

原子吸收光谱法测定铁矿石中铁、铜和钾的方法研究

韩志钊, 康晋伟*

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2023年7月10日; 录用日期: 2023年7月31日; 发布日期: 2023年8月10日

摘要

建立了一种火焰原子吸收光谱法(FASS)测定铁矿石中的铁、铜和钾含量的方法, 对火焰原子吸收分光光度计的基线稳定性, 仪器精密度, 以及不同元素测定时燃气流量、狭缝宽度等条件进行了优化, 并且对其进行了不确定度分析。结果表明, 矿石中铁含量的相对标准偏差(RSD)为0.1%~0.7%, 加标回收率为97%~98.6%; 铜含量RSD为0.1%~1%, 加标回收率为99%~100%; 钾含量RSD为0.7%, 加标回收率为99%~100%。

关键词

原子吸收, 铁矿石, 不确定度

Study on Determination of Iron, Copper and Potassium of Iron Ore by Atomic Absorption Spectrometry

Zhizhao Han, Jinwei Kang*

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jul. 10th, 2023; accepted: Jul. 31st, 2023; published: Aug. 10th, 2023

Abstract

A flame atomic absorption spectrometry (FASS) method for the determination of iron, copper and potassium in iron ore was established. The baseline stability, instrument precision, gas flow and

*通讯作者。

slit width were optimized, and the uncertainty analysis was carried out. The results show that the relative standard deviation (RSD) of iron content is 0.1%~0.7%, and the recovery rate is 97%~98.6%. The RSD of copper content was 0.1%~1%, and the recovery rate was 99%~100%. The RSD of potassium content was 0.7%, and the recovery rate was 99%~100%.

Keywords

Atomic Absorption, Iron Ore, Uncertainty

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

火焰原子吸收光谱仪因其抗干扰能力强, 检出限低而被广泛运用于矿石的测定[1] [2]。铁矿石是钢铁生产企业的重要原材料, 广泛用于建筑、汽车、机械、航空航天等领域, 天然矿石中铁元素以单质和化合物形式存在[3] [4] [5]。铁矿石的种类很多, 用于炼铁的主要有磁铁矿、赤铁矿和菱铁矿等。铁矿石中铁含量检测通常是有汞法和无汞法两种方法[6] [7]。对于有汞法, 试样溶解后, 铁元素以 Fe^{3+} 存在, 在强酸性条件下, 用过量 SnCl_2 将其还原为 Fe^{2+} , HgCl_2 除去过量的 SnCl_2 , 生成的白色丝状沉淀不会被滴定剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化。然后在硫磷混酸介质中, 二苯胺磺酸钠为指示剂, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定至溶液呈现紫色, 即为终点。该方法成熟, 准确度高, 但是将有害元素 Hg 引入环境, 造成严重污染。而对于无汞法则是用 SnCl_2 将大部分 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 再用 TiCl_3 还原剩余的 Fe^{3+} 。当全部 Fe^{3+} 定量还原为 Fe^{2+} 之后, 稍过量的 TiCl_3 即可使溶液中作为指示剂的 Na_2WO_4 由无色还原为蓝色的 W^{5+} , 俗称钨蓝[8]。然后用少量的稀 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液将过量的钨蓝氧化, 使蓝色恰好消失, 从而指示预还原的终点, 该方法避免 Hg 对环境的污染[9] [10] [11] [12]。但是这两种方法都属于滴定法, 操作复杂, 需要用到试剂较多, 而且无法同时测定里边其他金属元素[13] [14]。本文用火焰原子吸收法测定了铁矿石中的铁、铜和钾三种常见元素, 并对测试条件进行优化和不确定度分析, 建立了一种快速、准确检测铁矿石中的铁、铜和钾含量的方法。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

盐酸、氢氟酸和硝酸(优级纯, 东南化工); 高氯酸(优级纯, 国药); 铁、铜、钾标准储备液(1000 ug/ml, 钢研纳克)。实验用水为超纯水。

2.2. 仪器

火焰原子吸收光谱仪(北京海光 GGX810); 电子天平(赛多利斯, BSA224S); 铁、铜和钾空心阴极灯(北京普析通用仪器有限责任公司); 电热板。

2.3. 样品前处理方法

精密称取约 1 g 试样于烧杯中(精确至 0.0001 g), 用 10 mL 润湿, 加入王水: 氢氟酸: 高氯酸比例为 7:7:1 的四酸混合液 20~25 mL, 电热板上加热消解并不时摇动, 直至蒸发至无高氯酸烟雾产生。冷却至

室温后, 加入 20 mL 6 mol 盐酸, 加热 10 min 待可溶性盐全部溶解后过滤, 将滤液转移至 250 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀, 待测。按上述相同操作步骤制备试剂空白溶液。

2.4. 标准溶液配制

铁系列标准溶液: 使用铁标准储备溶液分别配制浓度为 2.0 mg/L、4.0 mg/L、6.0 mg/L、8.0 mg/L、10.0 mg/L 的系列标准溶液。

铜系列标准溶液: 使用铜标准储备溶液分别配制浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L 的系列标准溶液。

钾系列标准溶液: 使用钾标准储备溶液分别配制浓度为 0.4 mg/L、0.8 mg/L、1.2 mg/L、1.6 mg/L、2.0 mg/L 的系列标准溶液。

介质均为体积分数为 4% 的盐酸。

2.5. 仪器准备

至少提前 2 h 打开仪器, 并预热元素灯 30 min, 点燃火焰后以超纯水代替测试液冲洗 2 min 以上, 测试时从低浓度开始到高浓度, 依次测量系列标准溶液的吸光度。然后以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标建立标准工作曲线。分别测定空白溶液和试样溶液中铁、铜和钾的吸光度, 代入工作曲线计算待测液中铁、铜和钾含量。仪器工作条件见下表 1。

Table 1. Working parameters of the instrument

表 1. 仪器工作参数

| 测试波长 (nm) | 空心阴极灯电流 (mA) | 光谱带宽 (nm) | 负高压 (V) | 空气流量 (L/min) | 乙炔流量 (L/min) |
|--------------|-----------------|--------------|------------|-----------------|-----------------|
| Fe:248.5 | 5 | 0.2 | 396 | 16 | 1.2 |
| Cu:342.9 | 5 | 0.2 | 260 | 16 | 1.2 |
| K:766.5 | 5 | 0.2 | 294 | 16 | 1.2 |

3. 结果与讨论

3.1. 基线稳定性测试

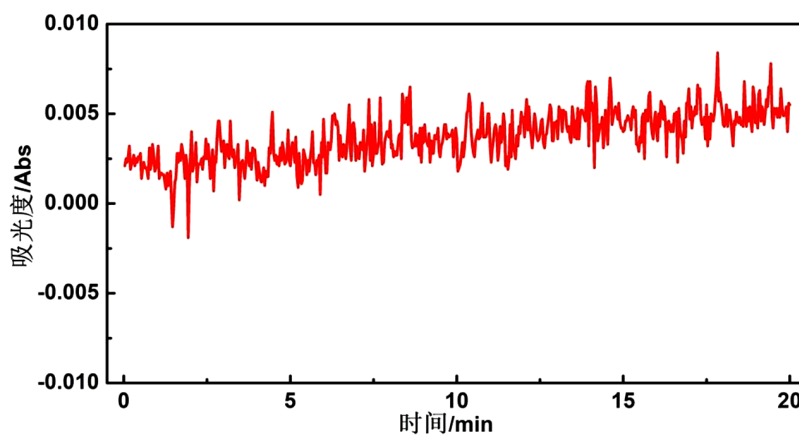


Figure 1. Baseline stability test

图 1. 基线稳定性测试

仪器稳定性直接影响实验结果的准确性, 因此以铜元素灯为光源, 超纯水为样品, 进行 20 min 测试来校准仪器稳定性。结果表明(图 1), 20 min 内基线波动 ± 0.008 , 其相对误差在允许范围内, 满足测试需求。

3.2. 仪器精密度测试

为减少误差, 使测试结果更准确, 0.5 mg/L 铜标准溶液重复测定 7 次, 计算其相对标准偏差(RSD)值来表示仪器的精确度, 结果见表 2。由表可知, 相对标准偏差 0.0010, 仪器精密度(RSD) 0.7%, 符合测试标准。

Table 2. Instrument precision test

表 2. 仪器精密度测试

| 铜标液浓度(mg/L) | 测定次数(吸光度值) | | | | | | | 平均值 | 标准偏差 | 精密度 RSD% |
|-------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | |
| 0.5 | 0.144 | 0.145 | 0.144 | 0.144 | 0.144 | 0.147 | 0.146 | 0.145 | 0.001 | 0.7 |

3.3. 火焰燃气流量的选择

FAAS 测试时不同元素的分析需要选择贫燃、富燃不同的条件。固定助燃气空气流量为 16 L/min, 调整乙炔流量, 测定铁, 铜和钾混合标准溶液, 记录其吸光度来确定合适的燃烧条件, 结果见图 2(a)。由图可知, 当乙炔流量为 1.2 L/min 左右时, 三种元素均能得到最高的吸光度。因此, 当空气流量为 16.0 L/min 时, 确定乙炔流量为 1.2 L/min。

3.4. 狭缝宽度的选择

狭缝宽度对不同元素分析有重要影响, 因此选择合适狭缝宽度非常必要。一般来说, 吸光度随着狭缝宽度的增加先增大, 当达到最大时, 随着狭缝增宽, 吸光度就开始减小。因此最大吸光度时的狭缝宽度即为适合的狭缝宽度。将铁、铜和钾混合标准溶液作为样品, 喷入火焰中, 调节狭缝宽度, 测定不同狭缝宽度下的吸光度。由图 2(b)可知, 对于 Fe 和 Cu 元素, 狭缝宽度 0.2 nm 最适合; 0.4 nm 狭缝宽度适合钾元素。

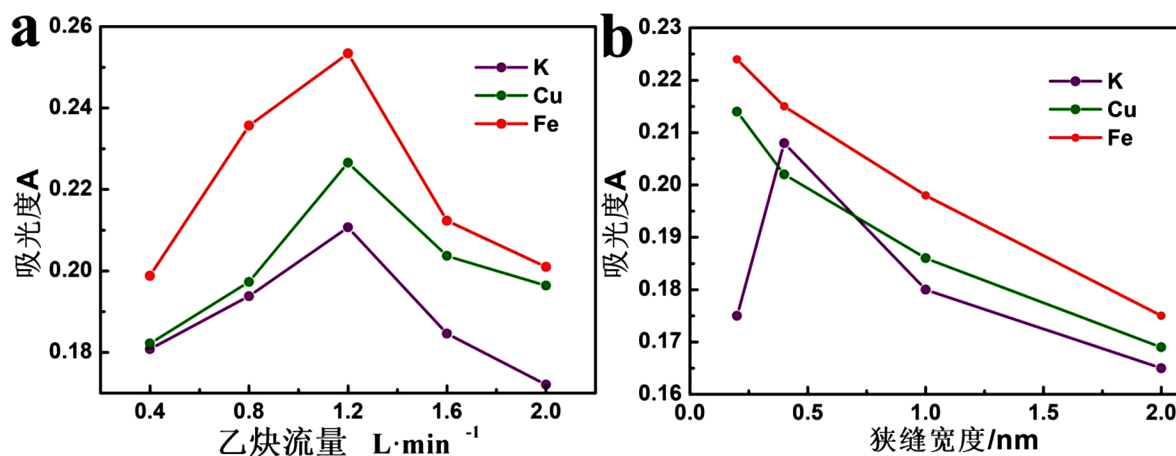


Figure 2. Absorbance of (a) Different flame gas flows and (b) With different slit widths

图 2. (a) 不同火焰燃气流量的吸光度图; (b) 不同狭缝宽度的吸光度

3.5. 线性方程和检出限

通过配制一系列质量浓度的相应元素标准溶液, 测试时由低浓度到高浓度依次测量。绘制工作曲线时, 以吸光度(y)为纵坐标, 以质量浓度(x)为横坐标。通过拟合线性方程和相关系数见图 3。由图 3 可得, 铁元素标准曲线线性方程为: $y = 0.7324x - 0.2205$, 相关系数 $R^2 = 0.999$; 铜元素标准曲线线性方程为: $y = 0.217x - 0.0117$, $R^2 = 0.999$; 钾元素标准曲线线性方程为: $y = 0.2865x + 0.0037$, $R^2 = 0.999$ 。

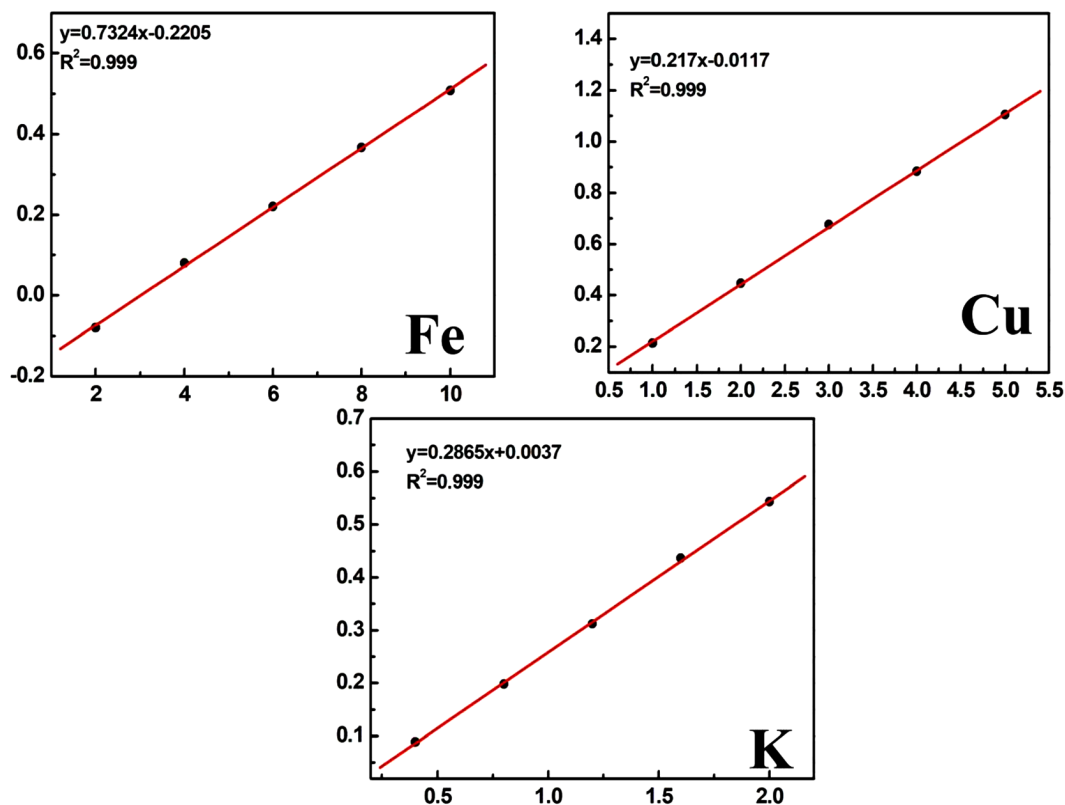


Figure 3. Standard curve of iron, copper and potassium
图 3. 铁、铜和钾元素标准曲线

3.6. 精密度和回收率试验

称量 3 份铁矿石试样, 按实验方法进行处理, 对每个样品中的铁、铜和钾分别重复测定 3 次, 然后计算其 RSD 值; 计算加标回收率时, 分别加入适量的铁、铜和钾标准溶液于上述试样中, 其结果见表 3。由表 3 可知, 铁含量的相对标准偏差(RSD)为 0.1%~0.7%, 加标回收率为 97%~98.6%; 铜含量的相对标准偏差(RSD)为 0.1%~1%, 加标回收率为 99%~100%; 钾元素含量的相对标准偏差(RSD)为 0.7%。

Table 3. Experimental results of precision and recovery

表 3. 精密度和回收率实验结果

| 样品 编号 | 测定次数 | | | 平均值 ω/% | SD ω/% | RSD ω/% | 加标量 ω/% | 回收率 ω/% |
|----------|--------|--------|--------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | | | | | |
| Fe-1 | 16.497 | 16.425 | 16.515 | 16.479 | 0.048 | 0.003 | 0.2 | 98.6 |
| Fe-2 | 16.527 | 16.507 | 16.608 | 16.547 | 0.053 | 0.003 | 0.2 | 97.0 |

Continued

| | | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-----|------|
| Fe-3 | 16.485 | 16.514 | 16.497 | 16.498 | 0.015 | 0.001 | 0.2 | 97.2 |
| Cu-1 | 6.593 | 6.485 | 6.605 | 6.561 | 0.066 | 0.001 | 0.2 | 100 |
| Cu-2 | 6.304 | 6.426 | 6.321 | 6.350 | 0.066 | 0.010 | 0.2 | 99.8 |
| Cu-3 | 6.620 | 6.710 | 6.703 | 6.677 | 0.050 | 0.010 | 0.2 | 99.9 |
| K-1 | 4.159 | 4.196 | 4.211 | 4.188 | 0.028 | 0.007 | 0.2 | 99.5 |
| K-2 | 4.187 | 4.221 | 4.165 | 4.191 | 0.028 | 0.007 | 0.2 | 99.8 |
| K-3 | 4.181 | 4.186 | 4.199 | 4.189 | 0.009 | 0.007 | 0.2 | 99.5 |

4. 不确定度评定

4.1. 数学模型

$$\omega = c_0 \times \frac{V}{m}$$

式中： ω ——矿石中元素中质量分数； c_0 ——扣除试剂空白后样品测定液中元素的浓度； V ——样品处理后的定容 50 mL； m ——样品质量 1.0000 g。

4.2. 不确定度分量的评定

4.2.1. 测量重复性 u_0

铁含量单次测量标准偏差 $s = 0.0387\%$ ，以 3 次测量的平均值作为测量结果，那么平均值的标准偏差 $s_a = 0.0387/3^{1/2} = 0.0223\%$ 。因此 $u_{0rel} = 0.0223/16.508 = 0.0014$ 。

同理得到铜含量 $s_a = 0.0607/3^{1/2} = 0.0350\%$ ， $u_{0rel} = 0.0350/97.8 = 0.0053$ ；钾含量 $s_a = 0.0217/3^{1/2} = 0.0125\%$ ， $u_{0rel} = 0.0125/97.8 = 0.0030$ 。

4.2.2. V 的标准不确定度 u_1

50 mL 的 A 级容量瓶允差为 ± 0.050 mL，矩形分布 $k = 3^{1/2}$ ， $u_2 = 0.050/3^{1/2} = 0.0289$ mL，那么 $u_{1rel} = 0.0289/50 = 0.000577$ 。所有实验在环境温度为 25℃ 进行，因此温度对体积的影响可忽略[15]。

4.2.3. m 的标准不确定度 u_2

天平的误差范围为 ± 0.0001 g，需要空瓶质量 m_1 和样品质量 m_2 两次称量，符合矩形分布 $k = 3^{1/2}$ ，则 $\mu_2 = 0.0001 \times 2^{1/2}/3^{1/2} = 0.000245$ g，那么 $\mu_{2rel} = 0.000245 \text{ g}/1.0000 \text{ g} = 0.000245$ 。

4.2.4. 稀释过程引入的标准不确定度 u_3

1000 μL 可调移液器的允差为 $\pm 1.5\%$ ，按矩形分布 $k = 3^{1/2}$ ， $\mu_3 = 1000 \mu\text{L} \times 1.5\%/3^{1/2} = 8.66 \mu\text{L}$ 。那么 $\mu_{3rel} = 8.66 \mu\text{L}/1000 \mu\text{L} = 0.00866$ 。

4.2.5. 取样标准不确定度 u_4

按 GB/T 10322.1-2000《铁矿石校核取样和制样方法》规定，样品充分混匀，然后随机取样，取样不确定度可忽略。

4.2.6. 试剂空白标准不确定度 u_5

使用试剂均为优级纯，符合 GB/T5009.13-2003 的要求，因此不确定度的影响可忽略。

4.3. 计算合成标准不确定度 u_c

$$\text{Fe: } u_{crel} = [\sum u_{irel}^2(y)]^{1/2} = 0.0088 \quad \mu_c = 15.508\% \times 0.0088 = 0.1453\%$$

$$\text{Cu: } u_{\text{crel}} = [\sum u_{\text{irel}}^2(y)]^{1/2} = 0.0102 \quad \mu_c = 6.530\% \times 0.0102 = 0.0666\%$$

$$\text{K: } u_{\text{crel}} = [\sum u_{\text{irel}}^2(y)]^{1/2} = 0.0092 \quad \mu_c = 4.189\% \times 0.0102 = 0.0385\%$$

4.4. 计算扩展不确定度 U (取包含因子 k = 2)

$$\text{Fe: } U = 2 \times u_c = 2 \times 0.1453\% = 0.2906\%$$

$$\text{Cu: } U = 2 \times u_c = 2 \times 0.0666\% = 0.1332\%$$

$$\text{K: } U = 2 \times u_c = 2 \times 0.0385\% = 0.0770\%$$

4.5. 结果表示

铁矿石中数据结果汇总于表 4:

Table 4. Results of element content in iron ore samples

表 4. 铁矿石中元素含量测定结果

| 元素 | 包含因子 k | 含量 y (%) | 扩展不确定度 U (%) |
|----|--------|----------|--------------|
| Fe | 2 | 15.51 | 0.3 |
| Cu | 2 | 6.53 | 0.07 |
| K | 2 | 4.20 | 0.04 |

5. 结论

本工作提出了 FAAS 测定铁矿石中的铁、铜和钾含量的方法。结果表明, 对于 Fe 和 Cu 元素, 狭缝宽度 0.2 nm; K 元素 0.4 nm 狭缝宽度, 乙炔流量为 1.2 L/min 时为测定铁、铜和钾含量的最佳条件。该方法测得铁含量为(15.51 ± 0.3)%, RSD 为 0.1%~0.7%, 加标回收率为 97%~98.6%; 铜含量的 RSD 为 0.1%~1%, 加标回收率为 99%~100%。滴定法需要用到许多重金属试剂如 SnCl₂, HgCl₂, K₂Cr₂O₇, 不仅会造成环境污染, 而且操作复杂, 终点判断完全依靠眼睛识别, 误差较大。与之相比, 本方法所用试剂较少, 操作简单, 能快速、准确、可靠测定铁矿石中铁、铜和钾元素含量, 是一种快速并且高效的方法。

HgCl₂ 除去过量的 SnCl₂, 生成的白色丝状沉淀不会被滴定剂 K₂Cr₂O₇ 氧化。然后在硫磷混酸介质中, 二苯胺磺酸钠为指示剂, 用 K₂Cr₂O₇ 溶液滴定至溶液呈现紫色, 即为终点。该方法成熟, 准确度高, 但是将有害元素 Hg 引入环境, 造成严重污染。而对于无汞法则是用 SnCl₂ 将大部分 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺, 再用 TiCl₃ 还原剩余的 Fe³⁺。当全部 Fe³⁺ 定量还原为 Fe²⁺ 之后, 稍过量的 TiCl₃ 即可使溶液中作为指示剂的 Na₂WO₄。

参考文献

- [1] 韩蔚, 徐丹华, 李曼, 徐晓元, 许丹. 火焰原子吸收光谱法测定玻璃中钾、钠含量[J]. 中国建材科技, 2022, 31(4): 8-10.
- [2] 杨俊, 陈雪莲, 刘文欣, 赵振纲. 微波消解样品-火焰原子吸收光谱法测定焦炭灰中钾、钠含量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(5): 529-530+534.
- [3] 赵晶晶, 贾瑞博, 甘云青. 火焰原子吸收光谱法测定预脱碳液中的铬[J]. 化学分析计量, 2022, 31(8): 59-62.
- [4] 邓碧霞, 王莘仙, 余联凤, 杨曲, 赵志欣. 原子吸收光谱法测定金银矿中高含量银的方法研究[J]. 化学工程与装备, 2022(12): 221-223.
- [5] 汪磊, 蒙益林, 耿小颖, 高帅, 李燕昌, 颜京. 火焰原子吸收光谱法测定氧化石墨烯中铁和钾的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(9): 1088-1092.
- [6] 王楠, 周宇, 曲虹娜, 王琳, 陈明丽. 铅试金-石墨炉原子吸收光谱法测定矿石中痕量铀的研究[J]. 分析科学学

- 报, 2023, 39(2): 225-229.
- [7] 杨林, 邹国庆, 周武权, 修凤凤, 张婷婷, 隋东, 张行荣. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀有多金属矿中锂铍铊铷铯[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 825-830.
- [8] 叶青, 徐卫红. 两种重铬酸钾测铁实验方法的比较[J]. 上饶师范学院学报(自然科学版), 2002(6): 46-48.
- [9] 武汉大学. 分析化学[M]. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 62.
- [10] 王小强, 梁倩, 赵亚男, 张会, 张丽曼, 颜蕙园. 火焰原子吸收光谱法测定锑矿石中锑[J]. 冶金分析, 2023, 43(3): 57-63.
- [11] 高宗义. 分析电感耦合等离子体发射光谱法测定铜多金属矿石中的金属元素[J]. 世界有色金属, 2021(19): 195-196.
- [12] 吴永曙. 火焰原子吸收光谱法测定矿石中 Cu、Pb、Zn[J]. 世界有色金属, 2020(15): 120-121.
- [13] 李孟倩, 韩秀丽, 汪金花, 吴兵. 铁矿粉铁含量的高光谱分析和定量反演研究[J]. 矿产综合利用, 2022(4): 205-210.
- [14] 罗继锋. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中各元素组分[J]. 世界有色金属, 2022(6): 211-213.
- [15] 黄丹宇, 刘巍, 陶美娟. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中的 26 种痕量元素[J]. 分析仪器, 2022(1): 47-54.