

碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 钒铁炉渣中钒铁锰磷

刘琼鲜, 杨睿瑶, 杨满洲, 张高庆, 王录锋

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 采用碳酸钠-硼酸高温熔融样品, 经盐酸浸取熔块, 选择钒 310.230 nm、铁 259.940 nm、锰 257.610 nm 和磷 213.618 nm 为分析谱线, 选用基体匹配法来消除基体效应的影响, 建立了碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁炉渣中钒铁锰磷的方法。结果表明, 各元素校准曲线的线性相关系数均不小于 0.999; 方法中各元素检出限分别为: 钒 0.0076 $\mu\text{g/mL}$ 、铁 0.0093 $\mu\text{g/mL}$ 、锰 0.0065 $\mu\text{g/mL}$ 、磷 0.0051 $\mu\text{g/mL}$ 。按照实验方法测定两个钒铁炉渣标准样品, 测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n=8$) 不大于 3.9%, 测定值与认定值基本一致。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 钒铁炉渣; 钒; 铁; 锰; 磷; 碱熔

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.037

中图分类号: TD952;O657.31 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0207-04

钒铁炉渣是铝热还原法冶炼钒铁过程中产生的废弃物, 其中含 V_2O_5 1.0%~1.5%^[1]。目前由于对钒的需求量增大, 对低品位的含钒渣类的利用也得到重视, 在实际生产过程对钒铁炉渣中的氧化钒进行还原从而实现二次资源利用。钒铁炉渣中钒等元素含量的高低是决定钒铁炉渣二次利用的一个重要因素。

目前, 关于钒铁炉渣中钒、铁、锰、磷含量的分析尚无国家或行业标准。目前, 微量钒测定方法主要有原子吸收光谱法^[2]和 X 射线荧光光谱法^[3]; 微量铁的测定方法主要有滴定法^[4]、分光光度法^[5]、X 射线荧光光谱法^[6]; 微量锰的测定方法主要有原子吸收光谱法^[7]、分光光度法^[8], 微量磷的测定方法主要有分光光度法^[9]、原子吸收光谱法^[10]。但这些方法都存在缺陷, 如滴定法和分光光度法属于传统的湿法化学分析方法, 分析慢, 对人员的技术水平要求较高^[11]; 原子吸收光谱法不能同时多元素的测定^[12]; 操作较繁琐, 耗时长, 对分析人员的技术水平要求较高; X 射线荧

光光谱法 (XRF) 灵敏度低, 一般分析质量分数大于 0.01% 的元素^[13], 因此这些方法无法满足现代高效、快速、准确的工作实际需要。

电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 因具有操作简单、检测耗时少、检出限低、灵敏度高、适合复杂体系分析和多元素同时测定等特点^[14], 广泛应用于矿石等方面的分析中^[15]。本文通过混合熔剂熔融酸化法对样品进行分解, 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁炉渣中钒、铁、锰和磷的方法, 其结果可靠, 满足检测要求。

1 实验

1.1 仪器及工作条件

iCAP 6300 型电感耦合等离子体全谱直读光谱仪 (美国赛默飞世尔科技有限公司): 配有高盐雾化器、高盐雾化室及氩气加湿器。

仪器工作条件: RF 发生器功率为 1150 W; 辅助气 Ar 气流量为 1.0 L/min; 雾化气流量为 0.75

收稿日期: 2021-02-13

基金项目: 四川省科技厅基金 (19PTDJ); 攀枝花市平台建设项目 (20180816); 大学生创新创业训练计划项目 (S202011360062)

作者简介: 刘琼鲜 (2000-), 女, 本科生, 研究方向为材料科学与工程。

通信作者: 张高庆 (1991-), 男, 讲师, 主要从事钒钛产品检测技术开发。

L/min; 雾化器压力为 0.22 MPa; 泵速为 50 r/min; 进样管冲洗时长为 30 s; 观测高度为 12 mm。

1.2 试剂

高纯氧化铝 (纯度 99.99%)、高纯氧化镁 (纯度 99.99%)、高纯氧化钙 (纯度 99.99%); YSBC 19823-2017 和 YSBC 19824-2017 钒铁炉渣国家标准物质 (攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司); 钒、铁、锰、磷单元素标准储备溶液 (钢铁研究总院): 1000 $\mu\text{g/mL}$; 铁、锰标准工作溶液: 50 $\mu\text{g/mL}$, 钒标准工作溶液: 125 $\mu\text{g/mL}$, 磷标准工作溶液: 1 $\mu\text{g/mL}$, 由各单元素标准储备溶液逐级稀释而成; 混合熔剂: 无水碳酸钠与硼酸按质量比 2:1 混合、粉碎并摇匀。

盐酸、无水碳酸钠、硼酸为优级纯; 实验用水均满足 GB/T 6682 中规定的一级水要求。

1.3 实验方法

准确称取 0.2000 g (精确至 0.0001 g) 试样于混合熔剂袋 (预先由半张定量滤纸折成的锥形袋) 中, 将试样与 3 g 混合熔剂混匀, 叠成锥体并包紧, 置于石墨垫底坩埚中。将坩埚移入高温 (约 750 $^{\circ}\text{C}$) 马弗炉内并打开炉门至滤纸灰化完, 再关闭炉门并将炉温升至 (950 $\pm$ 10) $^{\circ}\text{C}$ 熔融 20~25 min, 取出坩埚, 稍冷。用镊子小心地将熔块取出并清除干净熔块表面的石墨粉后, 将熔块放在预先盛有 30 mL 盐酸 (1+1) 的烧杯中加热浸取至熔块分解完全, 再转入到 200 mL 容量瓶中并加水定容至刻度线。随同试样做空白实验。

1.4 标准溶液系列的配制

称取 6 份 0.1200 g 高纯氧化铝、0.0400 g 高纯氧化镁、高纯 0.0200 g 氧化钙和 3 g 混合熔剂按实验方法完全消解后分别转移至 6 个 200 mL 容量瓶中, 作为基体匹配试剂。再分别移取适量钒、铁、锰、磷的标准溶液, 置于上述 6 个 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 定容, 混匀, 最终配制成表 1 所示的标准溶液系列。

2 结果与讨论

2.1 谱线选择

ICP-AES 中, 待测元素受到激发时会产生很多谱线, 为确保测定结果的准确, 谱线选择的原则是灵敏度高、稳定性好、基体干扰小、共存元素间干扰少的谱线作为分析线^[12]。在选择分析谱线时, 根据 iCAP6300 自带的 iTEVA 软件谱线库中推荐的谱线及自带的元素谱线干扰表, 每个元

表 1 标准溶液系列中各元素质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Mass concentration of each element in standard solution series

元素	S0	S1	S2	S3	S4	S5
钒	0	5.0	10	15	20	25
铁	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10
锰	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10
磷	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20

素初选 2~3 条分析线。在选定仪器条件下, 对混合标准溶液和实际样品溶液进行光谱扫描。排除掉元素间相互干扰的谱线, 保留信噪比高、灵敏度高、干扰小的分析谱线。综合相关文献^[16-18]考虑, 各待测元素的分析谱线分别为钒 310.230 nm、铁 259.940 nm、锰 257.610 nm 和磷 213.618 nm。

2.2 样品分解方法

样品分解是本实验至关重要的过程, 若样品分解不完全会导致测定结果偏低。本文研究了两种样品分解方法: a.盐酸-硝酸-氢氟酸; b.混合熔剂熔融酸化法。a 方法处理样品时发现分解不完全, 这主要是因为钒铁炉渣中主要矿物相为 MgAl_2O_4 、 CaAl_4O_7 ^[1], 其中酸不溶物 (Al_2O_3) 含量较高, 因此样品分解不完全。b 方法样品溶解完全, 样品溶液清亮, 故选择采用混合熔剂熔融酸化法来分解样品。

2.3 校准曲线相关系数、检出限及测定下限

在设定的仪器工作条件下对标准系列溶液进行测定, 以待测元素的质量浓度为横坐标, 发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线, 各待测元素校准曲线相关系数见表 2。在选定实验条件下对基体空白溶液连续测定 10 次, 以 3 倍标准偏差计算方法的检出限, 以 10 倍标准偏差计算测定下限, 结果见表 2。

2.4 方法的精密度和正确度

取 2 个钒铁炉渣国家标准物质, 按实验方法分别进行 8 次独立测定, 结果见表 3。从表 3 可知: 各待测元素测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n=8$) 不大于 3.9%, 测定值与认定值基本一致, 相对误差 (RE) 不大于 7.7%。表明本方法的精密度良好、准确度高, 可满足各待测元素的检测需要。

3 结 论

本文采用混合熔剂 (碳酸钠+硼酸) 熔融酸化法高温熔融钒铁炉渣样品, 经盐酸浸取熔块, 定容后制备成待测溶液。通过选择合适的分析谱

表2 校准曲线相关系数、检出限和测定下限

Table 2 Calibration curve correlation coefficients, detection limits and limit of determination

元素	波长/nm	相关系数 R^2	检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	测定下限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	测定范围/%
钒	310.230	0.9995	0.0076	0.025	0.002~2.50
铁	259.940	0.9997	0.0093	0.031	0.003~1.00
锰	257.610	0.9998	0.0065	0.022	0.002~1.00
磷	213.618	0.9996	0.0051	0.017	0.002~0.20

表3 国家标准物质测定结果

Table 3 Determination results of CRMs

元素	YSBC 19823-2017				YSBC 19824-2017			
	测定值/%	认定值/%	相对标准偏差RSD (n=8) /%	相对误差RE /%	测定值/%	认定值/%	相对标准偏差RSD (n=8) /%	相对误差RE /%
钒	1.76	1.78±0.03	1.6	1.1	1.93	1.91±0.04	1.0	1.0
铁	0.691	0.695±0.017	2.7	0.6	0.445	0.442±0.016	1.8	1.7
锰	0.063	0.062±0.002	2.1	1.6	0.047	0.046±0.002	2.4	2.2
磷	0.014	0.013±0.001	3.2	7.7	0.006	0.006±0.001	3.9	0.0

线、基体匹配法等消除干扰，建立了碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁炉渣中钒铁锰磷的方法，可用于测定钒、铁、锰、磷含量范围分别为0.002%~2.50%、0.003%~1.00%、0.002%~1.00%和0.002%~0.20%的钒铁炉渣样品。本方法精密度良好、准确度高、操作简单，可满足钒铁炉渣中钒、铁、锰、磷等元素的检测需要。

参考文献：

[1] 丁满堂. 含钒钢渣提钒利用研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):69-72.
DING M T. Research on utilization of vanadium extraction from vanadium-bearing steel slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):69-72.
[2] 田春秋, 邵坤. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定钛白粉中钒[J]. 冶金分析, 2014, 34(12):48-51.
TIAN C Q, SHAO K. Determination of vanadium in titanium dioxide by graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12):48-51.
[3] 陈桂英, 米泽宇. X射线荧光光谱法测定钒铁冶炼炉渣中的主要成分[J]. 光谱实验室, 2010, 27(1):296-299.
CHEN G Y, MI Z Y. Determination of major components in ferrovanadium slag by XRF[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(1):296-299.
[4] 黄敏峰. 用EDTA络合滴定法测定锰矿石中全铁[J]. 中国锰业, 2016, 34(5):106-108.
HUANG M F. Determination of Mn ore in full iron by EDTA complexometric titration[J]. China's Manganese Industry, 2016, 34(5):106-108.
[5] 苏洋. 邻菲罗啉光度法测定钒铝合金中铁[J]. 冶金分析, 2019, 39(2):77-81.

SU Y. Determination of iron in vanadium-aluminum alloy by phenanthroline spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(2):77-81.
[6] 仵利萍, 曾英, 刘卫, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定高钛渣主次量元素[J]. 矿产综合利用, 2017(1):81-84.
WU L P, ZENG Y, LIU W, et al. Determination of major and minor elements in high titanium slag by X-ray fluorescence spectrometry with samples of smelting process[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(1):81-84.
[7] 窦怀智, 丁菊香, 王超颖, 等. 火焰原子吸收光谱法测定镍基体料炉渣中锰[J]. 冶金分析, 2015, 35(12):32-35.
DOU H Z, DING J X, WANG C Y, et al. Determination of manganese in slag of nickel matrix material by flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12):32-35.
[8] 陈立雷, 张培玉. 高碘酸钾分光光度法测定电解锰渣中的Mn(II)[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9):3613-3618.
CHEN L L, ZHANG P Y. Detection Mn(II) in electrolytic manganese residues by potassium periodate spectrophotometric method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(9):3613-3618.
[9] 王鹏辉, 金留安. 钼蓝分光光度法联合测定铁矿石中磷和二氧化硅[J]. 冶金分析, 2019, 39(3):58-64.
WANG P H, JIN L A. Combined determination of phosphorus and silicon dioxide in iron ore by molybdenum blue spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(3):58-64.
[10] 施宗友, 王勇, 刘林. 火焰原子吸收光谱法测定钢铁中磷的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(10):1214-1217.
SHI Z Y, WANG Y, LIU L. FAAS determination of phosphorus in steel[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(10):1214-1217.
[11] 霍红英. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法

测定钒铁中 7 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(2):65-70.

HUO H Y. Determination of 7 impurity elements in ferrovanadium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(2):65-70.

[12] 邓传东, 李洁, 孙琳, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定海绵钨中的 18 种杂质元素[J]. 分析科学学报, 2020, 36(1):149-153.

DENG C D, LI J, SUN L, et al. Simultaneous determination of 18 impurity elements in hafnium sponge by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(1):149-153.

[13] 郑向明, 叶玲玲, 江荆, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含碳化铬钨物料中铅铜铁锡铬砷[J]. 冶金分析, 2019, 39(5):49-56.

ZHENG X M, YE L L, JIANG J, et al. Determination of lead, copper, iron, cadmium, chromium and arsenic in zinc material containing chromium carbide by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(5):49-56.

[14] 成勇. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高钛型钒渣中铬、钴、镍、镓、钨、钼的含量[J]. 理化检验 (化学分册), 2018, 54(1):49-54.

CHENG Y. ICP-AES determination of chromium, cobalt, nickel, gallium, scandium and zirconium in the high titanium vanadium slag[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2018, 54(1):49-54.

[15] 冯勇, 吴丽琨, 黄立伟. 酸溶分解试样、酸介质电感耦合

等离子体发射光谱测定岩石矿物中的钨[J]. 矿产综合利用, 2012(6):60-62.

FENG Y, WU L K, HUANG L W. Determination of Tungsten in the Rock Minerals by Decomposition of Samples Using Acid Dissolution and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Acidic Medium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(6):60-62.

[16] 王贵超. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝钨钼合金中的钨钼铁钙铜锰镍铬含量[J]. 硬质合金, 2019, 36(6):453-459.

WANG G C. Determination of Sc, Zr, Fe, Ca, Cu, Mn, Ni and Cr in aluminum-scandium-zirconium alloy by ICP-OES[J]. Cemented Carbide, 2019, 36(6):453-459.

[17] 李晓云. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁中硅、锰、磷和铝的含量[J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53(12):1460-1463.

LI X Y. Determination of silicon, manganese, phosphorus and aluminum in ferrovanadium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2017, 53(12):1460-1463.

[18] 关宁昕, 张桂芬, 曹昆武, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝青铜中 7 种元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(3):64-68.

GUAN N X, ZHANG G F, CAO K W, et al. Determination of seven elements in aluminum bronze by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(3):64-68.

Determination of Vanadium, Iron, Manganese and Phosphorus Contents in Ferrovanadium Slag by Alkali Fusion-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Liu Qiongxiang, Yang Ruiyao, Yang Manzhou, Zhang Gaoqing, Wang Lufeng
(Vanadium and Titanium College, Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: The ferrovanadium slag sample was fused with sodium carbonate-boric acid at high temperature, then acidified with hydrochloric. Vanadium 310.230 nm, iron 259.940 nm, manganese 257.610 nm and phosphorus 213.618 nm were selected as the analytical lines. The matrix matching method was used to eliminate the influence of matrix effect, the determination method of vanadium, iron, manganese and phosphorus contents in ferrovanadium slag by alkali fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was established. The results showed that the linear correlation coefficients of calibration curves were all higher than 0.999, the limit of detection for vanadium, iron, manganese and phosphorus was 0.0076 $\mu\text{g/mL}$, 0.0093 $\mu\text{g/mL}$, 0.0065 $\mu\text{g/mL}$ and 0.0051 $\mu\text{g/mL}$, respectively. Two ferrovanadium slag certified reference materials were determined according to the experimental method, the relative standard deviations(RSD, $n=8$) were less than 3.9 %.

Keywords: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Ferrovanadium slag; Vanadium; Iron; Manganese; Phosphorus; Alkali fusion