文章编号: 0254-5357(2013)06-0883-04

电感耦合等离子体发射光谱法测定错钛砂矿中铪钛锆

赵庆令^{1,2}, 李清彩^{1,2}

(1.山东省鲁南地质工程勘察院,山东 兖州 272100;2.中国地质大学(武汉)环境学院,湖北 武汉 430074)

摘要: 锆钛砂矿是一种极难消解的矿物,除氢氟酸外,几乎不溶于所 有的酸,由于矿物中铪、钛、锆含量高,而铪、钛、锆又易水解形成难溶 的偏铪酸、偏钛酸、偏锆酸析出,样品前处理给定量分析带来很大困 难。传统的化学法繁琐费时,且只能进行锆(铪)合量的分析。本文 建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)测定锆钛砂矿样品 中铪、钛、锆的方法。通过筛选四种溶矿方法,确定在刚玉坩埚中用过





EDTA 的强络合性质可使铪、钛、锆形成稳定的可溶络合物,制备出有代表性的样品溶液;在 ICP – AES 分析中,采用 Re 作为内标和大的高频功率消除了基体效应的影响。方法的精密度(RSD, n = 11)低于 1.3%, Hf、 Ti、Zr 的检出限分别为 $0.97 \mu g/g$ 、 $0.86 \mu g/g$ 、 $0.33 \mu g/g$ 。实际样品的测定值与化学分析方法和 X 射线荧光光谱法的测定结果基本吻合。。本方法采用刚玉坩埚熔矿,提高了样品处理数量,降低了分析成本,适用于难熔锆钛砂矿样品的快速定量分析。

关键词: 锆钛砂矿; 铪; 钛; 锆; 碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法 中图分类号: 0614.41; 0657.31 文献标识码: B

锆钛砂矿主要分布在沿海地区,矿砂颗粒均匀, 且呈浑圆形,属于冲积砂矿和滨海砂矿,是原子能、 电子、化学、冶金、国防等行业的战略资源。大部分 锆钛砂矿伴生有锆英石、金红石、钛铁矿、独居石、磷 钇矿等十多种矿物,组成较为复杂,并且这些矿物大 部分已经单体解离,是一种较难消解的矿石,除氢氟 酸外,几乎不溶于所有的酸^[1-5]。由于矿物中铪、 钛、锆含量高,而铪、钛、锆又易水解形成难溶的偏铪 酸、偏钛酸、偏锆酸析出,给定量分析带来很大困 难^[5-6]。锆钛砂矿分析通常采用容量法^[5-7]、比色 法^[5-8]、X射线荧光光谱法等方法^[5,9-10]。容量法 和比色法具有测试步骤繁琐、测试周期长、测试成本 高的不足,并且只能进行锆(铪)合量的分析;X射 线荧光光谱法等方法虽能规避前述两种方法的不 足,可以同时测定锆钛砂矿中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO₂、HfO₂、CaO、MgO 等^[5],但仪器设备价格昂贵, 在小、中型实验室的普及性待发展。电感耦合等离 子体发射光谱法(ICP-AES)仪器设备价格适中,已 被广泛应用于不同领域各种类型样品的分析测试, 但应用于分析锆钛砂矿的报道很少,仅在《岩石矿 物分析》(第四版)中有简单介绍。

告钛砂矿分析测试的难点在于样品的前处理。 在已有的技术方法中,在样品前处理环节,要在价格 昂贵的铂坩埚中先用氢氟酸挥发除硅,再用焦硫酸 钾熔融消解样品^[5],无疑将致使分析测试工作具有 较高的风险系数,操作繁琐。本文试验了四种样品 前处理方法(高氯酸 - 氢氟酸 - 王水溶矿、过氧化 钠熔融 - 稀硝酸浸取溶矿、氢氟酸除硅 - 焦硫酸钾 熔融 - 稀盐酸浸取溶矿、过氧化钠熔融 - EDTA 和 稀硝酸浸取溶矿),借助过氧化钠在刚玉坩埚中于 700℃熔融消解样品,硝酸 - EDTA 浸取盐分,制备 出具有代表性的样品溶液,采用 Re 作为内标元素, 消除基体效应的影响,建立了 ICP - AES 法直接测 定难溶锆钛砂矿样品中 Hf、Ti、Zr 的分析方法。

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 Thermo 公司), CID(电荷注入检测器),高盐雾化 器, iTEVA 操作软件。仪器操作参数条件见表1。

收稿日期: 2013-03-28; 接受日期: 2013-04-16

作者简介:赵庆令,工程师,从事仪器分析及质量管理工作。E-mail: zqlzb@126.com。

高纯氩气(质量分数>99.99%)。

铂坩埚(铂纯度 > 99.999%),刚玉坩埚(洛阳 耐火材料研究院)。

表 1 仪器工作参数

| Table 1 Working parameters | of the | ICP-AES | instrument |
|----------------------------|--------|---------|------------|
|----------------------------|--------|---------|------------|

| 工作参数 | 设定条件 | 工作参数 | 设定条件 |
|--------|-----------|--------|----------|
| 垂直观测高度 | 15 mm | 发射功率 | 1250 W |
| 蠕动泵泵速 | 50 r/min | 载气压强 | 0.22 MPa |
| 冷却气流量 | 一般 | 冲洗时间 | 30 s |
| 辅助气流量 | 1.0 L/min | 短波积分时间 | 20 s |
| 重复测量次数 | 3 | 长波积分时间 | 10 s |

1.2 标准溶液和主要试剂

铪标准溶液:ρ(Hf) = 1000 μg/mL(中国计量 科学研究院国家标准物质研究中心研制)。

钛标准溶液: $\rho(Ti) = 1000 \mu g/mL(中国计量科$ 学研究院国家标准物质研究中心研制)。

错标准溶液: $\rho(Zr) = 1000 \mu g/mL(中国计量 科学研究院国家标准物质研究中心研制)。$

铼标准溶液: $\rho(\text{Re}) = 1000 \ \mu \text{g/mL}(中国计量科$ 学研究院国家标准物质研究中心研制)。

硝酸(优级纯),过氧化钠(分析纯)。

水为二次去离子水(电阻率≥18 MΩ・cm)。

EDTA 溶液(50 g/L):称取 50.0 g 乙二胺四乙酸二钠于烧杯中,加入 100 mL 水,加热溶解,将溶液转移到 1000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。

1.3 样品分解

依据常规岩石矿物样品的消解方法,并结合锆 钛砂矿样品的特点及铪、钛、锆等元素的特殊性质, 共试验了四种样品前处理方法:方法1为混合酸消 解方法;方法2、方法4为助熔剂高温熔融消解方 法;方法3为先酸溶后高温熔融方法。

方法1:高氯酸 - 氢氟酸 - 王水溶矿。称取 0.2500 g试样置于聚四氟乙烯坩埚中,加入1 mL 高 氯酸、7 mL 氢氟酸和10 mL 王水,盖上坩埚盖后,置 于控温电热板(带凹槽)上于120℃加热2h;取下坩 埚盖,升温至200℃左右,蒸至湿盐状,取下聚四氟 乙烯坩埚稍冷后(冷却至70~80℃),加入4 mL 王 水浸取盐类,移至50 mL 比色管中,用水稀释至刻 度,摇匀,样品溶液中均存有大量灰白色沉淀物。

方法 2: 过氧化钠熔融 - 稀硝酸浸取溶矿。 称取0.2500 g 试样置于已铺有约 1.00 g 过氧化钠 的刚玉坩埚中,用细聚四氟乙烯棒搅匀,再覆盖约 1.50 g过氧化钠,置于马弗炉中于 700℃ 恒热 15 min。取出刚玉坩埚并冷却至室温,将刚玉坩埚放入 200 mL 烧杯中,加 50 mL 水,待剧烈反应停止后,边 搅拌边滴加浓硝酸溶解沉淀,有的样品可以溶解至 清亮,有的样品溶液则依然浑浊(酸度大时,浑浊物 主要为 Hf、Ti、Zr 水解产物;酸度小时,浑浊物主要 为凝聚硅酸共沉淀物)。

方法 3^[5]:氢氟酸除硅-焦硫酸钾熔融-稀盐 酸浸取溶矿。称取 0.2500 g 试样置于铂坩埚中,加 入 1 mL 50% 的硫酸和 5 mL 氢氟酸,在可控温电热 板上加热至白烟冒尽,取下坩埚冷却后,向坩埚中加 入 2.0 g 焦硫酸钾,放入马弗炉中于 750 ℃熔融 10 min,冷却后将铂坩埚放入 200 mL 烧杯中,加 50 mL 水,待剧烈反应停止,边搅拌边滴加浓盐酸溶解沉 淀,直至样品溶液恰好清澈透明,用水洗净铂坩埚, 将样品溶液移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻 度,摇匀。

方法4:过氧化钠熔融 – EDTA 和稀硝酸浸取溶 矿。称取0.2500g试样置于已铺有约1.00g过氧 化钠的刚玉坩埚中,用细聚四氟乙烯棒搅匀,再覆盖 约1.50g过氧化钠,置于马弗炉中于700℃恒热15 min。取出刚玉坩埚并冷却至室温后,将刚玉坩埚放 入200 mL 烧杯中,加50 mL 水和5 mL 50 g/L EDTA,待剧烈反应停止,边搅拌边滴加浓硝酸溶解 沉淀,直至样品溶液恰好清澈透明,用水洗净刚玉坩 埚,将样液移至250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度, 摇匀。

1.4 ICP - AES 分析测定

将电感耦合等离子体发射光谱仪开机预热 30 min,按照表1中仪器工作参数,在各元素设定的波 长处,通过多道蠕动泵和三通将内标溶液和待测溶 液进行在线混合后引入高温等离子体,由 iTEVA 软 件自动进行背景校正和基体校正,并给出直读结果。

2 结果与讨论

2.1 溶矿方法的选择

采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸混合酸 (方法1)常压消解法处理错钛砂矿样品,最终得到 的样品溶液存有大量的灰白色沉淀,因此,方法1不 能将错钛砂矿样品有效地"打开",前处理失败。

采用过氧化钠熔融硝酸浸取盐分(方法2)处理 锆钛砂矿样品,有的样品溶液清亮(锆钛铪含量 低),有的样品溶液则依然浑浊,酸度大时,浑浊物 主要为Hf、Ti、Zr水解产物;酸度小时,浑浊物主要 为凝聚硅酸共沉淀物。因此,方法2可以将锆钛砂 矿样品有效地"打开",但不能抑制高含量Hf、Ti、Zr 的水解而沉淀,前处理失败。

采用氢氟酸除硅 - 焦硫酸钾熔融 - 稀盐酸浸取 盐分溶矿(方法3)虽然可以得到清澈的样品溶液, 但要使用昂贵的铂坩埚,不仅限制了样品处理数量, 而且铂坩埚的使用过程中存在一定的风险,本实验

— 884 —

也不予采用。

本实验采用过氧化钠于 700℃熔融消解锆钛砂 矿样品(方法4),硝酸 – EDTA 复合溶液浸取盐分, EDTA 可以与 Hf、Ti、Zr 形成稳定的可溶性配合物, 有效地抑制了上述组分的水解及难溶化合物的形 成,获得了良好的消解效果。

2.2 ICP - AES 分析条件的选择

2.2.1 高频功率

通常低的高频功率有利于获得最佳的检测下限,但受基体效应的影响较大;采用大的功率可以减轻基体效应的影响,但检出限受损。由于本方法所测元素均是常量组分,并且激发能较高,属于难激发元素,因此选择高频功率为1250 W。

2.2.2 分析谱线

由于 Hf、Ti、Zr 等组分均为常量组分,ICP - AES 法谱线选择主要考虑的因素应是线性范围和谱线重 叠干扰。由于 Ti、Zr 两种元素的多数分析谱线信号 灵敏度比较强,在高浓度样品测试过程中容易出现 "信号溢流"现象而致使无数据,另外长时间测试高 强度的信号也容易缩短 CID 检测器的使用寿命,因 此,Ti、Zr 两种元素一定要选用灵敏度较弱的分析谱 线。经试验确定的各元素的分析波长见表2。

表 2 元素的分析谱线、校准系列

| Tal | bl | e 2 | Spectral | line | and | calibration | curve | of | the | elemen | t |
|-----|----|-----|----------|------|-----|-------------|-------|----|-----|--------|---|
|-----|----|-----|----------|------|-----|-------------|-------|----|-----|--------|---|

| 元表 | 分析谱线 | 兆星松工 | | 扣关乏粉 | | | | |
|----|-----------------------|------|-----|------|-----|-----|-----|--------|
| 儿系 | λ/nm | 月京仪止 | 标准1 | 标准2 | 标准3 | 标准4 | 标准5 | 们大尔奴 |
| Hf | 339.980 | 右 | 0.1 | 1 | 5 | 10 | 20 | 0.9993 |
| Ti | 351.084 | 右 | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 | 0.9999 |
| Zr | 327.305 | 左 | 1 | 10 | 50 | 100 | 200 | 0.9998 |
| Re | 221.426 | 左、右 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | - |

2.2.3 基体效应的消除及内标元素的选择

待测试液中主要基体成分是 Al、Na,该基体对 所测各元素均有不同程度的非光谱干扰。消除基体 效应的影响主要有两种技术手段:基体匹配法和内 标法。由于目前尚没有国家锆钛砂矿标准物质可供 选择,在与待检试样相同的样品前处理条件下制备 校准工作曲线用标准溶液,那么只好选择内标法校 正基体效应的影响。

依据内标元素在待检试样中含量极少、内标谱 线与待检谱线激发行为相近、内标谱线不受其他元 素干扰的原则,选择 Re 221.426 nm 谱线作为内标 谱线。在校准和分析过程中,通过三通和多道蠕动 泵将 10 μg/mL 的 Re 内标溶液和待测溶液进行在 线混合后引入雾化系统,借此对仪器漂移和试样溶 液的基体效应影响进行实时校正,消除了基体效应 的干扰。

2.3 标准曲线

由于 Hf 和 Zr 具有极其相近的地球化学性质,在 自然界中以类质同象形式紧密共生,因此,在配制校 准溶液时应避免将二者混合于同一溶液中。本文将 Zr 单独配制成一组标准溶液,将 Hf、Ti 配制成一组混 合标准溶液,标准溶液浓度值详见表 2。在校准和分 析过程中,通过多道蠕动泵和三通将 10 μg/mL 的 Re 内标溶液和待测溶液进行在线混合后引入雾化系统。 各标准曲线的线性相关系数 >0.9990。

2.4 方法检出限

在仪器最佳条件下对试剂空白溶液连续测定 12次,以3倍标准偏差计算方法的检出限,Hf、Ti、Zr 的检出限分别为0.97 μg/g、0.86 μg/g、0.33 μg/g。

2.5 方法精密度和准确度

按照本方法制定的分析步骤,对锆钛砂矿样品 重复测定11次,由表3数据分析结果可见,方法对 大多数组分的精密度(RSD)低于1.3%。

为考察方法的准确度,采取化学分析方法及 X 射线荧光光谱法进行比对测试,Ti 采用过氧化氢 光度法^[5],Hf、Zr 采用 X 射线荧光光谱法^[9]。表 3 结果表明,本方法测定值与其他各方法的测定值基 本吻合。

表 3 精密度和准确度试验

Table 3 Precision and accuracy tests of the method

| | w(Hf)/% | | | и | v(Ti)/9 | ю | w(Zr)/% | | |
|------|---------|----------|-------|-------|----------|-------|---------|----------|-------|
| 样品 | 本法 | 其他 方法 | RSD/% | 本法 | 其他 方法 | RSD/% | 本法 | 其他 方法 | RSD/% |
| 样品1 | 0.0400 | 0.041 | 0.5 | 13.63 | 13.71 | 0.2 | 2.073 | 1.99 | 0.2 |
| 样品 2 | 0.0292 | 0.029 | 0.6 | 9.335 | 9.182 | 0.4 | 1.438 | 1.44 | 0.2 |
| 样品3 | 0.0724 | 0.073 | 0.9 | 18.24 | 18.01 | 0.2 | 3.674 | 3.66 | 0.7 |
| 样品4 | 0.0332 | 0.034 | 1.2 | 13.05 | 12.84 | 0.1 | 1.677 | 1.68 | 0.3 |
| 样品5 | 0.0546 | 0.055 | 1.1 | 16.98 | 17.03 | 0.2 | 2.686 | 2.70 | 0.3 |

3 结语

本文通过大量优化试验,建立了 ICP – AES 准确测定难溶锆钛砂矿样品中 Hf、Ti、Zr 的分析方法。 所研究总结的消解方法具有简便、高效、实用的特点,很好地解决了锆钛砂矿样品消解困难的问题: ①采用过氧化钠于 700℃熔融消解样品,硝酸 – EDTA 浸取盐分,利用 EDTA 的强络合能力,使 Hf、 Ti、Zr 与 EDTA 形成稳定的络合物,有效地抑制了 水解发生,解决了前处理中 Hf、Ti、Zr 的水解和难溶 问题,制备出稳定溶液,为进一步仪器测定打下可靠 的基础;②采用刚玉坩埚熔矿,可免去铂金坩埚的使 用风险,提高了样品处理数量,也降低了分析成本, 这在生产实践中相当重要;③ICP – AES 测定中选用 灵敏度弱的分析谱线扩大了高含量组分的线性范 围;采用 Re 作为内标元素消除了基体效应的影响。

本方法准确度高,精密度好,适于锆钛砂矿样品 中 Hf、Ti、Zr 三种元素的快速定量分析,也可为相关 地球化学样品中其他元素(如 Nb、Ta、Ce、La、Fe)的 分析提供借鉴。

4 参考文献

- [1] 迟洪纪,李秀章,郑作平.山东省滨海砂矿成矿规律及 远景区划[J].山东地质,2001,17(5):24-31.
- Boiko N I. Titanium-zirconium placers of the Stavropol Region [J]. Lithology and Mineral Resources, 2004, 39 (6): 523 - 529.
- Levchenko E N. Specific features of the mineral composition of titanium zirconium placers in Russia [J]. Lithology and Mineral Resources, 2006, 41(2): 117 – 136.

- [4] Patyk-Kara N G, Gorelikova N V, Bardeeva E G. History of the formation of the Tsentral' noe titanium-zirconium sand deposit in the European part of Russia [J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2004, 39(6): 509 – 522.
- [5] 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: 426-445.
- [6] 裘立奋.现代难熔金属和稀散金属分析[M].北京: 化学工业出版社,2007:8-88.
- [7] 陈德平,陈泽明,王新豫.国内外告矿及金属告材料
 元素分析标准方法的比较[J].检验检疫科学,2006,
 16(5):63-65.
- [8] GB/T 17416.1-2010, 告矿石化学分析方法; 第1 部分: 告给合量的测定[S].
- [9] GB/T 17416.2—2010, 锆矿石化学分析方法; 第2 部分: 锆量和铪量的测定[S].
- [10] 刘江斌,赵峰,余宇,党亮,张旺强,陈月源.X射线荧 光光谱法同时测定地质样品中铌钽锆铪铈镓钪铀等 稀有元素[J].岩矿测试,2010,29(1):74-76.

Determination of Hf, Ti and Zr in Zirconium-Titanium Placer by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

ZHAO Qing-ling^{1,2}, LI Qing-cai^{1,2}

(1. Lunan Geo-engineering Exploration Institute of Shandong Province, Yanzhou 272100, China;

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: Zirconium titanium placer is an ore which is extremely difficult to be digested. It is almost insoluble in all kind of acid except HF. Moreover, Hf, Ti and Zr in the ore tends to hydrolyze to form insoluble partial hafnium acid, metatitanic acid and zirconium hydroxide which increases the difficulty for their qualitative determination. The traditional chemical method can only yield total amounts of Zr and Hf and involve a complex time-consuming chemical procedure. After comparing four different methods to melt the sample, it was found that extracting salt with HNO₃-EDTA and melting the sample with Na₂O₂ at 700 °C was a simple, highly efficient and practical method for sample digestion. Based on this melting method, an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) method was set up for Hf, Ti and Zr detection in zirconium titanium placer. Re was used as an internal standard and high frequency power was applied to eliminate the matrix effect. The RSD (n = 11) was less than 1.3% and the detection limits for Hf, Ti and Zr were 0.97, 0.86 and 0.33 µg/g, respectively. The results were much more precise and accurate than the traditional chemical method and X-ray Fluorescence Spectrometry. The method of melting the sample in a corundum crucible increased the number of samples and reduced the cost, which is beneficial for the fast determination of insoluble Zr-Ti placer samples.

Key words: zirconium-titanium placer; Hf; Ti; Zr; alkaline fusion; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry