



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102128900 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 201010587698. 3

(22) 申请日 2010. 12. 15

(71) 申请人 中国铝业股份有限公司

地址 100082 北京市海淀区西直门北大街
62 号

(72) 发明人 吴豫强 李跃平 张树朝

(74) 专利代理机构 中国有色金属工业专利中心
11028

代理人 李迎春 李子健

(51) Int. Cl.

G01N 30/14 (2006. 01)

G01N 30/02 (2006. 01)

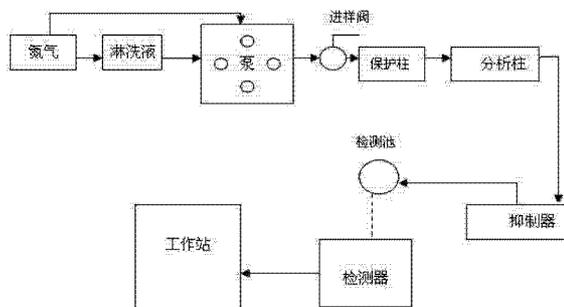
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种检测铝土矿成份的方法

(57) 摘要

一种检测铝土矿成份的方法, 涉及一种采用离子色谱电导检测铝土矿中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的方法。其特征在于检测过程采用离子色谱仪进行测试, 在选定的仪器测试条件下, 测定标准系列下 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的峰面积, 绘制标准曲线; 根据标准曲线、空白及样品值计算最终结果。本发明的方法, 用样量少; 样品前处理操作简便; 所用试剂均为无机试剂, 用量小, 无污染。采用的仪器分析方面所用仪器为离子色谱仪, 自动化程度高, 与传统的分光光度法、火焰原子吸收光谱法相比检测结果准确、可靠、简便、快速、环保。



1. 一种检测铝土矿成份的方法,其特征在于检测过程采用离子色谱仪进行测试,在选定的仪器测试条件下,测定标准系列下 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的峰面积,绘制标准曲线;根据标准曲线、空白及样品值计算最终结果。

2. 根据权利要求 1 所述的一种检测铝土矿成份的方法,其特征在于测试样的制备过程的步骤包括:

(1) 试样经研磨后过筛、干燥;准确称取干燥样品 0.05g ~ 0.5g,精确到 0.0001g,于微波消解罐中,加入 1 ~ 10 mL 硝酸、1 ~ 5mL 氢氟酸和 1 ~ 10mL 盐酸,混匀,旋紧消解罐盖后置于微波消解炉消解仪中,升温;

(2) 消解完成后放入加热仪中进行赶酸,以除去氮氧化物和氢氟酸;当样品溶液剩余约 1 ~ 2mL 时,停止赶酸,转移至 50mL 塑料容量瓶中,用亚沸水定容、摇匀待用;

(3) 准确移取 1 ~ 10mL 待用液至 50mL 塑料容量瓶中,用亚沸水定容、摇匀,制得测试样溶液。

3. 根据权利要求 1 所述的一种检测铝土矿成份的方法,其特征在于测试样测试过程是将测试样溶液通过 0.45 μ m 过滤膜进入离子色谱仪电导检测;选择离子色谱测试条件为: 10 ~ 30mmol/L 甲烷磺酸为淋洗液,淋洗流速为 0.8 ~ 1.2ml/min,抑制电流 50 ~ 60mA,采用 Ionpac CS12A 阳离子色谱柱,柱温和检测池温度为 20 ~ 30 $^{\circ}$ C,进样量 10 ~ 30 μ L。

一种检测铝土矿成份的方法

技术领域

[0001] 一种检测铝土矿成份的方法,涉及一种采用离子色谱电导检测铝土矿中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的方法。

背景技术

[0002] 铝土矿是氧化铝生产的重要原料。其主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 , 还有少量的 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、硫化物和 C, 以及微量的 Mn、Zn、Sr、Zr、Ga、Cr、Li 等的氧化物。随着铝工业的快速发展,铝土矿资源也日趋紧张起来,为了生产中更为高效地利用铝土矿,提高生产效率,需要对作为工艺流程第一步原材料的铝土矿的成份进行详细了解。

[0003] 目前,铝土矿试样的检测通常采用 $Na_2CO_3-H_3BO_3$ 、 $NaOH$ 、 $NaOH-Na_2O_2$ 、 $LiBO_2$ 等熔剂进行熔融,也可采用 $HF-HClO_4$ 、 $HF-H_2SO_4-HCl$ 混合酸分解试样,残渣用 $K_2S_2O_8$ 熔融处理。熔融时所用的坩埚为铂坩埚、银坩埚、刚玉坩埚和锆坩埚等。

[0004] 铝土矿中碱金属氧化物 K_2O 、 Na_2O 的含量一般为 0.01% ~ 1.0%,可采用火焰原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法测定。采用火焰原子发射光谱法时,溶液中盐类的性质、酸度及其他干扰离子的存在都会对 K、Na 的测定产生影响。采用火焰原子吸收光谱法时,无论是用 $HF-HClO_4$ 、 $HF-H_2SO_4-HCl$ 混合酸还是用无水 $LiBO_2$ 分解试样,都会有影响因素存在。

[0005] 铝土矿中 CaO 的含量一般为 0.01% ~ 3.0%,通常采用 EDTA 滴定法和火焰原子吸收光谱法测定。EDTA 滴定法需用甲基纤维素、六亚甲基四胺、铜试剂分离除去 Si、Fe、Al、Ti、Mn 等干扰元素后,在 pH=13 时,有三乙醇胺存在下,以钙试剂羧酸钠盐为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。火焰原子吸收光谱法存在一定的电离影响,需加入其他离子来消除。

[0006] 铝土矿中 MgO 的含量一般为 0.01% ~ 1.0%,通常采用二甲苯胺蓝 I-CTMAB 分光光度法和火焰原子吸收光谱法测定。前者用到多种有机试剂并需在 pH=10 的氨性介质中完成。后者存在基体中共存离子的干扰。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是针对上述已有技术存在的不足,提供一种检测结果准确、可靠、操作简便、快速、环保的检测铝土矿成份的方法。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0009] 一种检测铝土矿成份的方法,其特征在于检测过程采用离子色谱仪进行测试,在选定的仪器测试条件下,测定标准系列下 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的峰面积,绘制标准曲线;根据标准曲线、空白及样品值计算最终结果。

[0010] 本发明的一种检测铝土矿成份的方法,其特征在于测试样的制备过程的步骤包括:

(1) 试样经研磨后过筛、干燥;准确称取干燥样品 0.05g ~ 0.5g,精确到 0.0001g,于微波消解罐中,加入 1 ~ 10 mL 硝酸、1 ~ 5mL 氢氟酸和 1 ~ 10mL 盐酸,混匀,旋紧消解罐盖后置于微波消解炉消解仪中,升温程序见表 1;

表 1 微波消解升温程序

步骤	时间 (min)	功率 (W)	温度 (°C)
1	10	250	180
2	20	400	200
3	20	500	220
4	10	200	200

(2) 消解完成后放入加热仪中进行赶酸,以除去氮氧化物和氢氟酸;当样品溶液剩余约 1~2mL 时,停止赶酸,转移至 50mL 塑料容量瓶中,用亚沸水定容、摇匀待用;

(3) 准确移取 1~10mL 待用液至 50mL 塑料容量瓶中,用亚沸水定容、摇匀,制得测试样溶液。

[0011] 本发明的一种检测铝土矿成份的方法,其特征在于测试样测试过程是将测试样溶液通过 0.45 μ m 过滤膜进入离子色谱仪电导检测;选择离子色谱测试条件为:10~30mmol/L 甲烷磺酸为淋洗液,淋洗流速为 0.8~1.2ml/min,抑制电流 50~60mA,采用 Ionpac CS12A 阳离子色谱柱,柱温和检测池温度为 20~30 $^{\circ}$ C,进样量 10~30 μ L。

[0012] 本发明的一种检测铝土矿成份的方法,用样量仅 25 μ L,即实现一次进样 12min 内多种金属离子同时测定;样品前处理方面所用仪器为微波消解仪,操作简便;所用试剂均为无机试剂,用量小,无污染。采用的仪器分析方面所用仪器为离子色谱仪,自动化程度高,测试条件:20mmol/L 甲烷磺酸为淋洗液,淋洗流速为 1.0ml/min,抑制电流 59mA 可计算机调控。与传统的分光光度法、火焰原子吸收光谱法相比检测结果准确、可靠、简便、快速、环保。

附图说明

[0013] 图 1 是本发明所述的离子色谱工作流程图。

[0014] 图 2 是实验条件下的标准混合溶液色谱图。

[0015] 图 3 是实际实验样品色谱图。

具体实施方式

[0016] 一种检测铝土矿成份的方法,步骤包括:

样品前处理:

1) 试样经研磨后过筛、干燥。称取干燥样品 0.05g~0.5g(精确到 0.0001g)于微波消解罐中。

[0017] 2) 加入 1~10mL 硝酸、1~5mL 氢氟酸和 1~10mL 盐酸,混匀,旋紧消解罐盖后置于微波消解炉消解仪中。

[0018] 3) 消解升温程序见表 2。

[0019] 表 2 微波消解升温程序

步骤	时间 (min)	功率 (W)	温度 (°C)
1	10	250	180
2	20	400	200
3	20	500	220
4	10	200	200

4) 消解完成后放入加热仪中进行赶酸, 以除去氮氧化物和氢氟酸。当样品溶液剩余约 1 ~ 2mL 时, 停止赶酸, 转移至 50mL 塑料容量瓶中, 用亚沸水定容、摇匀待用。

[0020] 5) 准确移取 1 ~ 10mL 待用液至 50mL 塑料容量瓶中, 用亚沸水定容、摇匀即可。

[0021] 6) 将 5) 中所述溶液通过 0.45 μ m 过滤膜进入离子色谱仪电导检测。

[0022] 测试过程的离子色谱测试条件为: 10 ~ 30mmol/L 甲烷磺酸为淋洗液, 淋洗流速为 0.8 ~ 1.2ml/min, 抑制电流 50 ~ 60mA, 采用 Ionpac CS12A 阳离子色谱柱, 柱温和检测池温度为 20 ~ 30°C, 进样量 10 ~ 30 μ L。

[0023] 实施例 1

主要仪器和试剂

仪器 美国 DIONEX ICS-2500 型离子色谱仪; 配有 LC30 柱温箱、EG50 淋洗液发生器、ED50 电化学检测器、GP50 四元梯度泵、CSRS-ULTRA 抑制器、IonPac CS12A 阳离子色谱柱、IonPac CG12A 阳离子保护柱、Chromeleon 6.60 色谱工作站; ETHOS D 微波消解仪。见图 1 离子色谱工作流程图。

[0024] 试剂 实验用水均为石英亚沸蒸馏水。

[0025] 配制标准工作曲线的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 标准溶液可以在国家标准中心购买, 或用基准物质, 光谱纯物质配制。

[0026] 根据铝土矿中各阳离子的浓度, 将标准储备液稀释到所需浓度, 配制系列工作曲线, 一般为四个点, 使最高点的浓度略高于样品中离子的浓度。

[0027] 样品前处理

1、试样经研磨后过筛、干燥。准确称取干燥样品 0.1g (精确到 0.0001g) 于微波消解罐中, 加入 6mL 硝酸、2mL 氢氟酸和 2mL 盐酸, 混匀, 旋紧消解罐盖后置于微波消解炉消解仪中, 升温程序见表 3。

[0028] 表 3 微波消解升温程序

步骤	时间 (min)	功率 (W)	温度 (°C)
1	10	250	180
2	20	400	200
3	20	500	220
4	10	200	200

2、消解完成后放入加热仪中进行赶酸,以除去氮氧化物和氢氟酸。当样品溶液剩余约 1mL 时,停止赶酸,转移至 50mL 塑料容量瓶中,用亚沸水定容、摇匀待用。

[0029] 3、准确移取 2mL 待用液至 50mL 塑料容量瓶中,用亚沸水定容、摇匀即可。

[0030] 4、将 3 中所述溶液通过 0.45 μ m 过滤膜进入离子色谱仪检测。

[0031] 5、同条件做试剂空白。

[0032] 淋洗液条件的选择实验

对于一般常见阳离子的分离,通常采用盐酸或甲烷磺酸作为淋洗液。由于采用盐酸作淋洗液时,背景电导较高,而且必须采用化学抑制器,再生液试剂用量较大,加之操作繁琐,故选用甲烷磺酸作淋洗液,经阳离子自身再生抑制器后进行电导检测。淋洗液浓度分别为 10、15、20、25mmol/L 时,实验结果表明,当淋洗液浓度太小时被测 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不能实现完全分离,当淋洗液浓度太大时,造成不必要的浪费。综合考虑,本实验选 20mmol/L 甲烷磺酸作为淋洗液的浓度。

[0033] 淋洗液流速的实验

固定淋洗液浓度不变,改变淋洗液流速。分别进行 0.5ml/min、0.8ml/min、1.0ml/min、1.2ml/min 流速实验。结果发现 0.8 ~ 1.2ml/min 时 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 四种离子均能很好的分离,但流速越小各个阳离子的保留时间随之延长。故本实验选择淋洗液流速为 1.0ml/min,实现了分析周期短的特点。

[0034] 见实验条件下的标准混合溶液色谱图(见图 2)及实验样品色谱图(见图 3)。

[0035] 线性范围、相关系数及最小检测浓度

在相同的仪器测试条件下,将仪器软件标准曲线绘制方式设定为二次拟合,以各组分浓度及对应的峰面积绘制标准曲线。其标准曲线线性范围及相关系数,见表 4;由最低浓度标准溶液 8 次平行测量结果标准偏差的 3 倍确定方法检出限,见表 4。

[0036] 表 4 线性范围、相关系数及最小检测浓度

成分	线性回归方程	相关系数 (R^2)	检出限 (mg/L)
K^+	$y = 0.1136x + 0.0029$	1.0000	0.0012
Na^+	$y = 0.0725x + 0.0026$	1.0000	0.0029
Ca^{2+}	$y = 0.1346x + 0.0141$	0.9998	0.0028
Mg^{2+}	$y = 0.2261x + 0.0031$	1.0000	0.0097

检测某铝土矿的精密度实验

按本方法消解试样,将澄清试液稀释至合适倍数后,经 0.45 μ m 过滤膜进入离子色谱仪重复测定 8 次,其精密度见表 5

表 5 精密度实验

成分	浓度 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD(%)
K ⁺	0.3738; 0.3742; 0.3737; 0.3698; 0.3729; 0.3740; 0.3735; 0.3733	0.3732	0.38
Na ⁺	0.2038; 0.2045; 0.2101; 0.2035; 0.2105; 0.2041; 0.2029; 0.2035	0.2054	1.5
Ca ²⁺	0.1868; 0.1862; 0.1900; 0.1872; 0.1870; 0.1865; 0.1884; 0.1875	0.1875	0.66
Mg ²⁺	0.2061; 0.2059; 0.2057; 0.2064; 0.2057; 0.2060; 0.2055; 0.2060	0.2059	0.14

实验证明本方法测定铝土矿中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 的相对标准偏差 RSD(%) < 2.0%，方法的重现性好。

[0037] 检测某铝土矿的准确度实验

在样品中加入一定量的待测组分，按本方法消解试样，将澄清试液稀释至合适倍数后，经 0.45μm 过滤膜进入离子色谱仪重复测定 8 次，计算其回收率。见表 6

表 6 加标回收实验

成分	加入量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率(%)
K ⁺	0.50	0.5004	100.1
Na ⁺	0.20	0.1987	99.4
Ca ²⁺	0.20	0.2013	100.7
Mg ²⁺	0.20	0.2046	102.3

实验证明本方法测定铝土矿中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 离子的回收率在 95% ~ 105% 之间，符合实验要求。本方法准确可靠。

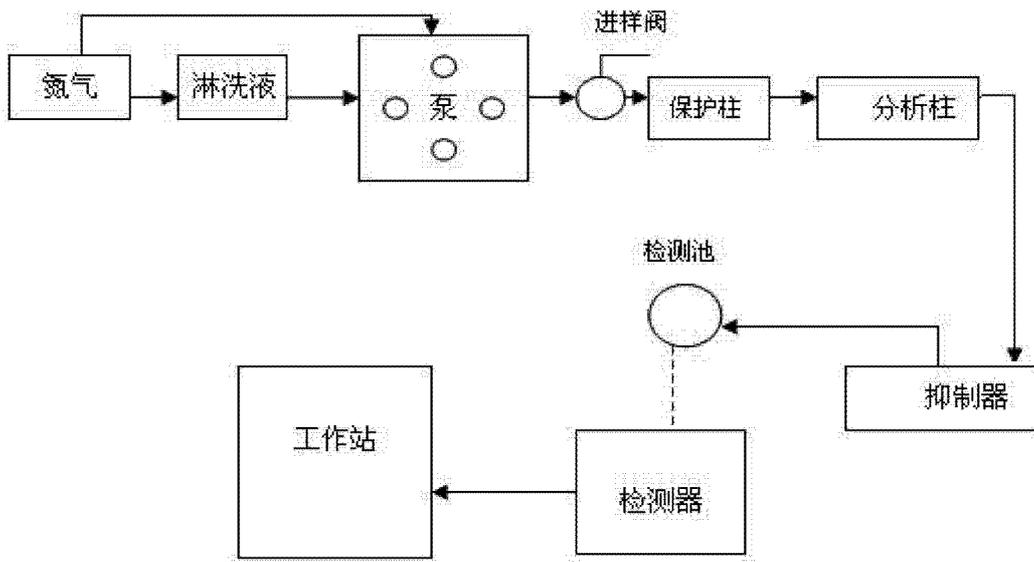


图 1

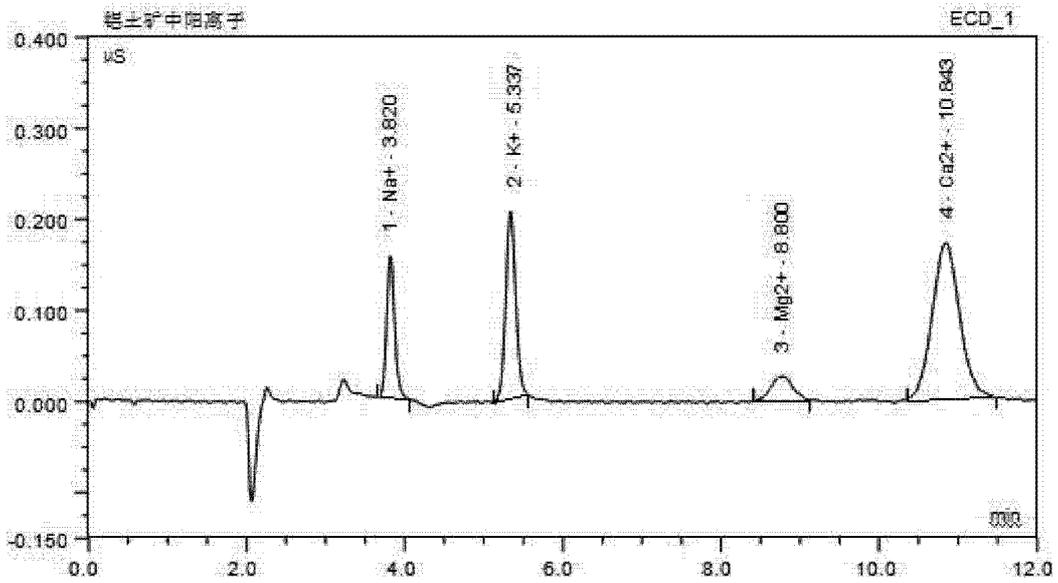


图 2

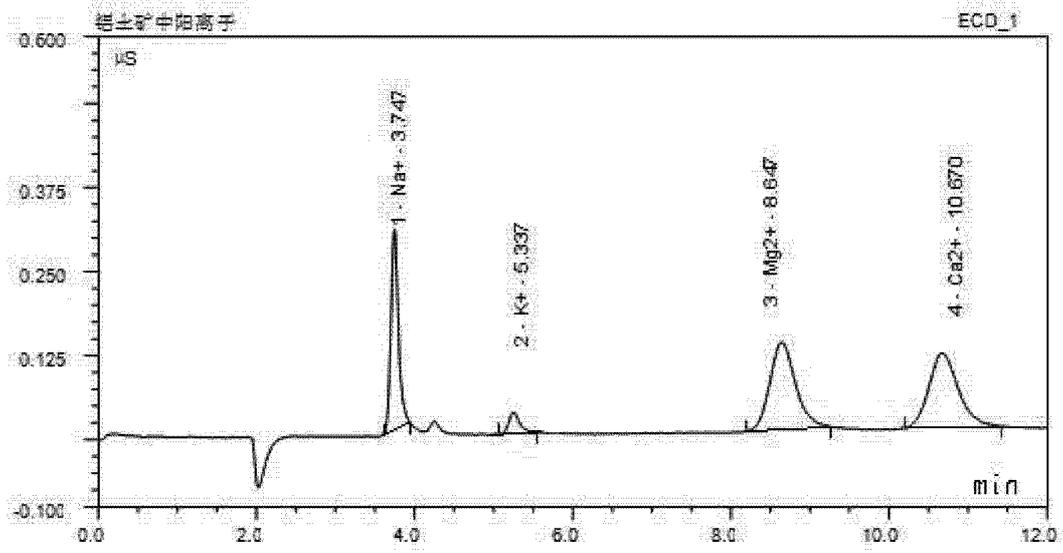


图 3