

分析测试

偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体 发射光谱法测定有色金属矿中二氧化硅

袁润蕾^{1,2*}, 李小辉^{1,2}, 于亚辉^{1,2}, 刘春霞^{1,2}, 杜 峥^{1,2}, 赵 冲^{1,2}

(1.河南省岩石矿物测试中心,河南 郑州 450012;
2.自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室,河南 郑州 450012)

摘要:采用偏硼酸锂于950℃熔融样品,冷却后用盐酸溶解提取定容,选择Si发射波长251.6 nm为最佳分析谱线,建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定有色金属矿中二氧化硅的方法。结果表明,二氧化硅在线性范围内的标准曲线相关系数为0.999 9,方法检出限为0.32%。对4个国家一级有证标准物质中的二氧化硅进行分析,测定值均与认定值相符。该方法准确度和精密度均满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T 0130—2006)的相关要求。

关键词:偏硼酸锂;有色金属矿;电感耦合等离子体发射光谱法;二氧化硅

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0391-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.069

Molten lithium metaborate-inductively coupled plasma emission spectrometry for determination of silicon dioxide in non-ferrous metal

YUAN Run-lei^{1,2*}, LI Xiao-hui^{1,2}, YU Ya-hui^{1,2}, LIU Chun-xia^{1,2}, DU Zheng^{1,2}, ZHAO Chong^{1,2}

(1.Henan Provincial Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China; 2.Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: Lithium metaborate is melted at 950°C and then dissolved in hydrochloric acid to extract and set the volume. By selecting Si 251.6 nm as the best spectral line, a method is established for the determination of silicon dioxide in non-ferrous metals ore by inductively coupled plasma emission spectrometry. Results show that the correlation coefficient of the standard curve of silicon dioxide in the linear range is 0.999 9, and the detection limit is 0.32%. Silicon dioxide in certified reference materials at the national level is determined according to the experimental methods, the accuracy and precision of this method can meet the requirements of DZ/T 0130—2006.

Key words: lithium metaborate; non-ferrous metals ore; inductively coupled plasma emission spectrometry; silicon dioxide

有色金属矿在矿产资源中占据核心位置,广泛应用于航天、汽车、军事、化工、医药、电子等领域。有色金属矿石的成分较为复杂,通常包括铜、铅、锌、镍、钼、镉、钨、钴、砷、锡、锑等元素,多以硫化物或者氧化物形式存在,且金属元素含量高、种类多,具有较高的研究价值。除了需要对有色金属矿石中的多种元素进行研究外,作为组成矿石主要成分的二氧化硅含量的高低不仅决定着矿石的共生组合,也是影响矿石价格的主要参考指标之一,因此,研究有色金属矿中二氧化硅的测定方法对矿产勘查有着重要影响及指导意义。

矿石中二氧化硅常用的检测方法有重量法、滴定法、紫外分光光度法、X射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等。《岩石矿物分析》介绍了过氧化钠熔融-动物胶凝聚重量法分析有色金属

矿石中的二氧化硅,并对不同高含量金属矿石的前处理过程分别进行了分析。如铅、钼元素质量分数高的矿石,可先进行酸分解去除铅、钼,再蒸干、动物胶沉淀、过滤、高温灼烧恒重测定二氧化硅含量,虽然前处理过程复杂、耗时较长,但对处理不同种类金属矿种中的二氧化硅有借鉴意义^[1]。现行国标GB/T 23513.5—2009中介绍将矿样经氢氧化钠、过氧化钠熔融,用水、盐酸浸提析出硅酸,动物胶凝聚沉淀分离硅酸后灰化、灼烧,利用重量法测定质量分数在0.5%~60%范围内的二氧化硅^[2]。重量法虽然是矿石样品中二氧化硅的经典分析方法,但其流程长、操作复杂,对检测人员的操作技术要求较高,且不适用于低质量分数二氧化硅的测定^[3]。

另外,滴定法、钼蓝分光光度法及X射线荧光光谱法分析二氧化硅的相关资料也均有介绍。王娜

收稿日期:2024-04-10;修回日期:2024-08-06

基金项目:河南省自然资源厅2023年度自然资源科研项目(2023-3);豫地矿科研([2021]Z-32)

作者简介:袁润蕾(1979-),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为地球化学样品、环境样品、农产品等分析和电感耦合等离子体质谱及光谱分析与测试,通讯联系人,47440040@qq.com。

等^[4]采用硝酸、盐酸消解后加入氢氟酸形成氟硅酸,在酸性介质中生成氟硅酸钾沉淀,用氢氧化钠滴定水溶解氟硅酸钾沉淀后生成的氢氟酸,可以测得铅锌矿中 8%~67% 的二氧化硅质量分数;现行国标 GB/T 3884.16—2014 中采用过氧化钠、氢氧化钾高温熔融矿样,用热水溶解熔融物,并加入硝酸中和,加入氟化钾和氯化钾生成沉淀,用氢氧化钠滴定计算出质量分数范围在 0.5%~32% 的二氧化硅^[5]。但对于二氧化硅质量分数较高的样品,滴定法造成的误差会较大。蔡玉曼等^[6]建立了氢氧化钠、过氧化钠熔融矿样后,用亚硫酸钠消除双氧水的干扰后,采用硅钼蓝分光光度法测定钛铁矿中二氧化硅;现行国标 GB/T 8151.4—2012 中采用氢氧化钠来熔融矿样,同样根据钼蓝反应原理,用紫外分光光度计测定二氧化硅^[7]。但钼蓝分光光度法多适用于二氧化硅质量分数小于 15% 的样品。而 X 荧光光谱法多用于分析土壤、硅酸盐岩石等类型样品中的二氧化硅,应用于矿石样品中二氧化硅的研究较少。赵伟等^[8]采用四硼酸锂、偏硼酸锂、氟化钾作熔融透辉石样品的混合熔剂,建立了 X 荧光光谱法测定透辉石中二氧化硅的方法。

目前,采用不同消解方式处理样品并结合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定二氧化硅的质量分数引起了广泛的关注和研究^[9]。高玉花等^[10]建立了在高压密闭消解罐中利用氢氧化钠溶解岩石矿物样品,结合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定岩石矿物样品中的二氧化硅的方法;张丽萍等^[11]采用偏硼酸锂、四硼酸锂混合熔剂来熔融石膏样品,用盐酸提取后,超声波溶解,结合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定包括二氧化硅在内的多组分含量,操作过程简单、准确度高。

基于传统方法和其他科研人员的相关研究^[12-15],笔者利用偏硼酸锂对有色金属矿石的强解离作用对有色金属矿石进行分解,盐酸浸提熔融物,避免了引入过多高盐物质,通过模拟消解液组分对干扰元素进行分析谱线干扰实验。建立了一种偏硼酸锂-电感耦合等离子体发射光谱法测定有色金属矿石中二氧化硅的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

ICAP7400 Radial 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国 Thermo 公司生产;高温箱式电炉

(SRJX-4-13),天津市泰斯特仪器有限公司生产;高精度电子天平(精度万分之一),赛多利斯科学仪器(北京)有限公司生产。石墨坩埚(30 mL),定制。

1.2 仪器工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪的工作条件:冷却气(Ar)流量为 12 L/min;辅助气(Ar)流量 0.5 L/min;射频发射功率为 1 150 W;雾化器压力为 0.2 MPa;观测方式垂直;观测高度为 12 mm;冲洗泵速为 50 r/min;分析泵速为 50 r/min;溶液提升量 1.75 mL/min;样品冲洗时间为 7 s;测定方式峰面积;积分时间短波为 10 s;积分时间长波为 7 s。

1.3 主要样品与试剂

GBW07165(富铅锌矿石)、GBW07236(铅矿石),中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所生产;GBW07234(铜矿石)、GBW07239(钼矿石)、GBW07237(锌矿石),武汉综合岩矿测试中心生产;Si 单元素标准储备液[GSB 04-1752-2004(a)],质量浓度为 1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心生产;无水偏硼酸锂(GR),上海迈昆公司生产;氢氧化钠(GR),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;盐酸(GR),优级纯;实验用水为去离子水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.4 标准工作液的配制

Si 单元素标准溶液:准确分取 Si 单元素标准储备液 0.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,并用 0.05 mol/L 氢氧化钠进行定容至刻度线,摇匀,使标准工作液质量浓度分别为 0.0、50、100、150、200、250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.5 实验方法

准确称取矿样 0.1 g 于石墨坩埚内,称取 0.3 g 偏硼酸锂与样品混匀,再称取 0.4 g 偏硼酸锂均匀覆盖于表层,常温放置于高温箱式电炉,待升温至 950℃ 时,保持 15 min 后及时取出,冷却后放入 250 mL 烧杯中,加入(6+4)盐酸 50 mL,置于恒温电热板上将坩埚内的熔融物溶解,用稀盐酸将坩埚冲洗干净后取出,将溶液定容至 250 mL 容量瓶中,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定二氧化硅的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 元素分析谱线的选择

在电感耦合等离子体发射光谱的分析过程中,一般待测元素有多种分析谱线,考察待测元素分析

谱线被干扰情况是波长选择的重要指标之一,同时也是背景扣除、干扰校正的主要依据。由于金属矿中金属元素和造岩元素质量分数较高,如Cu、Pb、Zn、Fe、Al等,且该方法为碱熔体系,基体中引入了质量分数较高的Li元素,因此,必须考虑上述因素对Si的干扰影响。

选择Si元素的8条波长谱线Si 198.8 nm、Si 212.4 nm、Si 221.6 nm、Si 250.6 nm、Si 251.6 nm、Si 252.8 nm、Si 288.1 nm、Si 390.5 nm,在Si高质量浓

度标准溶液中分别加入高质量浓度的Cu、Pb、Zn、Fe、Al、Ti标准溶液,使Si质量浓度在200 μg/mL、Cu质量浓度在20 μg/mL、Pb质量浓度在20 μg/mL、Zn质量浓度在20 μg/mL、Fe质量浓度在150 μg/mL、Li质量浓度在150 μg/mL,模拟金属矿石消解后的待测定溶液进行光谱谱线选择和光谱干扰实验,结果如表1所示。综合考虑干扰谱线波长、背景扣除位置、测定的准确度等因素,最终确定Si波长251.6 nm为最佳测定谱线。

表1 元素分析谱线干扰实验

| 特征谱线 | 干扰元素谱线 | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Cu 198.9 nm | Pb 220.3 nm | Zn 251.5 nm | Fe 251.6 nm | Al 396.1 nm | Ti 212.3 nm | Li 670.7 nm |
| Si 198.8 nm | 扣右背景后无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 |
| Si 212.4 nm | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 扣左背景后无干扰 | 无干扰 |
| Si 221.6 nm | 无干扰 | 扣左背景后无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 |
| Si 250.6 nm | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 |
| Si 251.6 nm | 无干扰 | 无干扰 | 扣左背景后无干扰 | 扣右背景后无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 |
| Si 252.8 nm | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 |
| Si 288.1 nm | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 |
| Si 390.5 nm | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 | 无干扰 |

2.2 熔剂选择实验

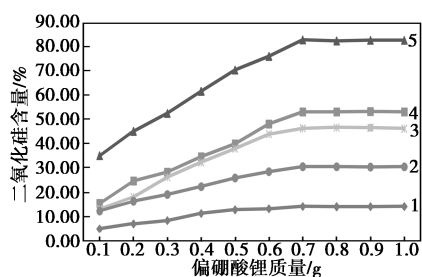
由于有色金属矿中金属元素的存在形式比较复杂,熔剂的选择需要遵循能否完全熔解样品、不引入过多盐分影响后续测定、对环境友好等原则。分别选择过氧化钠、氢氧化钠、偏硼酸锂+四硼酸锂、偏硼酸锂作为熔剂,考察对国家一级标准物质GBW07239(SiO₂质量分数为46.67%)、GBW07234(SiO₂质量分数为53.36%)、GBW07237(SiO₂质量分数为82.95%)的熔融效果。结果表明,4种熔融体系均可以完全熔融上述3种标准物质,SiO₂测定值与认定值的相对误差均满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T 0130—2006)第3部分:岩石矿物样品化学成分分析的要求。但选择过氧化钠、氢氧化钠作为熔剂时,操作过程较繁琐、对分析人员的技术要求较高,且分析液中引入的盐分过大会对多组分测定造成干扰;偏硼酸锂+四硼酸锂、偏硼酸锂作为熔剂可以完全熔融解离矿石样品,且可以兼顾后续多组分的测定。综合考虑操作流程的简易、减少盐分的引入等因素,最终确定偏硼酸锂作为熔剂。

2.3 偏硼酸锂与样品比例的选择

基于偏硼酸锂的强解离作用,在高温下能够较

好地熔融样品,但若偏硼酸锂用量过高,将造成溶解放化后溶液的盐分较多、黏度增加,在雾化器喷出时压力过大,导致矩管中电离不完全;如果熔剂用量过低,样品无法完全分解,且冷却后在坩埚中无法形成圆润、光滑的熔融珠,呈不定形状于坩埚底部,不易后续酸化提取。

为了考察偏硼酸锂与样品的熔融最佳质量比,准确称取0.1 g样品,分别采用1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1的质量比对多金属矿国家一级标准物质GBW07165(SiO₂质量分数为14.1%)、GBW07236(SiO₂质量分数为30.51%)、GBW07239(SiO₂质量分数为46.67%)、GBW07234(SiO₂质量分数为53.36%)、GBW07237(SiO₂质量分数为82.95%)进行熔剂与样品比例实验,结果如图1所示。在偏硼酸锂与样品比例为6:1之前,由于偏硼酸锂的用量不足以将样品完全解离,SiO₂的分析结果逐渐升高,直至比例到7:1之后达到稳定,即SiO₂测定值与认定值相符,8:1、9:1、10:1的比例同样也能完全熔解样品,但同时也在后续测定液中引入了更多的盐分,因此,选定偏硼酸锂与样品比例为7:1。



1—GBW07165;2—GBW07236;3—GBW07239;
4—GBW07234;5—GBW07237

图 1 偏硼酸锂与样品熔融比例实验结果

2.4 偏硼酸锂熔融温度和保持时间的选择

偏硼酸锂属于高熔点(熔点 845℃)非氧化性强碱熔剂,在高温下能对矿石样品中以氧化物存在的造岩元素进行有效的解离,但熔融时间的高低、保持时间的长短直接影响样品是否能够解离完全。如果熔融时间偏低、保持时间短,偏硼酸锂无法充分熔融样品,熔融珠在石墨坩埚冷却后不透亮,有浑浊状,并且多呈不规则状;熔融温度过高、保持时间过长,会造成熔融珠偏小,冷却后出现板结粘连、不易提取等现象。

采用多金属矿国家一级标准物质 GBW07234 (SiO₂ 质量分数为 53.36%) 进行熔融温度和保持时间的实验,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,当熔融温度在 850、900℃ 保持 5、10、15、20 min 时, SiO₂ 测定值随着温度的升高和保持时间的延长而逐步增加,表明由于温度不够、保持时间过短,熔融过程没有完全结束,样品没有被全部熔融解离,造成分析结果偏低;当熔融温度在 950、1 000℃ 保持在 5、10、15、20 min 时,测定值与标准值逐渐相符,且在 15、20 min 时,分析结果稳定在标准值附近,表明熔融过程已经全部完成,从实验效率及能耗方面考虑,选择熔融条件为 950℃ 保持 15 min。

表 2 偏硼酸锂熔融温度和保持时间实验

| 温度/ ℃ | SiO ₂ 测定值/% | | | |
|----------|------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 保持 5 min | 保持 10 min | 保持 15 min | 保持 20 min |
| 850 | 38.91 | 43.18 | 50.11 | 51.09 |
| 900 | 45.76 | 49.56 | 52.88 | 53.01 |
| 950 | 49.57 | 51.23 | 53.50 | 53.40 |
| 1000 | 50.49 | 52.40 | 53.19 | 52.94 |

2.5 提取酸试剂及酸度的选择

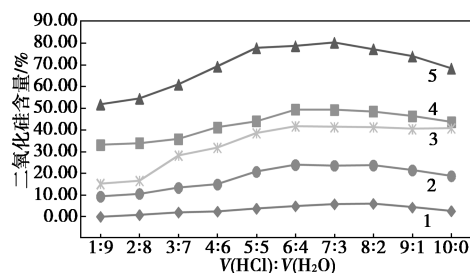
样品经偏硼酸锂熔融后,如果单纯用水溶解会出现提取时间过长且溶解不完全、沉淀析出现象,导致测定结果不准确以及测定时雾化器堵塞,所以

提取偏硼酸锂熔融珠时,需要选择合适的酸试剂和酸度。矿样中的硅溶于酸形成可溶性硅酸,但当提取酸度过大时,硅酸又会形成沉淀,导致结果偏低。为了考察提取酸试剂和酸度,按照 1.5 的步骤,选择在 250 mL 烧杯中分别加入 50 mL 体积比为 1:1 的硝酸+水、盐酸+水、王水+水 3 种提取试剂,对多金属矿国家一级标准物质 GBW07237 (SiO₂ 质量分数为 82.95%) 进行提取酸试剂选择实验,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,硝酸+水、盐酸+水、王水+水对偏硼酸锂熔融珠进行提取时,盐酸+水的提取效果最佳,测定平均值最接近 GBW07237 (SiO₂ 质量分数为 82.95%) 认定值。

表 3 提取酸试剂的选择实验

| 提取酸类型 | 硝酸+水 | 盐酸+水 | 王水+水 | 纯水 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ 测定值/% | 72.92 | 82.64 | 78.11 | 48.64 |

按照 1.5 的实验步骤,在 250 mL 烧杯中分别加入体积比为 1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1、10:0 的盐酸+水进行提取,各平行测定 6 份取其平均值。对多金属矿国家一级标准物质 GBW07165 (SiO₂ 质量分数为 14.1%)、GBW07236 (SiO₂ 质量分数为 30.51%)、GBW07239 (SiO₂ 质量分数为 46.67%)、GBW07234 (SiO₂ 质量分数为 53.36%)、GBW07237 (SiO₂ 质量分数为 82.95%) 进行酸度实验,结果如图 2 所示。



1—GBW07165;2—GBW07236;3—GBW07239;
4—GBW07234;5—GBW07237

图 2 酸度实验

由图 2 中可以看出,盐酸+水的体积比在 6:4、7:3 时,提取效果均比较满意,选择使用盐酸+水体积比 6:4 为提取剂。

2.6 标准曲线和检出限

按照上述方法操作流程制备待测溶液,对二氧化硅标准工作液进行测定。以二氧化硅的质量浓度为横坐标 x , 相对应的光谱发射强度为纵坐标 y , 绘制标准工作曲线, 线性方程为 $y = 4\ 765.31x +$

121.93,相关系数为0.9999,二氧化硅的线性范围为0~62.5%。对全流程空白溶液进行连续测定11次,通过计算3倍标准偏差确定方法检出限为0.32%。

2.7 2种方法的对比

2.7.1 方法的准确度和精密度

选择金属矿国家一级标准物质 GBW07165

表4 2种方法的准确度和精密度

| 方法 | 金属矿标准物质 | GBW07165 | GBW07236 | GBW07239 | GBW07234 | GBW07237 |
|-----------------|------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|
| | SiO ₂ 认定值/% | 14.1±0.4 | 30.51±0.05 | 46.67±0.16 | 53.36±0.19 | 82.95±0.22 |
| 重量法 | 测定平均值/% | 14.15 | 30.09 | 46.11 | 52.76 | 82.66 |
| | RE/% | 0.38 | -1.37 | -1.20 | -1.13 | -0.35 |
| | RSD/% | 0.015 | 0.008 | 0.005 | 0.007 | 0.003 |
| 偏硼酸锂熔融-ICP-AES法 | 测定平均值/% | 14.06 | 30.54 | 46.64 | 53.33 | 82.88 |
| | RE/% | -0.28 | 0.09 | -0.06 | -0.05 | -0.08 |
| | RSD/% | 0.007 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.001 |

动物胶凝聚-重量法的具体操作为:准确称取矿样0.5000g于镍坩埚内,均匀覆盖氢氧化钠4g左右,置于高温箱式电炉,待温度升至700℃,保持15min后及时取出,冷却后置于250mL烧杯中,加入100mL盐酸,用带胶头玻璃棒不时转动镍坩埚,使盐酸能够充分与氢氧化钠反应,待反应完全,用少量体积比为(1+1)盐酸将镍坩埚冲洗干净后取出,将烧杯置于100℃恒温电热板上加热蒸发至湿盐状,取下冷却。向烧杯中加入5mL动物胶溶液,用玻璃棒搅拌5min,盖上玻璃皿放置过夜。过滤,滤液收集于250mL容量瓶中。用热的10%稀盐酸冲洗烧杯,用胶头玻璃棒将粘在烧杯壁上的细小湿盐一并擦洗于滤纸上,并用热稀盐酸沿滤纸边缘冲洗沉淀12次以上,待沉淀洗至白色即可。将滤纸包裹好的沉淀放置于干净的已恒重的瓷坩埚内,于高温箱式电炉内1000℃灰化,取出瓷坩埚,稍冷,放置于

(SiO₂质量分数为14.1%)、GBW07236(SiO₂质量分数为30.51%)、GBW07239(SiO₂质量分数为46.67%)、GBW07234(SiO₂质量分数为53.36%)、GBW07237(SiO₂质量分数为82.95%),分别采用本方法和动物胶凝聚-重量法对每个标准物质样品平行6份,取其平均值与标准物质认定值进行准确度和精密度考察,结果如表4所示。

干燥器中,待冷却30min后,称重,计算矿石中二氧化硅的含量。

2.7.2 多组分同时测定

采用动物胶凝聚-重量法测定二氧化硅时,由于熔剂为氢氧化钠,引入了大量的钠盐,故该方法不能测定氧化钠,可以选择:原子吸收分光光度法测定氧化钾、三氧化二铁;紫外-可见分光光度法测定三氧化二铝、二氧化钛、氧化锰;EDTA-容量法测定氧化钙、氧化镁。采用偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法进行前处理金属矿样,利用光谱法可同时测定多组分的优势对氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铝、二氧化钛、三氧化二铁、氧化锰进行同时分析。对金属矿国家一级标准物质GBW07234、GBW07237进行多组分同时测定的实验,并对2种方法的准确度(RE%)进行考察,详细数据如表5所示。从表5中可以看出,2种方法测

表5 2种方法测定多组分结果

%

| 组分 | GBW07234 | | | | | GBW07237 | | | | |
|--------------------------------|----------|------------|---------------|------------|---------------|----------|------------|---------------|------------|---------------|
| | 认定值 | 重量法 测定值 | RE/% (重量法) | 光谱法 测定值 | RE/% (光谱法) | 认定值 | 重量法 测定值 | RE/% (重量法) | 光谱法 测定值 | RE/% (光谱法) |
| K ₂ O | 2.71 | 2.540 | -6.27 | 2.640 | -2.58 | 0.990 | 1.0800 | 9.09 | 1.0300 | 4.04 |
| Na ₂ O | 3.21 | 无法测定 | — | 3.170 | -1.25 | 0.560 | 无法测定 | — | 0.5800 | 4.11 |
| CaO | 4.95 | 4.710 | -4.85 | 5.060 | 2.22 | 1.910 | 1.8000 | -5.76 | 1.8800 | -1.57 |
| MgO | 1.30 | 1.220 | -6.15 | 1.340 | 3.08 | 0.082 | 0.0890 | 8.66 | 0.0840 | 2.80 |
| Al ₂ O ₃ | 15.18 | 14.860 | -2.11 | 15.030 | -0.99 | 2.800 | 2.9800 | 6.43 | 2.8600 | 2.14 |
| TiO ₂ | 0.50 | 0.476 | -4.80 | 0.496 | -0.80 | 0.017 | 0.0162 | -4.71 | 0.0168 | -1.18 |
| Fe ₂ O ₃ | 12.25 | 12.390 | 1.14 | 12.180 | -0.57 | 3.500 | 3.3400 | -4.57 | 3.5600 | 1.71 |
| MnO | 0.12 | 0.112 | -6.67 | 0.122 | 1.67 | 0.026 | 0.0251 | -3.46 | 0.0258 | -0.77 |

定金属矿中多组分的准确度均满足地质矿产实验室测试质量管理规范的相关要求。

3 结论

利用偏硼酸锂熔融结合电感耦合等离子体发射光谱法测定有色金属矿中的 SiO_2 , 具有前处理过程易操作、重复性好、基体盐分少、对环境友好等特点。与传统动物胶凝聚-重量法进行了比较, 准确度和精密度均达到相关规范的分析要求, 且该方法可实现多组分同时分析, 提供了一种准确高效、测定范围宽、易操作、环保的分析方法。

参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析[M]. 第 4 版. 北京: 地质出版社, 2011.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23513.5—2009 锗精矿化学分析方法 第 5 部分: 二氧化硅量的测定 重量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-04-08.
- [3] 王吉, 向滢, 彭强, 等. 重量法测定烧结焊剂中石英[J]. 冶金分析, 2023, 43(6): 55-61.
- [4] 王娜, 滕新华, 王力强, 等. 酸溶-氟硅酸钾滴定法测定铅锌矿中的二氧化硅[J]. 冶金分析, 2015, 35(6): 65-69.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 3884.16—2014 铜精矿化学分析方法 第 16 部分 二氧化硅量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014-12-05.
- [6] 蔡玉曼, 许义方. 钛铁矿中二氧化硅的硅钼蓝分光光度法测定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 75-77.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8151.4—2012 锌精矿化学分析方法 第 4 部分: 二氧化硅量的测定 钼蓝分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012-12-31.
- [8] 赵伟, 夏传波, 姜云, 等. X 射线荧光光谱法测定透辉石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J]. 冶金分析, 2018, 38(3): 29-34.
- [9] 张元, 赵文志, 梁中恺, 等. 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法测定地球化学样品前处理条件的优化选择[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 245-250.
- [10] 高玉花, 宋传洪, 张同生, 等. 低温密闭碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石矿物中二氧化硅[J]. 化学分析计量, 2021, 30(10): 42-44.
- [11] 张丽萍, 孙启亮, 姚明星, 等. 偏硼酸锂-四硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定石膏中多组分含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(7): 741-747.
- [12] 李芳, 张静. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定岩棉中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2023, 43(8): 63-68.
- [13] 吴俊, 李策, 任小荣, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2022, 42(2): 33-39.
- [14] 陈硕, 李兵, 谭海军, 等. 高压密闭消解-ICP-OES 法同时测定赤泥中主量、次量与微量元素[J]. 现代化工, 2021, 41(5): 241-244.
- [15] 张丽萍, 孙启亮, 姚明星, 等. 偏硼酸锂-四硼酸锂-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定石膏中多组分含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(7): 741-747. ■

线性 α -烯烃直接合成技术获突破

10月16日, 国家能源集团北京低碳清洁能源研究院(以下简称低碳院)与荷兰埃因霍芬理工大学等合作开发的基于纯相 χ -碳化铁催化剂的高碳效率合成气直接制线性 α -烯烃技术取得重大突破。相关研究成果发表于《自然》期刊。

该研究通过纯相 χ -碳化铁催化剂, 实现煤炭、天然气或生物质转化得到的合成气直接转化为高端化学品线性 α -烯烃, 可大幅提高碳效率、降低二氧化碳生成, 为一步法制备高端线性 α -烯烃提供了新途径。研究成果提出“纯相碳化铁催化剂体系”新理论, 并将新技术命名为“FTLAO”技术。

线性 α -烯烃是合成高级聚烯烃、润滑油、高级洗涤剂等高端化学品的关键核心原料。目前世界上线性 α -烯烃主要采用乙烯齐聚技术制取, 但该技术生产成本低, 仅能生产偶数碳线性 α -烯烃。我国线性 α -烯烃进口依存度高, 价格居高不下, 严重制约了我国以线性 α -烯烃为关键原料的高端化工产业发展与更新迭代。因此, 开发自主知识产权的全新线性 α -烯烃合成技术途径对我国高端化工产业具有关键意义。

据悉, 该技术首先通过煤炭在高温下与氧气和水蒸气反应得到合成气作为原料, 再以水煤气变换反应调整合成气的成分, 随后在催化剂的作用下发生费托合成直接制线

性 α -烯烃反应, 得到混合线性 α -烯烃, 再经过分离即可得到纯化的单碳线性 α -烯烃。

该技术的二氧化碳生成量比现有技术降低 80%, 碳效率提升 50%以上, 在相同反应温度下的 α -烯烃产率为现有技术的 100 倍以上。该技术在 250℃~290℃的温和条件即可实现, 为线性 α -烯烃的大规模工业连续生产铺平了道路。

项目研究人员通过深入研究铁催化剂活性相本质, 提出了有别于传统氧化铁催化剂的全新思路, 原创了高碳效率、低二氧化碳、高活性的原创“纯相碳化铁催化剂体系”, 在世界上首次实现“纯相 χ -碳化铁”合成, 并与北京科技大学合作以环境电镜在世界上首次原位捕捉到“纯相 χ -碳化铁”的生成全过程。“纯相碳化铁催化剂”从活性相本质上提高了催化活性与碳效率, 提供了新的全碳数线性 α -烯烃合成技术路线, 为未来 C1 化学领域的研究与发展开启了新的大门。

据了解, 该成果依托低碳院牵头承担的“十四五”国家重点研发计划“低二氧化碳选择性合成气直接转化制长链 α -烯烃成套技术”项目, 并计划于 2026 年年底完成万吨级工业示范。该项技术成果分别入选工信部、国务院国资委 2023 年度重点产品、工艺“一条龙”应用示范方向, 以及中国科协 2023 年“科创中国”先导技术榜单。(中化新网)