王頔.产铀矿石硅酸盐全分析中铁对五氧化二磷的干扰校正方法[J]. 岩矿测试,2021,40(5):783-792.

WANG Di. Corrected Method for Interference of Iron on P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during Complete Silicate Analysis in Uranium – producing Ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5):783 – 792. [DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202007170104]

# 产铀矿石硅酸盐全分析中铁对五氧化二磷的干扰校正方法

#### 王頔

(广东海洋大学化学与环境学院,广东 湛江 524088)

摘要:应用碱熔-磷钒钼黄光度法以检测波长 420nm 分析产铀矿石硅酸盐中  $P_2O_5$ 时,样品中共存元素铁与 钒钼酸铵显色剂发生络合反应,显现与磷钒钼黄相同的黄色而同时被检测,产生正干扰使  $P_2O_5$ 测定结果偏 高。本文对碱熔-磷钒钼黄光度法测定产铀矿石硅酸盐  $P_2O_5$ 的检测波长进行波长校正消除铁干扰。以  $Fe_2O_3$ 作为硅酸盐全分析中铁的考核量,变换检测波长从 400nm 到 480nm,考察  $Fe_2O_3$ 不同添加量(0.00~0.70mg/mL)分别对 0.20µg/mL 2.00µg/mL 和 8.00µg/mL  $P_2O_5$ 吸光值的影响。实验表明:①当  $P_2O_5$ 检测 波长从国家标准方法 420nm 变换到 450nm,校正了产铀矿石中铁对  $P_2O_5$ 分析结果产生的正干扰。以产铀岩 石国家标准物质 GBW04117~GBW04122 为验证样品,样品中  $Fe_2O_3$ 和  $P_2O_5$ 的含量均在校正范围内。 ②在 450nm下对产铀岩石、玄武岩、泥质灰岩国家标准物质  $P_2O_5$ 进行分析,其结果符合误差要求,方法精密 度(RSD)在1.1%~15.7%之间。可以满足硅酸盐样品、产铀矿石等相似基体样品  $P_2O_5$ 检测要求。 ③此波长校正方法操作简单易行,为碱熔-磷钒钼黄光度法测定产铀矿石硅酸盐  $P_2O_5$ 提供了方法补充。 **关键词:**产铀矿石; 硅酸盐; 五氧化二磷; 磷钒钼黄光度法; 铁; 干扰校正

要点:

(1) 以450nm 为检测波长可以校正 Fe 对 P2O5分析结果产生的正干扰。

(2) 在 450nm 校正波长下,样品中 Fe2O3和 P2O5的含量均在校正范围内。

(3) 该校正方法操作简单易行,为光度法准确测定产铀矿石硅酸盐 P2O5提出了方法补充。

中图分类号: 0657.3; 0613.62; 0614.811 文献标识码: B

硅酸盐是构成岩矿的主要物质,在自然界中分 布非常广泛,按质量计地球外壳组成的85%以上都 是硅酸盐。对产铀矿石中的硅酸盐成分进行分析, 研究产铀矿石的组成、成矿过程<sup>[1]</sup>,特别是在1:5 万、1:20万地球化学普查工作中,为铀矿找矿和勘 探开发发挥了重要作用<sup>[2]</sup>。

在产铀矿石硅酸盐成分中,磷作为成矿元素以 正磷酸盐的形态出现,含量以五氧化二磷( $P_2O_5$ )表 示<sup>[3-4]</sup>,质量分数在0~1.5%之间。随着现代仪器 技术的发展, $P_2O_5$ 的分析逐渐被分析速度快<sup>[5-7]</sup>、测 定结果更加准确的现代分析技术如 X 射线荧光光 谱法<sup>[8-12]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP- OES)<sup>[13-15]</sup>等替代。ICP - OES 法虽然速度快,但是 在溶矿过程中常采用毒性大、腐蚀性强的氢氟酸<sup>[16]</sup> 作为溶矿介质,对人员和环境造成一定污染。因此, 硅酸盐经典分析方法<sup>[17]</sup>中的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分析一直沿用分 光光度法<sup>[18-19]</sup>,其中以磷钒钼黄比色法<sup>[20-22]</sup>和磷 钼蓝比色法<sup>[23-25]</sup>应用较多。相比之下,磷钼蓝比色 法对还原条件要求较苛刻,显色物不够稳定,受砷、 硅干扰严重。而磷钒钼黄比色法主要利用正磷酸盐 试液在 4%~8%的硝酸溶液中,与钼酸铵和偏矾酸 铵反应,生成稳定、可溶性的磷钒钼黄色络合物,其 颜色深浅与磷含量成正比。由于此方法显色稳定, 重现性好,目前较广泛地应用于矿石中磷的测

E – mail: 50900780@ qq. com $_{\circ}$ 

收稿日期: 2020-07-17;修回日期: 2021-02-14;接受日期: 2021-07-02

基金项目:广东海洋大学科研启动经费(R20035);广东海洋大学青年教师教学能力培养提升计划

作者简介:王頔,博士,高级工程师,从事海底自生矿产的可持续发展和海洋高分子水凝胶的功能化研究。

定<sup>[22]</sup>。其反应式如下:

 $2H_{3} PO_{4} + 22(NH_{4})_{2}MoO_{4} + 2NH_{4}VO_{3} +$  $46HNO_{3} \rightarrow P_{2}O_{5} \cdot V_{2}O_{5} \cdot 22MoO_{3} \cdot nH_{2}O +$  $46NH_{3}NO_{3} + (26 - n)H_{2}O$ 

由于黄色磷钒钼黄络合物的最大吸收波长为 315nm,灵敏度随波长的增大而降低,国家标准方法 中均选择在 420nm 处测量。但是在实际检测中发 现,应用碱熔-磷钒钼黄比色法检测产铀矿石硅酸 盐全分析中 P,O,时,在检测波长 420nm 下,国家标 准物质如产铀岩石 GBW04117~GBW04122、玄武岩 GBW07105 以及泥质灰岩 GBW07108 的测定值高于 其标准值。《岩石矿物分析》(第四版)<sup>[26]</sup>指出应用 该方法检测硅酸盐全分析中 P2O5, 矿样中的三价铁 离子也会发生络合反应生成黄色络合物干扰测定, 从而对分析结果造成正干扰使磷的测定结果偏高。 陆杰芬<sup>[27]</sup>也指出,当 25mL 待测液中  $Fe^{3+}$  的含量超 过7mg,就能使测定值偏高。如果将试样在高铝坩 埚中用过氧化钠熔融、热水提取,可以使磷转入溶液 而与铁分离,在波长 460nm 处测量其吸光度。但这 种方法得出的熔融物冷却后用热水浸取很费时。李 蓉等<sup>[28]</sup>应用钒钼黄分光光度法检测食品中的磷时, 发现在波长440nm下所得检测数据的准确性高,重 复性好。因此,通过校正波长,在适量铁存在下,调 整国家标准方法中原定检测波长 420nm,可以消除 铁对产铀岩石中硅酸盐全分析 P,O,分析结果产生 的正干扰。

与普通岩矿石不同的是,产铀矿石中硅酸盐全分析不仅涉及硅、钙、镁、铝、钾、钠等常规分析元素,还有伴生元素,如铌、钽、钼、钨等。伴生元素的存在使得硅酸盐中磷含量升高。由于组成硅酸盐的各元素含量不一,在分析过程中,需采用屏蔽、分离以及分解等方法以保证分析效率的前提下满足各个元素的最低检出限,同时避免测定结果受到其他干扰元素的影响,这为准确测定产铀矿石中硅酸盐成分增加了难度。本实验从校正铁的干扰出发,以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为硅酸盐中铁的考核量,以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸光度和添加了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>吸光度变化为研究对象,通过波长校正,重新确定消除碱熔 – 磷钒钼黄光度法在分析产铀岩石硅酸盐全分析 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中铁干扰的最佳检测波长,并探讨校正波长之后的方法精密度和准确度。

# 1 实验部分

# 1.1 仪器和设备

双光束紫外可见分光光度计(TU-1901,北京 - 784 ---

普析通用仪器有限责任公司)。

平板电热炉(北京市光明医疗仪器厂),马弗炉 (上海实验电炉厂),Sartorius 210S 分析天平(北京 赛多利斯天平有限公司)。

#### 1.2 实验样品

以产铀岩石成分分析标准物质 GBW04117 ~ GBW04122 为实验样品。此系列标准物质由天然岩石加工而成,主要用于分析同类岩石、矿石、土壤中分析仪器的校正、分析方法的验证、评价和质量控制。包含铀、钍、二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁[全铁,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T)]等17~25个组分,其Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T)含量和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量可以覆盖常规硅酸盐中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T)和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量分布。

此外,选择中国地质科学院地球物理地球化学 勘查研究所研制的  $Fe_2O_3(T)$ 含量较高的岩石成分 分析标准物质 GBW07105 系玄武岩基体和  $Fe_2O_3(T)$ 含量较低的岩石成分分析标准物质 GBW07108系泥质灰岩基体作为补充实验样品。 GBW07105中  $Fe_2O_3(T)$ 标准值高达13.4%,  $P_2O_5$ 标 准值为0.946%。GBW07108中  $Fe_2O_3(T)$ 标准值为 2.52%,  $P_2O_5$ 标准值为0.053%。

#### 1.3 实验试剂

高纯磷酸二氢钾(99.9%,天津市科密欧化学 试剂开发中心),三氧化二铁(99.99%,上海试剂一 厂),钼酸铵(分析纯,天津市化学试剂四厂),偏钒 酸铵(分析纯,上海强顺化学试剂有限公司)。

氢氧化钠、浓盐酸、浓硝酸均为分析纯。 实验用水为蒸馏水。

# 1.4 溶液配制

1.4.1 标准溶液

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>标准储备溶液:称取预先在110℃烘干2h 的高纯磷酸二氢钾0.9586g,置于250mL烧杯中,加 水溶解,然后移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻 度,摇匀。此溶液1mL含0.50mg五氧化二磷,即五 氧化二磷浓度为0.50mg/mL。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>标准工作溶液:移取 20mL 五氧化二磷标 准储备溶液于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1mL 含 100μg 五氧化二磷,即五氧化 二磷浓度为 100.00μg/mL。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准储备溶液:称取 1.0000g 于 105℃烘 干 2h 的三氧化二铁,置于 200mL 烧杯中,加入 40mL浓盐酸,加热使其溶解,冷却,移入 500mL 容量 瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含2.00mg 三氧化二铁,即三氧化二铁浓度为 2.00mg/mL。 1.4.2 钒钼酸铵显色剂

10% 钼酸铵溶液:称取 10.00g 钼酸铵溶解于 100mL 50~60℃的蒸馏水中。

0.3% 钒酸铵溶液:称取 0.30g 偏矾酸铵溶解于 50mL 水中,加 30% 硝酸 50mL,搅拌使其溶解。

钒钼酸铵显色剂:将上述配制好的10%钼酸铵 溶液倒入上述配制好的0.3%钒酸铵溶液中,边加 边搅拌,再加入浓硝酸18mL,搅拌均匀。现用现配。

# 1.5 实验方法

称取 0.10g 矿样于银坩埚中,加入 6~8 倍样品 量的氢氧化钠,搅匀,表面再覆盖一薄层,放入预先 升温至 720℃的马弗炉中熔融 20min,取出冷却,放 入 250mL 烧杯中,加入 70mL 沸水提取,盖上表面 皿,在恒温电热板上加热煮至刚沸,取下,用稀硝酸 和蒸馏水洗出坩埚。向剩余溶液中快速加入 20mL 浓硝酸,边加边搅拌,再放置在恒温电热板煮沸 3~5min使溶液变清亮,取下冷却后将溶液转入 200mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,待用。

从定容好的溶液中移取上层清液 20mL 于 50mL 容量瓶中,加入 2.50mL 浓硝酸、10mL 钒钼酸 铵显色剂,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 30min。 于 420nm 处用 1cm 比色皿测量吸光度。

按同样方法做样品空白。

# 1.6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>标准溶液吸光度的测定

准确移取 100µg/mL 的  $P_2 O_5$ 标准工作溶液 0.10、1.00、4.00mL 各 13 份置于 3 组 50mL 容量瓶 中( $P_2O_5$ 的浓度分别为 0.20、2.00、8.00µg/mL),再 向每组容量瓶中依次加入 2.00mg/mL 的  $Fe_2O_3$ 标准 储备溶液 0.00、0.50、1.25、2.50、3.75、5.00、6.25、 7.50、8.75、10.00、12.50、15.00、17.50mL,使  $P_2O_5$ 溶液中  $Fe_2O_3$ 的浓度分别为 0.00、0.02、0.05、0.10、 0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.50、0.60、0.70 mg/mL。再依照 1.5节方法,从波长 400nm 到 480nm,每隔 5nm 测量一次吸光度,且平行测定 三次。

# 1.7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准溶液吸光度的测定

依次移取 2.00mg/mL 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准储备溶液 0.00、0.50、1.25、2.50、3.75、5.00、6.25、7.50、 8.75、10.00、12.50、15.00、17.50mL 于 50mL 容量 瓶中,使 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液的浓度分别为 0.00、0.02、0.05、 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.50、 0.60、0.70mg/mL,再依照 1.5节方法,从波长 400nm 到 480nm 之间,每隔 5nm 测量一次吸 光度。

#### 1.8 标准曲线的绘制

分别移取 100.00μg/mL 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>标准工作溶液 0.00、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、2.00、 3.00、4.00mL 于 50mL 容量瓶中,即 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的浓度分 别为:0.00、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00、 4.00、6.00、8.00μg/mL,再依照 1.5 节方法测量其 吸光度。

# 2 结果与讨论

# 2.1 检测波长对不同浓度 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>吸光度的 影响

图 1a 对比了添加不同浓度(0.0~0.70mg/mL) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时 0. 20µg/mL P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的吸光度。发现与未添加 Fe,O,的P,O,吸光度相比,在同一检测波长下,添加 了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶液吸光度与溶液中添加 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度成正比例关系。进而在不改变 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的情况下,增加 Fe,O, - P,O, 溶液中 P,O,的 浓度,将P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度分别增加到2.00µg/mL(图1c) 和 8.00µg/mL(图 1e),其 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶液吸光度 的变化趋势与图 1a 所示相同。溶液中的铁与钒钼 酸铵显色剂络合,显现出黄色被检测,造成溶液吸光 度增加,对 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的分析结果产生正干扰。但是随着 检测波长从 400nm 增加到 480nm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶液 吸光度均慢慢趋近于未添加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶液吸 光度。最后所有添加了  $Fe_2O_3$ 的  $Fe_2O_3 - P_2O_5$ 溶液 吸光度均逐渐与未添加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>吸光度重合。 检测波长的增加,有利于削弱在测试过程中 Fe2O3 对 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分析结果的正干扰。相似的结果也出现在 用 ICP - OES 法测定矿石中磷的实验中<sup>[29]</sup>。王铁 等<sup>[30]</sup>用 ICP – OES 法测定钒钛磁铁矿中的磷,发现 铁会给P2O5分析结果带来基体干扰。当采用离峰 扣背景校正法可以消除此背景干扰。同时,当溶液 中铁的含量小于15mg/mL时,基体效应不明显。

早在 1954 年, Cavell<sup>[31]</sup>应用磷钒钼黄比色方法 分析植物体内磷时发现共存元素铁对磷分析结果有 干扰。但是铁含量对磷分析结果的干扰有一定相互 关系。当植物体内铁的含量在 0.1% 之内,不对会 磷的分析结果产生干扰。基于此,本实验进一步研 究了检测波长对  $P_2O_5$ 分析结果的校正作用与样品 中  $Fe_2O_3 和 P_2O_5$ 含量之间的关系。实验发现当检测 波长变换到 450nm 时,  $Fe_2O_3$ 添加量在0.02mg/mL以 内的  $Fe_2O_3 - P_2O_5$ 溶液吸光度与未添加  $Fe_2O_3$ 的  $P_2O_5$ 溶液吸光度出现首度重合(图 1b)。而对于 2.00µg/mL 的  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3 - P_2O_5$ 溶液吸光度与未



P2O5的质量浓度分别为: a,b-0.20µg/mL; c,d-2.00µg/mL; e,f-8.00µg/mL。a、c和 e 中波长在 440~480nm 之间的谱图分别放大于 b、d 和 f。

图 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对不同质量浓度 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>吸光度的影响

Fig. 1 Effect of  $Fe_2O_3$  on the absorbance of  $P_2O_5$  with different concentrations. The concentration of  $P_2O_5$  is  $0.20\mu g/mL$  (a and b), 2.00 $\mu g/mL$  (c and d), 8.00 $\mu g/mL$  (e and f), respectively. Spectra with wavelength between 440nm and 480nm in a, c and e were magnified at b, d and f, respectively

添加  $Fe_2 O_3$  的  $P_2 O_5$  溶液吸光度出现首度重合时  $Fe_2 O_3$ 最大允许量为 0.10mg/mL(图 1d)。对于8.00 µg/mL 的  $P_2 O_5$ ,  $Fe_2 O_3 - P_2 O_5$ 溶液吸光度与未添加  $Fe_2 O_3$  的  $P_2 O_5$  溶液吸光度出现首度重合时  $Fe_2 O_3$  的 最大允许量为 0.30mg/mL(图 1f)。检测波长对  $P_2 O_5$ 分析结果的校正作用与溶液中  $Fe_2 O_3$  的含量密 切相关, 当溶液中  $Fe_2 O_3$  含量较低时, 波长校正的作 用也越明显。

# 2.2 检测波长对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸光度的影响

从图2可以看出,随着检测波长的增加,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸光度呈递减趋势,并逐渐趋近于吸光度的零点。

而且随着 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度越来越低,通过调节检测波长, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸光度越容易在较低检测波长下接近于吸光 度的零点。检测波长越大, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸光度下降越 显著。

# 2.3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在450nm下的标准曲线

 $P_2O_5 \pm 450$ nm下的标准曲线相关系数  $R^2 = 0.9999$ ,线性方程: y = 0.0005x - 0.0008。以图 1a 为例,添加了不同浓度 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.02~0.70mg/mL)的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶液在 450 nm 处的吸光度分别为: 0.003、0.003、0.004、0.004、0.004、0.004、0.004、0.012、 0.012、0.012、0.022、0.033、0.049、0.067,其吸光度



a中波长在440~480nm之间的谱图展示放大于b。

#### 图 2 不同波长下 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吸光度对比

Fig. 2 Comparison of the absorbance of  $Fe_2O_3$  at different wavelength of 400 – 480nm. Spectra with wavelength between 440nm and 480nm in a was magnified in b

正好落在曲线的最佳分析位置,即曲线的1/3~2/3 处,得到的数据合理准确。

#### 2.4 方法验证

以产铀岩石国家标准物质 GBW04117 ~ GBW04122 中  $P_2O_5$ 与  $Fe_2O_3(T)$ 的标准值为对照<sup>[32]</sup> (表1)。其中  $P_2O_5$ 质量浓度是将  $P_2O_5$ 含量换算成称取 0.10g 样品定容于 50mL 容量瓶中的质量浓度,  $Fe_2O_3(T)$ 质量浓度是将  $Fe_2O_3(T)$ 含量换算成称取 0.10g 样品定容于 50mL 容量瓶中的  $Fe_2O_3(T)$ 质量浓度。以 GBW04117 为例,  $Fe_2O_3(T)$ 质量浓度为 0.069mg/mL, 远远小于图 1e 中的 0.30mg/mL,  $P_2O_5$ 质量浓度为 2.44µg/mL 远小于图 1f 中的8.00µg/mL,符合图 1 中 e 和 f 的结论。通过逐一对比产铀岩石国家标准物质 GBW04117 ~ GBW04122 中  $P_2O_5$ 与  $Fe_2O_3(T)$ 的质量浓度,其值均在图 1 实验结论范围之内。以 450nm 为检测波长,样品中  $Fe_2O_3$ 和  $P_2O_5$ 含量均在校正范围内,可以获得准确结果。

表1 P2O5与Fe2O3(T)含量对比

Table 1 Comparison of the concentrations of  $P_2 \ O_5$  and  $Fe_2 O_3 \left( \ T \right)$ 

标准物质 编号	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量 标准值 (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 质量浓度 (µg/mL)	TFe 含量 标准值 (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) 含量标准 值(%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) 质量浓度 (mg/mL)
GBW04117	0.122	2.44	2.43	3.47	0.069
GBW04118	0.012	0.24	0.69	0.99	0.020
GBW04119	0.141	2.82	0.91	1.30	0.026
GBW04120	0.067	1.34	1.39	1.99	0.040
GBW04121	0.027	0.54	3.73	5.33	0.110
GBW04122	0.031	0.62	1.29	1.84	0.037

#### 2.5 方法精密度和准确度

为了进一步验证检测波长校正后方法的准确 度,对检测波长校正前后的碱熔-磷钒钼黄光度法 与 ICP - OES 法<sup>[16,29-30]</sup>分别测定国家标准物质 GBW04117 ~ GBW04122 (产铀岩石)以及 GBW07105(玄武岩)、GBW07108(泥质灰岩)的结 果进行对比。所有样品均独立处理并平行测定 3次,对比结果列于表2。从表2中看出,磷钒钼黄 光度法在 420nm 处的测定值均高于标准值。而在 450nm 下所得测定值更加贴近于标准值, 与标准值 的误差也均在误差范围内,RSD 在 1.1%~15.7% 之间。但是从数据中也发现,国家标准物质 GBW04118 的 RSD 较大为 15.7%。这是由于 GBW04118的标准值较低仅为0.012%,测试过程中 仪器等微小偏差都会造成测定结果大的差值,因此 RSD 较大。综上所述,通过改变检测波长到 450nm, 可以消除溶液中 Fe,O,对 P,O,分析结果产生的正干 扰,数据可靠,可用于日常分析实验工作。同时,通 过 GBW07105(玄武岩)、GBW07108(泥质灰岩)的 结果验证,此检测波长下得到的分析结果满足硅酸 盐样品、产铀矿石等相似基体样品的 P, O, 检测 要求。

#### 3 结论

以碱法熔矿 - 磷钒钼黄光度法分析产铀矿石硅 酸盐分析中的  $P_2O_5$ ,铁有强烈正干扰。本研究从校 正铁干扰出发,通过检测波长校正,将检测波长从国 家标准方法 420nm 变换到 450nm,校正了产铀矿石 中铁对  $P_2O_5$ 分析结果产生的正干扰,方法精密度 (RSD)在1.1%~15.7%之间,比在420nm测得的

#### 表 2 不同分析方法下 P2O5测定结果比对

Table 2 Comparison of analytical results of P2O5 in samples with the colorimetric methods and ICP - OES

标准物质编号	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 标准值 (%)	ICP – OES 法 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 测定值(%)	检测波长 420nm 下 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 测定值(%)	检测波长 450nm 下 P2O5测定值			
				三次分次测定值(	%) 测定平均值(%)	RSD(%)	
GBW04117 (产铀岩石)	0.122	0.120	0.230	0.123 0.131 0.	. 115 0. 123	6.5	
GBW04118 (产铀岩石)	0.012	0.012	0.032	0.010 0.010 0.	.013 0.011	15.7	
GBW04119 (产铀岩石)	0.141	0.143	0.157	0.137 0.147 0.	. 133 0. 139	5.2	
GBW04120 (产铀岩石)	0.067	0.065	0.079	0.069 0.064 0.	. 071 0. 068	5.3	
GBW04121 (产铀岩石)	0.027	0.026	0.044	0.029 0.030 0.	.029 0.029	2.0	
GBW04122 (产铀岩石)	0.031	0.031	0.039	0.034 0.036 0	. 035 0. 035	2.9	
GBW07105 (玄武岩)	0.946	0.946	0.951	0.940 0.957 0.	.960 0.952	1.1	
GBW07108 (泥质灰岩)	0.052	0.051	0.053	0.053 0.049 0.	.051 0.051	3.9	

测定值更加接近于标准值。同时,以产铀岩石国家 标准物质 GBW04117 ~ GBW04122 为验证样品,样 品中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量均在校正范围内。为应用 磷钒钼黄光度法准确测定产铀矿石硅酸盐分析中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量提出了方法补充,并重新确定了最佳检测 波长为 450nm。方法简单、易操作。与此同时,此检 测波长下得到的分析结果满足硅酸盐样品、产铀矿 石等相似基体样品的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>检测要求。

# 4 参考文献

 [1] 向伟东,方锡珩,李田港,等.鄂尔多斯盆地东胜铀矿 床成矿特征与成矿模式[J].铀矿地质,2006,22(5): 257-266.

> Xiang W D, Fang X H, Li T G, et al. Metallogenic characteristics and model of Dongsheng uranium deposit in Ordos Basin, North China [J]. Uranium Geology, 2006,22(5):257-266.

[2] 李静.地质矿物样品中硅酸盐分析[J].化工设计通讯,2021,47(1):78-79.
Li J. Analysis of silicate in geological mineral samples
[J]. Chemical Engineering Design Communications,

2021,47(1):78 - 79.

[3] 张秀丽. 矿石组分中五氧化二磷分析方法的选择与评价[J]. 新疆有色金属,2015(5):49-51.

Zhang X L. Selection and evaluation of analytical methods for phosphorus pentoxide in ore [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2015(5):49-51.

[4] 张雪峰.磷矿石中磷的测定方法评述[J].新疆有色 — 788 — 金属,2015(6):63-67.

Zhang X F. Review of the determination of phosphorus in phosphate ores [ J ]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2015 (6):63-67.

 [5] 张淑娟,桂素萍,胡波,等.连续流动分析仪法快速测 定磷矿中的五氧化二磷[J].磷肥与复肥,2013,28
 (6):65-66.

Zhang S J, Gui S P, Hu B, et al. Rapid determination of phosphorus pentoxide in phosphate rock by continuous – flowing analyzer method [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2013, 28(6):65-66.

- [6] 夏晶.磷酸浸渍黏土砖中五氧化二磷含量测定方法的改进[J].中国无机分析化学,2015,5(2):50-52.
  Xia J. Improvement of determination method of phosphorus pentoxide in phosphoric acid impregnated clay brick [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2015,5(2):50-52.
- [7] 苏武,李永生.一种用于湿法磷酸工艺中直接测定超 高量 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的自动分析法[J].应用化学,2020,49(1): 50-52.

Su W, Li Y S. An automatic analysis method for directly measuring ultra – high  $P_2 O_5$  in wet process phosphoric acid process [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49 (1):50 – 52.

[8] 凌进中. 硅酸盐岩石分析 50 年[J]. 岩矿测试,2002, 21(2):129-142.
Ling J Z. Silicate rock analysis over the last fifty years [J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21 (2): 129-142. [9] 周存款,袁永海.X射线荧光光谱法测定硅酸盐和高铁高钛铝土矿中主次组分[J].理化检验(化学分册),2018,54(3):303-307.

Zhou C K, Yuan Y H. Determination of major and minor components in silicate and bauxite with high content of iron and titanium by X – ray fluorescence spectrometer [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(3): 303 – 307.

- [10] Xue D S, Su B X, Zhang D P, et al. Quantitative verifi cation of 1 : 100 diluted fused glass beads for X ray fluorescence analysis of geological specimens [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35 (12):2826 2833.
- [11] Amosova A A, Panteeva S V, Chubarov V M, et al. Determination of major elements by wavelength – dispersive X – ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110mg) [J]. Spectrochimica Acta: Part B, 2016,122:62-68.
- [12] 袁建,刘香英,夏晨光,等. 熔融制样 X 射线荧光光 谱法测定产铀岩石中钨、钼、铌、钽、铁、磷、钒的标准 方法 [J]. 核化学与放射化学,2017,39(5): 362-367.

Yuan J, Liu X Y, Xia C G, et al. Standard method for determination of W, Mo, Nb, Ta, Fe, P, V in uranium – productive rock by X – ray fluorescence spectrometry [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2017, 39 (5):362 – 367.

[13] 马生凤,温宏利,巩爱华,等. 偏硼酸锂碱熔-电感耦 合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中硅酸盐相的 主成分[J]. 岩矿测试,2009,28(6):535-540.

> Ma S F, Wen H L, Gong A H, et al. Determination of major components in silicate phase of sulphide ores by ICP – AES with lithium metaborate fusion sample pretreatment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28 (6):535-540.

[14] 王小强,梁倩,余文丽,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP - AES)法测定铁矿石中磷[J]. 中国无机分析化学,2020,10(2):7-10.

Wang X Q, Liang Q, Yu W L, et al. Determination of pin iron ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinses Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2):7-10.

[15] Thiex N J. Determination of phosphorus and potassium in commercial inorganic fertilizers by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry: Single – laboratory validation, first action 2015. 18[J]. Journal of AOAC International, 2016, 99(4): 914 – 922.

- [16] 伍耀林. ICP OES 法测试产铀硅酸盐岩石中 9 元素
  [J]. 福建分析测试,2015,24(5):60 62.
  Wu Y L. ICP OES test of 9 elements in uranium silicate rock [J]. Fujian Analysis and Testing, 2015, 24(5): 60 62.
- [17] 龚明明,曹淑琴,孙雪云,等.关于我国铀矿冶系统分析实验室检测能力提升的探讨[J].铀矿冶,2017,36 (4):300-305.
  Gong M M, Cao S Q, Sun X Y, et al. Discussion on testing ability promotion of the analysis laboratory in uranium mining and metallurgy system in China [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2017, 36 (4): 300-305.
- [18] 孙杨,单婷婷.碱熔除铁磷酸钼黄光度法测定铁矿石中的五氧化二磷[J]. 吉林地质, 2015, 23 (4):
   122-123.
   Sun Y,Shan T T. Alkali fusion to remove iron phosphate

molybdenum yellow spectrophotometry for determination of phosphorus pentoxide in iron ore[J]. Jinlin Geology, 2015,23(4):122 – 123.

- [19] 胡璇,匡玉云,石磊.对YS/T 273.9—2006 冰晶石中 五氧化二磷测定方法的改进[J].理化检验(化学分 册),2019,55(9):1070-1072.
  Hu X,Kuang Y Y,Shi L. Improvement of the method for the determination of phosphorus pentoxide in cryolite in YS/T 273.9—2006[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55 (9): 1070-1072.
- [20] 严四甫,皮业华.磷钒钼黄法测定高磷铁矿中磷分析
   结果偏低的原因探讨[J].资源环境与工程,2007,21
   (5):615-616.

Yan S F, Pi Y H. Discussion on the cause of lower analysis result of high – content iron deposit using phosphorus vanadium molybdenum yellow spectrophoto – metry method [ J ]. Resources Environment and Engineering,2007,21(5):615-616.

[21] 夏炳训,宋晓丽,丁琳,等. 微波消解 - 磷钒钼黄光度
 法测定海洋沉积物中总磷[J]. 岩矿测试,2011,30
 (5):555 - 559.

Xia B X, Song X L, Ding L, et al. Determination of total phosphorus in marine sediments by microwave digestion – phosphrous vanadium molybdenum yellow spectro – photometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30 (5):555 – 559.

[22] 王晓英,王小林,张源,等. 磷含量测定研究进展[J].
 染料与染色,2017,54(2):51-56.
 Wang X Y,Wang X L,Zhang Y, et al. Research progress

of determination for phosphorus [ J ]. Dyestuffs and Coloration, 2017, 54(2):51-56.

 [23] 许维, 雷坚. 碱熔 - 钼蓝分光光度法测定赤铁矿中二 氧化硅和磷[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(4): 51-53.

> Xu W, Lei J. Spectrophotometric determination of silica and phosphorus in hematite by alkali melting – molybdenum blue method [J]. Technology and Development of Chemical Industry,2020,49(4):51-53.

[24] 刘保献,史鑫源,栾晓佳,等.抗坏血酸还原-钼蓝分 光光度法测定环境空气中五氧化二磷[J].分析试验 室,2015,34(4):450-453.

Liu B X, Shi X Y, Luan X J, et al. Determination of phosphorus pentoxide in ambient air by molybdenum blue ascorbiaccid to deoxidize spectrophotometric method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34 (4):450-453.

[25] 孛丽娟.磷钼蓝光度法测定五氧化二磷[J].新疆有 色金属,2015(6):78-79.

Bo L J. Determination of phosphorus pentoxide by phosphomolybdenum spectrophotometry [ J ]. Xinjiang Nonferrous Metals,2015(6):78-79.

- [26] 《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.
- [27] 陆杰芬. 碱熔 磷钒钼黄法测定铁、锰矿中的磷[J]. 矿产与地质,2001,15(4):301 - 302.

Lu J F. Determination of phosphorus in iron and manganese ore by alkali fusion – phosphovano – clonolybeate spectrophotometry [J]. Mineral Resources and Geology,2001,15(4):301-302.

[28] 李蓉,曹向卉,杨伟,等.分光光度法测定不同食品中

磷含量及结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018,9(7):1706-1710.

Li R, Cao X H, Yang W, et al. Determination of phosphorus in different kinds of food by spectro – photometry and analysis of experiment results [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9 (7): 1706 – 1710.

- [29] 刘思琪,王玉学,刘环. ICP OES 法分析复杂岩石样 品中的硅酸盐九项以及磷元素的干扰校正[J]. 山东 化工,2020,49(15):104 - 107.
  Liu S Q, Wang Y X, Liu H. Determination of nine silicate terms in complex rock samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and interference correction of phosphorus [J]. Shandong Chemical Industry,2020,49(15):104 - 107.
- [30] 王铁,亢德华,于媛君,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中氧化锰、磷、铜、五氧化二钒、二氧化钛、氧化钙和氧化镁[J]. 冶金分析,2012,32(12):42-46.
  Wang T, Kang D H, Yu Y J, et al. Determination of manganese oxide, phosphorus, copper, vanadium pentoxide, titanium dioxide, calcium oxide and magnesium oxide in vanadium titano magnetite ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2012,32(12):42-46.
- [31] Cavell A J. A rapid method for the determination of nintro - gen, phosphorus and potassium in plant materials [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1954(5):195-200.
- [32] 王斌,李强.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 铀矿石中全铁[J]. 冶金分析,2016,36(4):66-70.
  Wang B,Li Q. Determination of total iron in uranium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectro metry[J]. Metallurgical Analysis,2016,36(4):66-70.

# Corrected Method for Interference of Iron on $P_2 O_5$ during Complete Silicate Analysis in Uranium – producing Ore

# WANG Di

(School of Chemistry and Environmental Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

# HIGHLIGHTS

- (1) The detection wavelength of 450nm corrected the positive interference of Fe on  $P_2O_5$ .
- (2) The contents of  $Fe_2O_3$  and  $P_2O_5$  in the sample was within the calibration range at the correction wavelength of 450 nm.
- (3) The corrected method is simple and easy to operate. It provides a supplementary method for accurate spectrophotometric determination of  $P_2O_5$  during complete silicate analysis in uranium producing ore.



# ABSTRACT

**BACKGROUND**: For the determination of  $P_2O_5$  in complete silicate analysis of uranium – producing ore by alkali fusion – phosphovanoclonolybeate spectrophotometry with wavelength of 420nm, iron (Fe) was detected simultaneously, because Fe as the co – existing element complexed with ammonium vanadium molybdate and showed the same yellow with phosphovanoclonolybeate. Iron produced positive interference on the results of  $P_2O_5$ . **OBJECTIVES**: To correct the interference of Fe on the determination of  $P_2O_5$ .

**METHODS**: Taking Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> as the assessment amount of Fe in complete silicate analysis, when detection wavelength was changed from 400nm to 480nm, the effects of different amounts of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.00 to 0.70mg/mL) on the absorption value of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with content of 0.20g/mL, 2.00g/mL and 8.00g/mL were investigated, respectively. **RESULTS**: (1) It was found that when the detection wavelength of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was changed from 420nm to 450nm, the positive interference produced by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the analysis results of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was corrected. Moreover, the contents of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the sample was within the calibration range at the correction wavelength of 450nm when taking national standard materials GBW04117 – GBW04122 of uranium – producing ore as verification samples. (2) When P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in national standard material of uranium – producing rocks, basalts and argillaceous limestone was analyzed at 450nm, the results were within the error range. The method precision (RSD) was between 1.1% and 15.7%, which met requirements of analyzing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in other samples with a similar matrix such as silicate and uranium ores. **CONCLUSIONS**: The corrected method is simple and easy to operate. It provides a supplementary method for accurate spectrophotometric determination of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during complete silicate analysis in uranium – producing ore.

**KEY WORDS**: uranium – producing ore; silicate; phosphorus pentoxide; phosphovanoclonolybeate spectrophotometry; iron; interference correction