

火焰原子吸收光谱法测定硫铁矿和硫精矿中的钾和钠

张涛, 吕高兴, 温爱英, 刘周玉, 曹学奎

(山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队(山东省第六地质矿产勘查院)实验室, 山东 招远 265400)

摘要: 火焰原子吸收光谱法(FAAS)已广泛应用于多种岩石矿物中钾和钠的分析测定,然而尚未在硫铁矿和硫精矿中开展应用。本文采用四酸溶样,尿素沉淀分离干扰元素,使用火焰原子吸收光谱法检测硫铁矿和硫精矿中钾和钠含量。通过实验确定了钾和钠方法检出限分别为 $0.5 \mu\text{g/g}$ 和 $0.12 \mu\text{g/g}$,加标回收率分别为 $90.0\% \sim 104.0\%$ 和 $90.0\% \sim 103.6\%$,精密度(RSD, $n=6$)分别为 $2.30\% \sim 3.56\%$ 和 $2.38\% \sim 6.45\%$,准确度($n=6$)分别为 $2.27\% \sim 4.55\%$ 和 $4.76\% \sim 8.33\%$ 。本方法简便快捷,干扰少,准确度高,适合于大批量实际样品的快速检测。

关键词: 硫铁矿和硫精矿;钾;钠;尿素沉淀分离;火焰原子吸收光谱法

中图分类号: TG806

文献标识码: A

文章编号: 1002-5065(2017)03-0004-2

Determination of Potassium and Sodium in Pyrites and Concentrate by Flame Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Tao, LV Gao-xing, WEN Ai-ying, LIU Zhou-yu, CAO Xue-kui

(Lab of Shandong No.6 Geological Team of Geology and Minerals Exploration Bureau

(Shandong No.6 Geological and Mineral Exploration Institute), Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) was widely applied to the determination of potassium and sodium in many kinds of rocks and minerals. However, this technology is still not applied in Pyrites and concentrate. In this article, a urea-precipitation-separation method is described for the determination of potassium and sodium using FAAS, with samples digested by mixed acid system of HCl-HNO₃-HF-HClO₄. The method detection limit of K and Na are $0.5 \mu\text{g/g}$ and $0.12 \mu\text{g/g}$, the standard addition recovery are from $90.0\% \sim 104.0\%$ and $90.0\% \sim 103.6\%$, the relative standard deviation (RSD, $n=6$) are from $2.30\% \sim 3.56\%$ and $2.38\% \sim 6.45\%$, and the relative error ($n=6$) are from $2.27\% \sim 4.55\%$ and $4.76\% \sim 8.33\%$. This method is simple, fast, less interference, and high accurate. It is suitable for practical determination of a large amount of samples.

Keywords: Pyrites and concentrate; Potassium; Sodium; acid dissolved samples; urea-precipitation-separation; Flame Atomic Absorption Spectrometry

硫铁矿和硫精矿是制取硫的主要矿物类型。通过对硫铁矿和硫精矿中钾和钠含量的分析,一是有助于确定其所属岩石、矿石成因,达到探讨金属矿床成因的目的;二是有利于分析和判断尾矿等副产品是否有钾和钠回收利用价值。因此在地质勘查和工业应用时,准确测定硫铁矿和硫精矿中钾和钠含量,可供工业生产工艺流程设计作为参考^[1]。

硫铁矿和硫精矿中钾和钠的分析一般采用偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体发射光谱法和四酸分解—电感耦合等离子体发射光谱法两种方法开展检测。上述两种方法虽然一次溶样可同时检测多种元素,但由于硫铁矿和硫精矿中二硫化铁的大量存在,对电感耦合等离子体发射光谱法检测钾和钠造成严重的基体干扰。

同时,对单一钾和钠分析而言,分析步骤冗长、操作条件和设备分析能力要求较高,不能满足快速、高效、低成本的现实要求。

火焰原子吸收光谱法(FAAS)早已被广泛应用于钾和钠的测定^[2,3]。本文采用四酸溶矿—尿素沉淀分离—FAAS法测定硫铁矿和硫精矿中钾和钠含量,检测结果满足

DZ/T0130-2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备

ICE-3500 原子吸收光谱仪;钾空心阴极灯;钠空心阴极灯;电子天平 BS124S, 聚四氟乙烯烧杯。

1.2 标准溶液和主要试剂

钾和钠混合标准溶液 $\rho(K, Na) = 1.00 \text{mg/mL}$ 。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、尿素:均为分析纯。

实验室用水为二级蒸馏水。

配制的钾和钠标准工作液浓度系列分别为 $0.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $5.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $15.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $25.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $35.00 \mu\text{g/mL}$ 、 $50.00 \mu\text{g/mL}$ 。

1.3 实验方法

称取 0.2000g 样品于 150mL 聚四氟乙烯烧杯中,加少量水润湿,加入 10mL 浓盐酸,置于已升温至 120°C ,控温电热板上煮沸 10min 。再缓慢加入浓硝酸 5mL ,待剧烈反应完毕,无棕色气体冒出后,加入 5mL 氢氟酸和 2.5mL 高氯酸。保温加热 20min 后将电热板温度升至 200°C ,蒸发至高氯酸白烟冒尽。取下冷却至室温,加入 30mL 蒸馏水,于 120°C 电热板上加热溶解,待固体盐类溶解完全后(若难溶,可放置过夜),加入 4g 尿素,盖上表面皿,煮沸 20min (煮

收稿日期: 2017-01

作者简介:张涛,硕士研究生,工程师,研究方向:岩石矿物和水质分析研究。

沸过程中应保持体积在30mL左右),使沉淀凝聚,取下冷却至室温,定溶于50mL容量瓶中。

按上述方法随同试样分析,做空白试验。

1.4 FAAS分析

按标准溶液系列浓度编辑测定方法,依次将试剂空白、标准溶液系列、样品空白、样品溶液上机检测。根据校准方程计算样品中钾和钠的含量。

2 结果与讨论

2.1 尿素加入量的选择

硫铁矿和硫精矿中主量元素铁对钾和钠的检测有严重的干扰。

试样经四酸消解加水溶解后加入尿素水解沉淀溶液中干扰元素铁、铝、钛等。虽然尿素理论加入量可根据反应方程式计算得到,但由于尿素水解以及氨与三价铁的沉淀反应受外部环境影响巨大,实际加入量远远大于理论值。本方法选取硫精矿国家标准样品ZBK398($\omega_{Fe}=42\%$)为实验样品,按1.3实验方法步骤,分别加入不同质量的尿素处理,依次检测对应溶液中剩余铁元素吸光度,当尿素加入量为4g时,铁离子沉淀完全,吸光值最低。因此,本方法选择尿素加入量为4g。

2.2 光谱干扰和基体干扰

本方法根据样品中钾和钠含量的高低分别选择K(766.5nm)或K(404.5nm)和Na(589.0nm)或Na(330.2nm)分析谱线,共存元素在两元素的分析线处干扰较小^[4,5]。

硫铁矿和硫精矿中常量和微量元素含量差异较大。对样品采用四酸溶矿-尿素沉淀分离,可消除主量元素铁、硫、硅、铝等对基体干扰影响。本方法对次量共存元素钙、镁、铜、铅、锌以及过量尿素对钾和钠吸光度影响进行了干扰验证。结果表明:共存元素(不大于400 $\mu\text{g}/\text{mL}$)和过量尿素对钾和钠吸光度均无明显干扰。

2.3 方法检出限

本文在设定的仪器工作条件下,选择灵敏线K(766.5nm)和Na(589.0nm)波长处依次按照标准曲线的绘制方法测定标准曲线,标准曲线呈线性,其相关系数分别为0.999和0.998。同时按方法步骤依次对空白溶液连续测定12次,以3倍标准偏差计算方法检出限分别为0.50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和0.12 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.4 方法加标回收率

按本方法对硫铁矿和硫精矿国家标准样品GSB04-2709-2011:ZBK325、ZBK326、ZBK327、ZBK328、ZBK398(2015年批次)五个标准样品分别进行了6次检测,首次得到了该5个标准样品中钾和钠量(K依次为0.029%、0.124%、1.432%、0.674%、0.170%;Na依次为0.015%、0.057%、0.544%、0.248%、0.119%)。

选取钾和钠含量差异性较大国家标准样品ZBK326和ZBK327为实验样品,分别加入钾和钠0.10%、0.50%

进行试验,由表1可知:钾和钠加标回收率分别为90.0%~104.0%和90.0%~103.6%。

表1 加标回收率

标准物质编号	元素	元素含量(%)			回收率(%)
		平均值	加标量	测定值	
ZBK326	K	0.124	0.10	0.228	104.0
			0.50	0.616	98.4
ZBK327	K	1.432	0.10	1.441	90.0
			0.50	1.920	97.6
ZBK326	Na	0.057	0.10	0.150	93.0
			0.50	0.565	101.6
ZBK327	Na	0.544	0.10	0.553	90.0
			0.50	1.062	103.6

2.5 方法准确度和精密度

选择基体相近铁矿石有证国家标准物质GBW07822和GBW07824,应用本实验方法进行钾钠含量检测。由表2可知:钾和钠测定结果与标准值一致,相对误差分别为2.27%~4.55%和4.76%~8.33%,精密度(RSD, n=6)分别为2.30%~3.56%和2.38%~6.45%。

表2 方法准确度及精密度

标准物质编号	元素	元素含量(%)		相对误差(%)	RSD(%)
		标准值	测量值		
GBW07822	K	0.44±0.01	0.43	2.27	2.30
	Na	0.21±0.01	0.21	4.55	3.56
GBW07824	K	0.22±0.02	0.22	4.76	2.38
	Na	0.12±0.02	0.13	8.33	6.45

3 结语

本文采用四酸溶样,在微酸性介质中使用尿素沉淀分离干扰元素,根据样品中钾和钠含量的高低选择合适检测波长,建立了运用火焰原子吸收光谱法测定硫铁矿和硫精矿样品中钾和钠含量的分析方法。本方法采用酸溶分解样品,尿素沉淀分离铁、铝等主量元素,提高了分析速度,减小了基体干扰。

本方法检测结果准确,检测流程简便快捷、易于操作、低成本,适合硫铁矿和硫精矿中钾和钠的批量快速检测。

参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版第二分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011: 189-190, 263-266, 284-290, 713-714.
- [2] 王伟,王赫男,马旭红. 火焰原子吸收光谱法测定长石中钾钠[J]. 冶金分析, 2007, 27(11): 72-74.
- [3] 白晓华,杨旗凤,任丽萍,张玉青. 火焰原子吸收法测定霞石中的氧化钾和氧化钠[J]. 光谱实验室, 2003, 20(5): 710-712.
- [4] 王小强. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定长石矿物中钾钠钙镁铝钛铁[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 442-445.
- [5] 李慎泽,陈白桥. 原子吸收法测定岩石中钾、钠的干扰问题[J]. 分析化学, 1980, 10(6): 358-361.