$2.5 \sim 50$	y = 875.967x + 50.641	0.9999	35
Al	$2.5 \sim 50$	y = 136.287x + 2.706	0.9999	51
Р	$0.5 \sim 10$	y = 143.706x + 0.978	0.9999	44

2.4 方法准确度和精密度

采用石煤钒矿成分分析标准物质(GBW07875) 进行实验,称取11份样品,按照1.3节方法处理样 品,在最佳仪器条件下进行测定,计算测定结果的平 均值、相对误差和相对标准偏差(RSD, *n* = 11)。 测定结果(表4)表明,钒、铁的测定平均值与标准值 之差在一倍不确定度范围内,铝、磷的测定均值与标 准值之差在2倍不确定度范围内,相对误差为 -4.6%~2.7%,相对标准偏差(RSD, *n* = 11)在 1.7%~5.1%之间。依据《地质矿产实验室测试质 量管理规范》(DZ/T 0130—2006),方法准确度与精 密度满足石煤钒矿石样品中钒、铁、铝、磷等元 素^[15,22]的检测要求。

表4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

GBW07875 分析项目	标准值 (%)	测定平均值 (%)	相对偏差 (%)	RSD (%)
V205	0.62 ± 0.03	0.60	-3.2	2.0
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	1.31 ± 0.07	1.30	-0.8	1.9
Al_2O_3	7.00 ± 0.16	7.19	2.7	5.1
P_2O_5	0.153 ± 0.003	5 0.146	-4.6	1.7

2.5 方法对比实验

在本实验室随机选取 10 个甘肃省敦煌市五一 山矾矿详查项目矿石样品,采用本文建立的方法测 定钒、铁、铝、磷含量,将测定结果与其他方法的测定 结果进行比较。其中的其他方法^[18]如钒采用磷钨 钒酸光度法,铁采用重铬酸钾滴定法,铝采用铬天青 S光度法,磷采用磷钼蓝光度法进行测定。由表5

表 5 分析方法对比

Table 5 Comparison of analytical methods

结果可知:本文方法与传统方法的测定结果基本一 致,而与传统的容量法与光度法相比,本文方法具有 多元素同时测定的优势,灵敏度和精密度较高,测定 速度更快。

样品	V ₂ O ₅ 测定值(%)		Fe ₂ O ₃ 测定值(%)		Al ₂ O ₃ 测定值(%)		P2O5测定值(%)	
编号	本文方法	磷钨钒酸光度法	本文方法	重铬酸钾滴定法	本文方法	铬天青 S 光度法	本文方法	磷钼蓝光度法
1	0.332	0.327	7.12	7.17	8.57	8.72	1.39	1.43
2	0.686	0.689	13.2	13.1	3.51	3.39	0.606	0.604
3	0.274	0.279	8.73	8.84	13.0	12.8	1.51	1.46
4	1.36	1.35	6.49	6.40	6.31	6.34	0.763	0.767
5	1.59	1.60	7.19	7.28	5.46	5.60	0.782	0.782
6	0.623	0.628	5.45	5.54	9.19	9.06	0.419	0.415
7	0.450	0.454	8.25	8.32	7.78	7.91	0.290	0.295
8	0.853	0.839	9.64	9.55	8.60	8.83	0.353	0.350
9	0.721	0.728	5.79	5.71	10.9	10.7	0.878	0.882
10	0.875	0.866	7.96	7.94	8.61	8.50	0.546	0.551

3 结论

本文方法不单独进行高温灼烧除碳,采用少量 硫酸加氢氟酸-盐酸-硝酸-高氯酸的五酸体系消 解样品,电热板加热,盐酸浸提,解决了常规的氢氟 酸-盐酸-硝酸-高氯酸四酸体系无法完全释放石 煤钒矿石样品中待测成分的问题,消解效果显著增 强^[14,31]。对石煤钒矿成分分析标准物质测定表明: 在称样量为0.1g,浓硫酸加入量为0.3mL时,待测 成分消解率达到99%以上。该方法操作相对简便, 已应用于分析大量甘肃省敦煌市五一山钒矿石样 品,为五一山大型钒矿的勘探开发提供了数据支持。

本文方法与传统的容量法和光度法相比,具有 多元素同时测定的优势,测定速度更快;与碱熔法相 比,干扰因素少,测定准确度更高;与氢氟酸-盐酸 -硝酸-高氯酸四酸溶矿相比,免却了酸溶前对样 品的高温灼烧及样品在坩埚中的转移步骤,操作相 对简便。但由于本法采用酸溶处理样品,混合酸中 的氢氟酸会除去样品中的硅,所以不能同时测定石 煤钒矿石中的硅含量。如需测定硅,可根据样品性 质、含量高低选择其他方法。

4 参考文献

[1] 付雪瑞,徐林刚,丁建华,等.中国沉积型钒矿成矿规
 律与找矿方向[J].矿床地质,2021,40(6):
 1160-1181.

Fu X R, Xu L G, Ding J H, et al. Metallogenic regularity - 676 - and prospecting area selection of sedimentary vanadium deposit in China [J]. Mineral Deposits, 2021, 40(6): 1160 - 1181.

- Wang X, Lin H, Dong Y B, et al. Bioleaching of vanadium from barren stone coal and its effect on the transition of vanadium speciation and mineral phase [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2018, 25 (3):253 261.
- [3] 舒多友,吴自成,张命桥,等.黔东北地区钒矿石与围 岩稀土元素地球化学特征及其意义[J].地质与勘探, 2012,32(6):1118-1128.
 Shu D Y, Wu Z C, Zhang M Q, et al. REE geochemistry of vanadium ores and wall rocks in northeastern Guizhou and their geological significance [J]. Geology and Exploration, 2012,32(6):1118-1128.
- [4] 游先军,戴塔根,息朝庄,等.湘西北下寒武统黑色岩系地球化学特征[J].大地构造与成矿学,2009,33
 (2):304-312.
 You X J, Dai T G, Xi C Z, et al. Geochemical characteristics of lower Cambrian black rock series in northwestern Hunan, China [J]. Geotectonica et Metallogenia,2009,33(2):304-312.
- [5] 陈明辉,胡详昭,孙际茂,等.湖南省寒武系黑色岩系 页岩型钒矿概论[J].地质找矿论丛,2012,27(4): 410-420.

Chen M H, Hu X Z, Sun J M, et al. Overview on the Cambrian black shale – hosted vanadium deposit in Hunan [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2012, 27(4):410-420.

 [6] 徐林刚,付雪瑞,叶会寿,等.南秦岭地区下寒武统黑 色页岩赋存的千家坪大型钒矿地球化学特征及成矿 环境[J].地学前缘,2022,29(1):160-175.
 Xu L G,Fu X R,Ye H S, et al. Geochemical composition

and Paleoceanic environment of the lower Cambrian black shale – hosted Qianjiaping vanadium deposit in the southern Qinling Region [J]. Earth Science Frontiers, 2022,29(1):160 – 175.

- [7] 张愿宁,张艳,赵志成,等.甘肃敦煌五一山钒矿地质 特征及成因[J].矿产勘查,2020,11(3):496-502.
 Zhang Y N, Zhang Y, Zhao Z C, et al. Geological characteristics and genesis of the Wuyishan vanadium deposit in Dunhuang, Gansu Province [J]. Mineral Exploration,2020,11(3):496-502.
- [8] Liu C, Zhang Y M, Bao S X. Vanadium recovery from stone coal through roasting and flotation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017 (1): 197-203.
- [9] 叶国华,朱思琴,陈子杨,等. 石煤钒矿的选矿预富集研究评述[J].稀有金属,2022,46(1):120-130.
 Ye G H,Zhu S Q,Chen Z Y,et al. A research review on beneficiation pre concentration of vanadium bearing stone coal[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2022,46 (1):120-130.
- [10] 田宗平,易晓明,曹健,等.黑色岩系(石煤)钒矿矿物
 特征研究与应用[J].中国冶金,2016,26(2):
 13-17.

Tian Z P, Yi X M, Cao J, et al. Black rock series (stone coal) vanadium ore mineral characteristics research and application [J]. China Metallurgy, 2016, 26 (2): 13 - 17.

[11] 王彩虹,杨云虎.采用浮选工艺降低某石煤钒矿中碳 含量的试验研究[J].矿冶工程,2018,38(1): 64-70.

> Wang C H, Yang Y H. Flotation technology for reducing carbon content in vanadium – bearing stone coal [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38 (1): 64 – 70.

- [12] 胡洋,何东升,谢志豪,等. 石煤型钒矿预富集技术研究现状[J]. 金属矿山,2018(12):73-79.
 Hu Y, He D S, Xie Z H, et al. Research status of pre-concentration technology of stone coal type vanadium ore
 [J]. Metal Mine,2018(12):73-79.
- [13] 李红湘,颜文斌,蔡俊.助浸剂亚硝酸钠对石煤中钒
 浸出率的影响[J].稀有金属与硬质合金,2019,47
 (4):13-19.

Li H X, Yan W B, Cai J. Effect of sodium nitrite as

leaching aid on vanadium leaching rate in stone coal
[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(4):
13 - 19.

[14] 曾少乾,陈昊,秦毅,等. 湖南省某黑色页岩钒矿选冶 试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40 (1): 108-112.
Zeng S Q, Chen H, Qin Y, et al. Experimental study on

beneficiation and metallurgy of a black shale vanadium ore in Hunan Province [J]. Mining Research and Development, 2020, 40(1): 108 – 112.

[15] 吴峥,张飞鸽,张艳. 电感耦合等离子体发射光谱法 测定石煤中的 13 种元素[J]. 岩矿测试, 2013, 32
(6):978-981.
Wu Z, Zhang F G, Zhang Y. Determination of 13

elements in stone – like coal by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(6):978–981.

[16] 刘立平,赵锦华,张佑云,等. 石煤钒矿中五氧化二钒 测定方法的确认与应用[J]. 湿法冶金,2018,37(5):
 425-430.
 Liu L P, Zhao J H, Zhang Y Y, et al. Confirmation and

application of determination of method of vanadium pentoxide in stone coal vanadium mine [J]. Hydrometallurgy of China,2018,37(5):425 - 430.

[17] 罗琦,曾少乾,田宗平.石煤钒矿中五氧化二钒容量 法测定及量值溯源研究[J].中国锰业,2017,35(4):
112-116.
Luo Q,Zeng S Q,Tian Z P. Tracing research of capacity method determination and its volume value in vanadium

pentoxide of stone coal vanadium mine [J]. China's Manganese Industry, 2017, 35(4): 112 - 116.

- [18] 《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.
 The editorial committee of 《Rock and Mineral Analysis》.
 Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. Ⅲ)
 [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.
- [19] 隆英兰,王景凤,韩俊丽,等. 硫酸亚铁铵滴定法测定 低品位石煤钒矿中的五氧化二钒[J]. 化学分析计 量,2019,28(5):41-44.
 Long Y N, Wang J F, Han J L, et al. Determination of vanadium pentoxide in low content stone coal vanadium ore by ammonium ferrous sulfate titration[J]. Chemical Analysis and Meterage,2019,28(5):41-44.
- [20] 吴少尉,葛文,金萍,等. 富氧空气 乙炔火焰原子吸 收光谱法测定地质样品中的钒[J]. 岩矿测试,2003, 22(4):300-302.

Wu S W, Ge W, Jin P, et al. Determination of vanadium in geological samples by air mixed oxygen – acetylene

— 677 —

flame atomic absorption spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(4):300 - 302.

[21] 阳亚玲,颜文斌,蔡俊,等. 溶液制样 - 偏振能量色散
 X 射线荧光光谱法分析石煤钒矿中五氧化二钒[J].
 冶金分析,2014,34(12):13 - 16.

Yang Y L, Yan W B, Cai J, et al. Determination of vanadium pentoxide in stone coal vanadium ore by polarized energy dispersive X – ray fluorescence spectrometry with sample solution preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12): 13 - 16.

[22] 王干珍,汤行,叶明,等. 电感耦合等离子体原子发射 光谱法测定含碳质钒矿石中硅铝铁钒磷[J]. 冶金分 析,2016,36(5):30-34.

> Wang G Z, Tang X, Ye M, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, vanadium and phosphorus in carbon – bearing vanadium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(5):30 – 34.

[23] 田宗平,彭君,王干珍,等.石煤钒矿成分分析标准物 质的研制[J].岩矿测试,2021,40(1):111-120.

Tian Z P, Peng J, Wang G Z, et al. Preparation of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40 (1):111-120.

[24] 牟英华,张鲁宁,胡维铸.碱熔-电感耦合等离子体 原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中钒和钛[J].冶金 分析,2021,41(5):57-62.

> Mu Y H,Zhang L N,Hu W Z. Determination of vanadium and titanium in vanadium – titanium magnetite by alkali fusion – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(5): 57–62.

[25] 孙孟华,李晓敬,王文娟,等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中错铌铪钽锂铍钒磷铀锰[J]. 冶金分析,2022,42(1):78-84.
Sun M H, Li X J, Wang W J, et al. Determination of zirconium, niobium, hafmium, tantalum, lithium, beryllium, vanadium, phosphorus, uranium and manganese in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42 (1): 78-84.

- [26] 朱霞萍,尹继先,陈卫东,等. 微波消解 ICP OES 快速测定难溶钒钛磁铁矿中铁、钛、钒[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(8):2277 2280.
 Zhu X P, Yin J X, Chen W D, et al. Determination of Fe, Ti and V in vanadium and titanium magnetite by ICP OES and microwave assisted digestion [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30 (8): 2277 2280.
- [27] 成勇,袁金红,彭慧仙. 电感耦合等离子体原子发射 光谱法(ICP - OES)测定含钒尾渣中钒的含量[J]. 中国无机分析化学,2013,3(4):52 - 55.
 Cheng Y, Yuan J H, Peng H X. Determination of vanadium context in vanadium containing tailing slags by ICP - OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical

Chemistry, 2013, 3(4):52 - 55.

- [28] 褚晓君,姜炳南,宮嘉辰. ICP 测定钒钛磁铁矿中的钒
 [J].有色矿冶,2016,32(3):52-54.
 Chu X J,Jiang B N,Gong J C. Study on the simultaneous determination of vanadium in vanadium titanium magnetite by ICP AES[J]. Non Ferrous Mining and Metallurgy,2016,32(3):52-54.
- [29] 贺攀红,杨珍,龚治湘.氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中的痕量砷铜铅锌镍钒[J].岩矿测试,2020,39(2):235-242.
 He P H, Yang Z, Gong Z X. Simultaneous determination of trace arsenic, copper, lead, zinc, nickel and vanadium in soils by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(2):235-242.
- [30] 黄超冠,蒙义舒,郭焕花,等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铝合金中的铬铁钼硅
 [J]. 岩矿测试,2018,37(1):30-35.
 Huang C G, Meng Y S, Guo H H, et al. Determination of chromium, iron, molybdenum and silicon in Ti Al alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(1):30-35.
- [31] 田宗平,邓圣为,曹健,等. 石煤钒矿直接硫酸浸出试验的研究[J]. 湖南有色金属,2012,28(3):17-19,45.
 Tian Z P, Deng S W, Cao J, et al. Study on direct sulfuric acid leaching test of stone coal vanadium mine [J].
 Hunan Nonferrous Metals,2012,28(3):17-19,45.

Determination of Vanadium, Iron, Aluminum and Phosphorus in Stone Coal Vanadium Ore by ICP – OES with Open Acid Dissolution

DOU Xiangli, ZHANG Wangqiang, HEI Wenlong, YIN Taogang

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A method for the determination of main components in stone coal vanadium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was provided without burning carbon and dissolving samples in five acid mixed systems.
- (2) When the sample weight was 0. 1g and the amount of concentrated sulfuric acid was 0. 30mL, the digestion rate of the sample was more than 99%.
- (3) The results of this method are basically consistent with those of traditional methods such as spectrophotometry and titration, with higher sensitivity and precision.

ABSTRACT

BACKGROUND: The exploration, research and utilization of stone coal vanadium ore resources need accurate composition determination, while there is no standard method for the determination of its main components such as vanadium, iron, aluminum and phosphorus. At the same time, every analysis method currently used has its own shortcomings. When the sample of stone coal vanadium ore is treated by alkali fusion and determined by ICP – OES, the high concentration of soluble salt will lead to high background and interference with the determination. The acid dissolution method can avoid the above problems, but when the conventional four acid system composed of HF + HCl + HNO₃ + HClO₄ is used to digest the sample, the components to be tested in the sample cannot be completely released, so the sample needs to be burned at high temperature to remove carbon, making the process is cumbersome.

OBJECTIVES: In order to establish a method for the determination of the main components in stone coal vanadium ore samples by ICP – OES using five acid systems to digest samples.

METHODS: A mixed acid system of $H_2SO_4 + HF + HCl + HNO_3 + HClO_4$ with electric hot plate heating and hydrochloric acid extraction were used to digest the samples. The contents of vanadium, iron, aluminum and phosphorus in stone coal vanadium were determined by ICP – OES.

RESULTS: Using the strong oxidizing property of sulfuric acid to oxidize a large amount of carbon in the sample into carbon dioxide, eliminated the process of burning carbon removal, eliminated the adsorption and wrapping of carbon – containing substances on the sample, and significantly enhanced the digestion effect. When the sample weight was 0.1g and the concentration of sulfuric acid was 0.30mL, the digestion rate of the sample reached more than 99%. The detection limit was 17 – 51mg/kg, relative standard deviation (n = 11) was between 1.7% – 5.1%, and relative error was -4.6% - 2.7%.

CONCLUSIONS: The method has the advantages of low background, high efficiency and accuracy, and can meet the detection requirements of stone coal and vanadium ore samples.

KEY WORDS: acid dissolution; sulfuric acid; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry; stone coal vanadium; vanadium; iron; aluminium; phosphorus