

一种高硅矿石中铝、硅同时测定的新方法

○ 徐洪柳¹ 黄利宁² 陈爱清³ 王茁⁴

(1、2、4湖南省有色地质勘查研究院测试中心 湖南长沙 410000)

(3中国科学院矿物学与成矿学重点实验室 中国科学院广州地球化学研究所 广东广州 510640)

摘要: 传统高硅矿石使用动物胶凝聚重量法来测硅, 滤液中少量硅须使用比色法来进行测定, 且大部分情况下还需使用容量法来测铝, 步骤繁冗, 效率较低。本法采用ICP—AES技术可同时测定滤液中的硅和铝, 对三氧化二铝(0.5%—25%)、滤液中二氧化硅(0.5%—15%), 相对标准偏差均小于5%, 有效减少了实验步骤, 使操作更为简便、快捷的同时测定结果更为准确。

关键词: 高硅矿; 等离子电感耦合发射光谱法; 铝; 滤液中的硅

中图分类号: O **文献标识码:** A

One New Method to Assay Simultaneously the Aluminum and Silicon in High Silicon Mineral

Xu Hongliu, Huang Lining, Wangzhuo

(Hunan Nonferrous Geological Prospecting Institute Test Center, Changsha city in Hunan province, 410000)

Chen Aiqing

(Key Laboratory for Mineralogy and Metallogeny of Chinese Academy of Sciences, Guangzhou institute of geochemistry of Chinese Academy of Sciences, Guangzhou city in Guangdong province, 510640)

Abstract: Traditional high silicon mineral take the gravimetric method of animal glue agglomeration to test silicon and colorimetric method is needed to test the little silicon in filtrate, also in most cases, volumetric method is needed to test aluminum, which course is burdensome with low efficiency. In this paper, ICP-AES technology is used to test silicon and aluminum simultaneously and it decreases relative standard deviation to a level under 5%, which reduces effectively the experiment steps and makes the operation simple and efficient and the result more accurate.

Key words: high silicon mineral; inductively coupled plasma emission spectroscopy; aluminum; silicon in filtrate

一、实验部分

1. 主要仪器与试剂

等离子体光谱仪: ICP-6300 型, 配有中阶梯光栅, 二维阵列 (CID) 检测器, 玻璃同心雾化器, 美国热电公司;

三氧化二铝标准溶液: 1.000 mg / mL ;

二氧化硅标准溶液: 准确称取0.1000g高纯二氧化硅于铂坩锅中, 加3-4g无水碳酸钠混匀, 并且再盖上一层无水碳酸钠, 于1000℃熔融3-5min, 呈红色流体状, 取出冷却, 以热水浸取熔融物 (如发现溶液混浊, 应重新称取二氧化硅熔融), 移入1000ml容量瓶中, 用水定容, 摇匀。此溶液含SiO₂为100 μg/ml。

实验所用试剂为优级纯; 实验用水为去离子水。

2. 仪器与工作条件

高频发射功率: 1150 W; 冷却气流量: 12 L / min ; 辅助气流量: 0.5 L / min ; 雾化器压力: 0.2 MPa ; 观察高度: 12 mm ; 冲洗泵速: 50 r / min ; 分析泵速: 50 r / min ; 样品提升量: 1.5 mL / min ; 样品冲洗时间: 30 s ; 积分时间: 短波7 s, 长波5 s。

3. 实验方法

称取试样0.5000g于镍坩锅中, 酒精润湿, 加4-5g氢氧化钾 (或氢氧化钠), 在马弗炉中从低温升起至700℃熔融呈红色液体, 取出稍冷, 放入250ml烧杯中, 热水浸取, 洗出坩锅, 搅拌下加入25ml盐酸, 在电热板上蒸发至湿盐状, 继续加入30ml盐酸, 加热至70-80℃, 加10ml动物胶溶液 (10g/L), 搅拌3-5min, 加热水50ml, 使盐类完全溶解, 以慢速定量滤纸过滤于250ml容量瓶中, 先用热盐酸溶

液[5% (V/V)]洗涤烧杯和沉淀3-4次, 擦净烧杯, 将沉淀完全转移到滤纸上, 继用热水洗涤至无氯离子 (用硝酸银溶液检查)。沉淀连同滤纸放入瓷坩锅中, 低温灰化, 950-1000℃灼烧20-30min, 取出, 放干燥器中冷却30min后称至恒重。滤液用水定容, 摇匀, 用于测余硅和铝。同步做空白试验。移取10.00 mL 试样溶液于100 mL 容量瓶中, 加盐酸4 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 供ICP - AES法测定。

4. 工作曲线的绘制

按不同类型硅矿石成分的特点绘制工作曲线, 工作曲线浓度范围视样品中待测元素的含量而定, 并进行基体匹配。按实验方法, 移取10.00 mL 空白溶液于100 mL 容量瓶中, 加不同体积的三氧化二铝标准溶液 (1.000 mg / ml) 及二氧化硅标准溶液, 保持酸度一致, 以水稀释至刻度, 摇匀。见表1

表1标准溶液及其对应浓度

标准溶液	加入量/ml	相应含量/%
三氧化二铝标准溶液 (1mg/mL)	0.00 0.50	0.00 2.50
	1.00 2.00	5.00 10.00
	3.00 4.00	15.00 20.00
	5.00	25.00
二氧化硅标准溶液 (100 μg/ml)	0.00 1.00	0.00 0.50
	2.00 5.00	1.00 2.50
	10.00 20.00	5.00 10.00
	30.00	15.00

二、结果与讨论

1. 试样分解方法的选择

对于普通矿样中三氧化二铝的快速测定, 最常用的是用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸熔样法在聚四氟乙烯坩埚中溶矿, 高氯酸只加1 mL, 先在110°C控温溶矿2 h, 升温到150°C再溶2 h, 由于温度低, 重晶石等矿物难以分解, 最后升温到200°C冒尽高氯酸烟, 再用稀盐酸溶液浸取, 但高硅矿石中硅含量高, 还含有一些难以氧化的杂质, 样品溶解不完全, 因此容易导致铝含量偏低。而使用碱熔法, 即采用氢氧化钠碱熔的方法处理样品, 可以有效的避免上述问题。

2. 分析元素谱线选择

对仪器所提供的各待测元素分析线进行谱线扫描, 根据信噪比及受干扰的情况分别选择多条分析线。首先选其灵敏线进行考察, 以单元素溶液(分别含Al、Si)作谱峰描述, 每个元素选择两条谱线, 以提高分析的准确度, 见表1。

元素 元素谱线波长 / nm	Al	Si
1	309.2	251.6
2	167.0	212.4

表2分析元素的光谱线

通过试验最终确定了信噪比大、不受干扰的各待测元素分析线, 即: Al309.2/nm, Si 251.6/nm。

3. 干扰及校正方法

(1) 基体干扰

本法用氢氧化钠溶样引入了大量的钠基体进而产生干扰, 因此需进行钠基体的匹配以消除基体干扰。经过实验发现, 钠可作为“缓冲剂”, 在一定程度上减少了铝元素对待测硅元素的干扰。由于样品碱熔时, 带入了较多盐分, 容易引起仪器进样管堵塞, 所以在稀释溶液进行测定的同时, 使用5%的稀盐酸代替清水冲洗。

(2) 溶液酸度的选择和稀释倍数

按实验方法, 试样溶液稀释10倍后测定, 试验考察了盐酸酸度对发射强度的影响, 结果表明, 从3%到5%变化时, 发射强度没有明显变化, 实验选择4%盐酸介质。

三、精密度与准确度试验

按此法对编号GBW03116标准样品(SiO₂=66.25%, Al₂O₃=18.63%)和一个高硅矿样分别做了6次标准试验, 实验结果见于表3

表3标准样品GBW03116和高硅矿石实验结果

样品 元素	GBW03116 (%)		高硅矿样 (%)	
	化学法	本方法	化学法	本方法
Al ₂ O ₃	18.72	18.60	17.55	17.58
	18.62	18.59	17.33	17.32
	18.71	18.56	17.59	17.62
	18.70	18.75	17.36	17.46
	18.66	18.64	17.40	17.48
	18.72	18.66	17.31	17.31

【作者简介】徐洪柳(1985.06~), 女, 汉族, 江苏省徐州市人, 湖南省有色地质勘查研究院, 助理工程师, 研究方向: 地质样品中有色金属含量的研究。

SiO ₂	重量法	65.86	65.35	48.73	48.72
		65.24	65.42	48.59	48.79
		65.18	65.58	48.88	48.52
		65.49	64.92	48.59	48.54
		64.98	65.52	48.89	48.61
		65.21	65.61	48.63	48.69
	滤液中的含量	0.92	0.97	2.12	2.05
0.95		0.95	2.00	2.02	
1.05		0.89	2.02	2.16	
0.91		1.03	2.15	2.23	
1.00		0.92	1.97	2.17	
		1.06	0.88	2.06	2.15

统计出方法的相对标准偏差为(%) : SiO₂ 0.02%, Al₂O₃ 0.16%和SiO₂ 0%, Al₂O₃ 0.11%, 均小于5%。本方法与化学法的准确度对照分析结果列于表4

表4准确度对照分析结果(%)

元素	样品	GBW03116		高硅矿样	
		本方法	化学法	本方法	化学法
Al ₂ O ₃		18.69	18.63	17.42	17.46
	重量法	65.33	65.40	48.72	48.64
SiO ₂	滤液中的含量	0.98	0.94	2.05	2.13

结论

使用基于碱熔法的ICP-AES法可在检测二氧化硅含量的同时兼测三氧化二铝, 减少了滴定铝和对硅进行比色的步骤, 实验流程得到有效简化。分析结果表明, 该方法既可以减少劳动强度, 又可以提高工作效率, 从分析质量和分析周期上均能满足工作需要, 较之各项传统分析方法存在显著优势。

参考文献

- [1] 应腾远, 刘文甫, 孙富涛, 李海明. ICP-AES法同时测定锰矿石中铁、铝、钛、钙、镁、磷、钡、铅的含量. 化学分析计量, 2012, 21(1): 27-29
- [2] 谭雪英, 张小毅. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锰矿中15种主次成分[J]. 冶金分析, 2009(10): 36-39.
- [3] 钟志光, 卞群洲, 郑建国, 陈佩玲, 刘崇华, 魏暹英. ICP-AES同时测定铝合金中Fe, Si, Cu, Mg, Mn, Ni, Zn, Ti, Cr, Sr等杂质元素. 光谱学与光谱分析, 2002(1): 83-85.