

钒钛磁铁矿样品中元素分析技术研究进展

张高庆

(攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要 随着钒钛磁铁矿深度开发利用,准确测定其中元素含量尤为必要。然而相同的元素可选择多种测定方法,且部分测定方法原理相同但细节上存在差异,使得检测人员难以选择合适的测定方法。对近 10 年来钒钛磁铁矿中样品前处理方法和测定方法进行了综述。重点对酸溶分解法、熔融分解法等样品前处理方法的所用试剂和应注意的技术细节进行了总结,对各种测定方法如容量法/滴定法、光度法、极谱法、原子吸收光谱法(AAS)、X 射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)原理、特点、干扰消除、研究现状等进行评述。采用固体样品直接进样技术,从而建立更加快速、环保的分析测试技术是下一步研究方向。

关键词 钒钛磁铁矿;前处理方法;分析测试技术

中图分类号:O657.31 O657.34 O657.63 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2024)12-1641-09

Research Progress of Elemental Analysis Techniques for Vanadium-Titanium Magnetite

ZHANG Gaoqing

(Vanadium and Titanium College, Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan 617000, China)

Abstract With the deep development and utilization of vanadium titanium magnetite, it is particularly necessary to accurately determine the element content. However, multiple analytical techniques can be selected for the same element, and some analytical techniques have the same principle but different operational details, thus making it difficult for detection personnel to select the appropriate method. The advances of preparation methods and analytical techniques in vanadium-titanium magnetite in recent decades were reviewed, and the reagents used and technical details that should be concerned of acid dissolution and alkali fusion were summarized. Beside, principle, characteristics, interference elimination and research status of various analytical techniques included volumetry/titration, photometry, polarography, atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were commented. The next research direction is to establish faster and more environmentally friendly analytical techniques by using solid sample direct injection technology.

Keywords vanadium-titanium magnetite; preparation methods; analytical techniques

收稿日期:2024-02-13 修回日期:2024-06-05

基金项目:四川省科技厅项目(2022NSFSC0307, 2023YFG0217);攀枝花市指导性科技计划项目(2023ZD-G-4);攀枝花学院校级项目(035200137)

作者简介:张高庆,男,讲师,主要从事钒钛产品分析测试方法开发研究。E-mail:zhanggaoqing@pzh. edu. cn

引用格式:张高庆. 钒钛磁铁矿样品中元素分析技术研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(12): 1641-1649.

ZHANG Gaoqing. Research Progress of Elemental Analysis Techniques for Vanadium-Titanium Magnetite[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(12): 1641-1649.

我国攀西钒钛磁铁矿资源量巨大,蕴藏的铁、钛、钒资源丰富^[1],还伴生有储量可观的其他组分如铬、钴、镍、镓、铈、铪、钼族等,是我国稀、贵金属资源宝库之一,综合利用价值较高,日益受到国内外的广泛关注。

随着钒钛磁铁矿中主要共、伴生组分铁、钒与钛被深度开发利用,剩下的铈、镓等也已开始回收利用,不同元素的回收利用流程及工艺对其中元素的最低含量要求不同,因此准确测定其中元素含量尤为必要。随着分析测试技术的不断发展,钒钛磁铁矿中各元素的测定方法众多,且不尽相同^[2],本文将进行分类概述。

钒钛磁铁矿前处理方式主要有酸溶分解法、熔融分解法、粉末压片法、熔融制样法等;测定方法有分光光度法、原子吸收光谱法(AAS)、X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。近年来,钒钛磁铁矿中各元素的测定方法研究工作有序推进,已经建立了 GB/T 42345—2023、GB/T 42346—2023 国家标准、T/CSTM 00374-00378 和 T/CSTM 00661 团体标准、DB 51/T 1781—2014 地方标准以及大量文献报道。然而相同的元素存在多种测定方法,以 V 的测定为例,可利用酸溶分解法、熔融分解法、粉末压片法、熔融制样法进行前处理,通过容量法、分光光度法、极谱法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等方法测定,且有些方法原理相同只是细节上存在差异,造成检测人员在测定方法选择上存在偏差。

本文阐述了近 10 年钒钛磁铁矿前处理方法及分析测试技术的进展情况,以期帮助相关检测实验室及检测人员根据测定条件选择恰当的测定方法。

1 样品前处理方法

样品前处理是样品测定的重要部分,也是保证测定结果准确性的前提。一般而言,样品不能直接用于进行分析,需预先前处理才能测定。不同测定方法对样品前处理要求不同,如 XRF 可直接测定固体样品,而 ICP-AES、ICP-MS、AAS、分光光度法等要求固体样品完全分解,使其中的目标元素全部无损失地进入溶液中。钒钛磁铁矿常用的前处理方法主要有酸溶分解法、熔融分解法、粉末压片法和熔融制片法等。

1.1 酸溶分解法

酸溶分解法是一种直接分解法,加热条件下样

品与无机酸反应后使其中的待测组分存在于溶液中^[3]。该方法操作简单,分解温度较低,引入杂质较少,甚至某些干扰元素因生成了挥发物而除去。一般选用的无机酸为盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、高氯酸等,其中盐酸和硝酸均可分解铁,硫酸可很好地溶解钛和钒,氢氟酸可完全溶解含硅化合物和钛,磷酸强络合 Fe^{3+} 加快溶样速度,高氯酸发烟可赶去氟离子防止影响其他元素的测定^[4-7]。由于钒钛磁铁矿中 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 SiO_2 及 Al_2O_3 等含量较高^[8],不能被单一的某种酸或某两种酸完全分解,所以常常采用多种酸组合分解,主要有 HF-HNO_3 ^[8-9]、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ ^[10-11]、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ ^[12-13]、 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ ^[14]、 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$ ^[15]、 $\text{HCl-HF-H}_2\text{SO}_4$ ^[6]、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF-HNO}_3$ ^[16-17]、 $\text{HCl-HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ ^[4,16,18-19]、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HF-HNO}_3$ ^[20-21]、 $\text{HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HCl-HNO}_3$ ^[5]、 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ ^[22] 混酸体系。

按操作方式不同,酸溶分解法分为敞开式酸溶法(电热板消解)和密闭式酸溶法(微波消解)。

敞开式酸溶法一般是将无机酸与样品置于敞开的消解容器中,在电热板上加热分解样品,从而将待测元素以离子形式存在于溶液中。但由于敞开加热会造成某些元素挥发损失,如 V 与 HF 发生反应生成 VF_5 (沸点只有 111 °C)而造成 V 挥发损失,可采用加入 H_3PO_4 与 V 生成磷钒杂多酸,从而有效抑制 V 的挥发损失^[21]。

微波消解法是基于微波能够穿过反应容器,直接将能量辐射到反应物上,通过产生热效应实现快速升温,能够在短时间内将样品消解完毕,从而有效提高消解效率。该方法具有高效省时、消耗试剂少、空白值低和挥发损失少等优点。微波消解选用硫磷混酸时,若温度控制不好易形成焦磷酸而影响溶样效果^[7];此外该法用酸少,酸度低,由于钒钛磁铁矿中二氧化钛等含量较高,而钛在酸度低时易水解干扰测定^[12,23],为此需加入络合剂使钛等易水解元素以络合物离子形态稳定存在,常用的络合剂主要为 F^- ^[8-9]。

1.2 熔融分解法

熔融分解法是一种间接分解法,高温作用下样品与熔剂发生复分解反应,转化为易溶于水或酸的新化合物,再以水或酸浸取,使其中的待测组分进入溶液中。熔融分解法由于反应物浓度和温度都相当高,因此分解能力强、效果好。

文献报道分解钒钛磁铁矿所用的熔剂有硼酸+碳酸钠(1:2)^[24]、过氧化钠^[17,20,25-27]、过氧化钠+氢

氧化钠^[28-33]、碳酸钠+四硼酸钠^[34]、碳酸钠+过氧化钠^[35-36]、氢氧化钾+过氧化钠^[16]。目前用来分解钒钛磁铁矿使用最多的熔剂是过氧化钠,主要因其强碱性和强氧化性而分解能力强,但过氧化钠加入量过多一方面干扰硫酸亚铁铵与钒的氧化还原反应造成滴定时终点不稳定而影响了钒的测定结果的准确性并且严重腐蚀坩埚,因此一般加入量少,可保证熔融效果的同时避免影响钒的准确测定和减少对坩埚的腐蚀^[20,29,31-32],减少坩埚带入的污染。与过氧化钠相比,过氧化钠+氢氧化钠分解能力不变,但对坩埚的腐蚀性较之更小,并且可经共沉淀作用分离富集钒,将钒以外的绝大部分阳离子如铁、钛、钙、镁以氢氧化物沉淀析出,钒则以离子的形式进入溶液中从而便于准确测定钒含量^[27,30-31]。此外,过氧化钠与碳酸钠混合后对钒钛磁铁矿分解能力也很强,在降低了熔融温度的同时易于浸取熔块^[36]。

熔融分解法虽然对钒钛磁铁矿分解较完全,但熔剂用量较大,造成溶液盐分过大,测定时产生高背景和盐析堵塞雾化器,影响结果测定的稳定性;熔剂本身的杂质和熔融时腐蚀坩埚引入的杂质,都会污染溶液而影响微量元素测定的准确性^[15]。

2 分析测试技术

钒钛磁铁矿的测定方法主要有容量法/滴定法、分光光度法、极谱法、原子吸收光谱法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等。容量法、滴定法、分光光度法和极谱法等准确可靠,测定成本低,但分析周期长、操作繁琐、试剂使用量大,不适于大批量样品测定;X 射线荧光光谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等具有分析速度快、多元素同时测定、测定范围宽等优势,但设备费用较高^[20,24,31,37]。对于同一目标元素而言,可采用多种测定方法测定,各检测实验室可根据实验室条件,综合考虑成本、样品量、测定周期等方面选择合适的测定方法。

2.1 容量法/滴定法

容量法/滴定法是将已知浓度的标准滴定溶液逐渐滴加至待测物质的溶液中,使标准滴定溶液与待测物质恰好完全反应,根据标准滴定溶液的浓度和所消耗的体积来确定出被测物质的含量。该法具有操作简便、成本低、准确等特点。

采用硫酸亚铁铵容量法测定钒钛磁铁矿中钒含量^[20],发现酸溶分解法得出的钒的测定值与标准样

品的标准值一致,而熔融分解法则总体上偏高,主要原因是过氧化钠具有强氧化性,干扰了硫酸亚铁铵标准滴定溶液与溶液中钒的氧化还原反应,导致硫酸亚铁铵标准滴定溶液过量加入,造成测定值比标准值偏高。因此,采用硫酸亚铁铵容量法测定钒钛磁铁矿中钒含量时应采用酸溶分解法并加入磷酸使钒生成磷钒杂多酸抑制 VF_5 的挥发,才能准确测定。

采用硫酸高铁铵滴定法测定钒钛磁铁矿中钛含量^[11,28,32],但其中的钒会干扰钛的测定,因此需要消除钒的干扰,可通过两种方法:1) 熔融分解并用沸水浸取,此时钒存在于溶液中而钛存在于沉淀中,再过滤除钒;2) 根据滴定法测得未扣除钒干扰的钛含量减去钒干扰量($0.32 \times$ 样品中五氧化二钒含量)得到钒钛磁铁矿中钛含量。此外,钨、钼、铌、锡、铀等的存在会干扰钛的测定,可加入草酸溶液掩蔽铌,因钒钛磁铁矿中钨、铀、锡、钼等含量很低,可忽略对钛的测定干扰。

采用重铬酸钾滴定法测定钒钛磁铁矿中全铁含量^[38-39],但钒和钛的干扰会影响全铁测定结果的准确性,因此应消除钒和钛的干扰。通过加入硫磷混酸抑制钛水解来消除钛的干扰;通过其他方法得出钒含量,根据滴定法测得未扣除钒干扰的全铁量再减去钒干扰量($1.096 \times$ 样品中钒含量)得到钒钛磁铁矿中全铁含量。

2.2 分光光度法

分光光度法是基于待测物质对光的吸收具有选择性,通过测定待测物质在某特定波长处或一定波长范围内的吸光度,从而实现定量分析的方法。该法具有操作简便、准确、灵敏度高等特点。

钒的分光光度法主要有 5-Br-PADAP 光度法^[12]、磷钨钒酸光度法^[25]。5-Br-PADAP 光度法主要原理为样品经酸分解后,利用浓 H_3PO_4 和氟化物分别消除铁和钛对钒的测定干扰,加入 5-Br-PADAP 和 H_2O_2 与钒反应形成三元络合物作为显色溶液,蒸馏水作为参比溶液,于分光光度计上波长 595 nm 处测量吸光度^[12]。然而 5-Br-PADAP 光度法显色时间长达 30 min,无法满足大批量钒钛磁铁矿中钒量的快速检测要求,因此刘晓婷^[25] 开发出磷钨钒酸光度法测定其中钒含量,显色时间大大缩短至 10 min,该法主要原理为样品经熔融分解后,经热水浸取再过滤后钒以钒酸盐形式存在溶液中而钛、铁、锆和稀土元素等以沉淀形式存在,避免对钒的测定干扰,在稀硫酸介质下,其中五价钒与磷酸、钨酸钠反应生成磷钨钒酸配合物,于分光光度计上 420 nm 测定得

到钒含量。

根据上述方法仅能测定出钒钛磁铁矿中钒含量,如需测定其中钛含量则需重新溶样再测定钛含量,因此王花利等^[26-27]分别开发出了一种一次溶样连续测定钒和钛含量的分析方法。王花利等^[26]采用过氧化钠熔样并以热水浸取、硝盐混酸酸化母液,取一定量母液加入硫磷混酸掩蔽 Fe^{3+} 的干扰,再加入 H_2O_2 显色,在蓝色滤光片下比色,从而测定出钒含量;吸取一定量母液,向其中加入两滴 H_2SO_4 ,再加入钨酸钠混合溶液加热至显色并冷却,在蓝色滤光片下比色,确定出钛含量。王荣社等^[27]采用过氧化钠熔样并以热水浸取,钒存在于上清液中而钛以沉淀形式存在相分离,往上清液中加入掩蔽剂(0.6% CyDTA-1% 氟化钠-5% 焦磷酸钠溶液),以 2,4-二硝基酚为指示剂并加入硫酸至无色,在 $\text{pH} = 1.0 \sim 2.5$ 的磷酸介质下,钒与 H_2O_2 、5-Br-PADAP 生成红色络合物,以空白溶液为参比,在分光光度计上于 590 nm 测定钒含量;在 0.5~2 mol/L 盐酸介质中溶解沉淀,四价钛与二安替比林甲烷形成稳定的黄色配合物,以空白溶液为参比,在分光光度计上于 390 nm 测定钛含量。

此外,分光光度法还可测定钒钛磁铁矿中镓和铌含量。分光光度法测定钒钛磁铁矿中镓的主要原理为样品经氢氧化钠+过氧化钠碱熔、热水浸取、过滤,所得滤液经酸化后,采用乙酸丁酯萃取、水反萃取分离富集镓,再根据 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)与镓反应生成红色络合物,在分光光度计于 545 nm 处测定出镓含量^[30]。分光光度法测定钒钛磁铁矿中铌的主要原理是样品经分解后,加入酒石酸以掩蔽钛和钒,再加入氯代磺酚 C 与铌充分形成深蓝色络合物作为显色溶液,通过在显色溶液中加入氢氟酸褪去铌的深蓝色络合物作为参比溶液,再于分光光度计上 660 nm 处测定铌含量^[6]。需注意的是,样品采用 HCl-HF 分解完全后再加硫酸加热至冒烟赶净氢氟酸,避免后续氯代磺酚 C 与铌形成的深蓝色络合物被消耗而影响铌的测定。

2.3 极谱法

极谱法是通过绘制电解过程中得到的电流-电位曲线,进行定量的电化学分析方法。该法具有简单方便、准确度高、分析成本低的特点。极谱法测定钒钛磁铁矿中的钒含量的主要原理:在 $\text{pH}=4.5$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中,邻菲罗啉在 $-0.82 \text{ V}(\text{vs. SCE})$ 处出现一灵敏极谱峰,当加入钒时邻菲罗啉极谱峰减小,在一定范围内邻菲罗啉极谱峰峰电流减小量与钒的加入量呈

线性关系^[10]。然而钒钛磁铁矿中的 Fe、Ti 和 Mn 干扰钒的测定,可通过调节溶液的 pH 值使 Fe 和 Ti 以沉淀形式分离,加入 F^- 与 Mn 和残留 Fe 及 Ti 生成稳定的络合物,从而消除对钒的测定干扰^[10]。

2.4 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法是基于待测元素的基态原子对其辐射特征谱线有吸收,根据吸收强度实现定量分析的方法。它具有抗干扰能力强、选择性好、检出限低、灵敏度高、准确度高、操作简便等优点。应用该法测定钒钛磁铁矿中钙和镁含量时,发现存在基体干扰和共存元素干扰。基体干扰的消除可采用基体匹配法;共存元素干扰的消除可通过加入释放剂氯化锶,与干扰元素发生反应生成更难解离的化合物,从而将待测元素钙和镁从干扰元素中释放出来并使之原子化^[34]。

2.5 X 射线荧光光谱法(XRF)

X 射线荧光光谱法基于物质中的原子经高能辐射激发后,放射出该元素特征 X 射线,根据特征 X 射线的强度确定该元素的含量。该法具有分析速度快、多元素同时测定、测定范围宽、制样简单等优点。

XRF 样品前处理方法主要有粉末压片法和熔融制样法。粉末压片法制样快速简便,可批量制样,缺点是易产生严重的粒度及矿物效应而无法保证测定结果的准确性^[40-42]。为此,一般研磨至 200 目(75 μm)可大大降低了粒度效应^[41,43-44],通过基体匹配法^[43]或内标法(Rh)^[41]可以有效减小基体效应。

熔融制样法能够有效地消除粉末制片法普遍存在的颗粒效应及矿物效应的影响,但基体效应和共存元素间的吸收-增强效应对测定结果造成的影响仍然存在,一般通过加入钴内标校正铁的基体效应^[45-46],采用回归法、基本参数法和理论 α 系数法校正消除基体效应及谱线重叠干扰^[37,40,47-48]。此外,熔融制样时需预先灼烧氧化处理样品防止腐蚀铂金坩埚,但在灼烧氧化过程中,样品中某些易挥发组分逃逸造成质量发生改变,进而样品中待测元素实际稀释比发生改变,影响测定结果的准确性。因此需先测定出烧失量,在建立校准曲线时输入烧失量进行归一化校正来消除所引起的误差效应^[37,40]。

2.6 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)

电感耦合等离子体原子发射光谱法是基于待测元素的原子或离子在电感耦合等离子炬 ICP 激发光源的作用下变成激发态,利用受激发态原子或离子返回到基态时所发射特征光谱的波长和强度来确定待测元素含量。该法具有多元素同时测定、分析

快、线性范围宽、精密度好、抗干扰强等优点。酸溶分解法或熔融分解法均可被用来分解样品,熔融分解法虽然分解样品完全,但所得溶液因盐分太大而产生盐析堵塞雾化器,为此一般通过稀释或加装氦气加湿器等方法解决^[36]。两种样品分解方法虽然原理和操作方法不同,但得到的测定值基本吻合^[16-17]。

ICP-AES 中主要存在光谱干扰和非光谱干扰。对于非光谱干扰,可通过基体匹配法消除基体效应的影响,即标准溶液中加入与样品含量相当的基体元素^[18,24]或者用钒钛磁铁矿标准物质制备而成的溶液作为标准溶液绘制标准曲线^[16,21]、共沉淀分离^[31]或者络合分离^[17]将待测元素与基体相分离、内标法^[49]消除基体元素的干扰。对于光谱干扰,可以选择“稳定性好、灵敏度高、基体影响小、共存元素干扰少”的分析谱线^[24,31],也可以通过建立元素间干扰系数法(IEC)模型^[50]来避免或消除。

2.7 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱法是利用电感耦合等离子体光源使元素离子化,通过测定质荷比(m/e)和该元素离子的相对强度来确定待测元素含量的超痕量分析技术。该法具有分析速度快、谱线简单、灵敏度高、检出限低、多元素同时测定等优点。由于熔融分解法空白本底高、盐度太大等,需稀释后方能测定,因此样品分解方法通常采用酸溶分解法。

ICP-MS 中的干扰大致可分为两类:质谱干扰,主要包括同质异位素、多原子离子等;另一类是非质谱干扰,如基体效应等。质谱干扰可通过扣除空白并选择相互无干扰的同位素作为分析同位素进行消除。非质谱干扰可采用内标法来消除基体效应^[8,19,51],如文献[8]以 Rh 为内标,克服了基体效应的干扰,明显改善测定结果的稳定性,完成了钒钛磁铁矿中的 As、Sn、Sb、Pb、Bi、Zn、Zr、Cu、Cr、Co、Mo、Ni 等 12 种元素的测定;文献[19]采用 Sc 校正⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁵⁹Co、⁶³Cu、⁷¹Ga,完成了对 GBW07224、GBW07227 和 BH0103 等标准物质的测定,测定值与认定值相符合;文献[51]采取双内标(¹¹⁵In 和 ¹⁸⁵Re)校正,以¹¹⁵In 校正¹⁰²Ru、¹⁰³Rh、¹⁰⁶Pd,以¹⁸⁵Re校正¹⁹²Os、¹⁹³Ir、¹⁹⁵Pt,完成了钒钛磁铁矿中铂族元素的测定。

3 结语与展望

目前,关于钒钛磁铁矿测定的文献报道较多,可采用酸溶分解法、熔融分解法、粉末压片法、熔融制样法等进行样品前处理,利用光度法、AAS、XRF、ICP-AES、ICP-MS 等测定技术测定其中主微量元

素含量。

样品前处理方面,酸溶分解法操作简单、本底低,但需注意防止某些元素的挥发损失和钛的水解影响测定;熔融分解法样品分解较完全,但溶液盐分及空白值较大,影响微量元素测定的准确性。使用固体样品直接进样技术如激光剥蚀进样系统,可避免样品前处理时引入杂质及样品分解不完全、减少试剂的使用和危废的排放,但可否应用于钒钛磁铁矿中元素含量的测定,值得下一步研究。

传统测定方法虽然准确,但分析效率低;AAS、ICP-AES、ICP-MS 需预先将样品处理为溶液,前处理流程较繁琐且消耗试剂,而 XRF 采用粉末压片法制备样品,样品前处理简单、分析快速准确,但如何去除粒度及矿物效应、提高灵敏度需进一步研究。

参考文献

- [1] 梅毅. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定钒钛高炉渣中钒、镓、铬、镍、钴[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 58-63.
MEI Yi. Determination of scandium, gallium, chromium, nickel, cobalt in the blast furnace slag of vanadium titanium magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 58-63.
- [2] 徐本平. 钒钛物料中钒钛化学物相分析现状及最新进展[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 18-23.
XU Benping. Current status and latest progress of chemical phase analysis of vanadium and titanium in vanadium and titanium containing metallurgical materials [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(2): 18-23.
- [3] WANG J H, LONG J Q, YANG F, et al. Open acid dissolution-ammonia solution extraction-ICP-OES rapid determination of 7 trace metal elements in soil[J]. Plos One, 2023, 18(10): e0292168. DOI: 10.1371/journal.pone.0292168.
- [4] 王铁, 亢德华, 于媛君, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中氧化锰、磷、铜、五氧化二钒、二氧化钛、氧化钙和氧化镁[J]. 冶金分析, 2012, 32(12): 42-46.
WANG Tie, KANG Dehua, YU Yuanjun, et al. Determination of manganese oxide, phosphorus, copper, vanadium pentoxide, titanium dioxide, calcium oxide and magnesium oxide in vanadium titanomagnetite ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(12): 42-46.

- [5] 朱丽琴. ICP-AES 测定钒钛磁铁矿中的主量元素和微量元素[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 2673-2675.
ZHU Liqin. Determination of major and trace elements in vanadium titanomagnetite by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(5): 2673-2675.
- [6] 周礼仙, 汪雪梅. 氯代磺酚 C 分光光度法测定钒钛磁铁矿中铌[J]. 冶金分析, 2019, 39(6): 70-75.
ZHOU Lixian, WANG Xuemei. Determination of niobium in vanadium-titanium magnetite by chlorosulfophenol C spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(6): 70-75.
- [7] 王越, 纪尹, 穆倩, 等. 酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定白云石和菱镁石中主次元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(7): 729-734.
WANG Yue, JI Yin, MU Qian, et al. Determination of major and minor elements in dolomite and magnesite by acid dissolution-inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(7): 729-734.
- [8] 成勇. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中杂质元素[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(11): 1329-1332.
CHENG Yong. ICP-MS determination of impurity elements in V-Ti magnetite[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(11): 1329-1332.
- [9] 成勇, 袁金红, 彭慧仙, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中锆铌钒铬[J]. 冶金分析, 2013, 33(12): 43-46.
CHENG Yong, YUAN Jinhong, PENG Huixian, et al. Determination of zirconium, niobium, vanadium and chromium in vanadium titanomagnetite ore by microwave digestion inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(12): 43-46.
- [10] 梁庆勋, 朱霞萍, 陈文, 等. 极谱法测定钒钛磁铁矿中钒[J]. 冶金分析, 2011, 31(6): 31-33.
LIANG Qingxun, ZHU Xiaping, CHEN Wen, et al. Determination of vanadium in vanadium-titanium magnetite by polarography[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(6): 31-33.
- [11] 刘晓婷. 滴定法测定钒钛磁铁矿中钛含量[J]. 北京石油化学学院学报, 2015, 23(2): 1-3.
LIU Xiaoting. Determination of titanium content in vanadium-titanium magnetite by titration[J]. Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology, 2015, 23(2): 1-3.
- [12] 尹继先, 朱霞萍, 梁庆勋, 等. 微波消解-分光光度法测定钒钛磁铁矿中的钒[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 719-722.
YI Jixian, ZHU Xiaping, LIANG Qingxun, et al. Determination of vanadium in vanadium-titanium magnetite ores by spectrophotometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6): 719-722.
- [13] 梁庆勋, 朱霞萍, 尹继先. 重铬酸钾滴定法测定钛铁时钒钛磁铁矿试样的微波消解研究[J]. 冶金分析, 2010, 30(7): 44-47.
LIANG Qingxun, ZHU Xiaping, YI Jixian. Study on microwave digestion of vanadium-titanium magnetite sample in the determination of titanium and iron by potassium dichromate titration[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(7): 44-47.
- [14] 瞿江. 硝酸-氢氟酸-高氯酸快速溶解——电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中的钒[J]. 中国金属通报, 2018(12): 178.
QU Jiang. Rapid dissolution of nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid; determination of vanadium in vanadium titanium magnetite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. China Metal Bulletin, 2018(12): 178.
- [15] 褚晓君, 姜炳南, 宫嘉辰. ICP 测定钒钛磁铁矿中的钒[J]. 有色矿冶, 2016, 32(3): 52-54.
CHU Xiaojun, JIANG Bingnan, GONG Jiachen. Study on the simultaneous determination of vanadium in vanadium-titanium Magnetite by ICP-AES[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2016, 32(3): 52-54.
- [16] 朱跃华, 冯永亮, 吕东海, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钒钛磁铁矿中铁钛钒[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 258-262.
ZHU Yuehua, FENG Yongliang, LYU Donghai, et al. Determination of Fe, Ti and V in vanadium titanomagnetite ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 258-262.
- [17] 蒙义舒, 王楠, 林凌宇, 等. ICP-OES 测定钒钛磁铁矿中的钪元素[J]. 广州化工, 2016, 44(22): 84-86.
MENG Yishu, WANG Lei, LIN Lingyu, et al. Determination of scandium in vanadium-titanium magnetite by ICP-OES[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(22): 84-86.
- [18] 陈涛. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中锌[J]. 冶金分析, 2019, 39(5): 77-80.
CHEN Tao. Determination of zinc in vanadium titanium magnetite by inductively coupled plasma atomic emission

- spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(5): 77-80.
- [19] 亢德华,王铁,于媛君,等. 电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中铬钴镍铜镓[J]. 冶金分析, 2013, 33(6): 9-13.
- KANG Dehua, WANG Tie, YU Yuanjun, et al. Determination of chromium, cobalt, nickel, copper and gallium in vanadium titano-magnetite by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(6): 9-13.
- [20] 张颖. 硫酸亚铁铵容量法测定钒钛磁铁矿中钒的两种分解样品方法对比[J]. 有色矿冶, 2015, 30(1): 51-53.
- ZHANG Ying. Comparison of two sample dissolution methods by using ammonium ferrous sulfate volumetric method to detect vanadium in vanadium titanium magnetite [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2015, 30(1): 51-53.
- [21] 刘向东,金丽. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钒钛磁铁矿中钒钛[J]. 有色矿冶, 2013, 29(4): 56-58.
- LIU Xiangdong, JIN Li. Determination of Ti V in vanadium titanomagnetite ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2013, 29(4): 56-58.
- [22] 魏轶,谈建安,余志峰,等. ICP-AES测定钛铁矿、钒钛磁铁矿中的钛[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1492-1495.
- WEI Yi, TAN Jian'an, YU Zhifeng, et al. determination of titanium in titanite iron ore and vanadium titanium-magnetite ores by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(3): 1492-1495.
- [23] 胡艳巧,赵烨,魏军,等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定钒钛矿中主次成分[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(3): 263-268.
- HU Yanqiao, ZHAO Ye, WEI Jun, et al. Determination of major and minor elements in zirconium-titanium ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(3): 263-268.
- [24] 牟英华,张鲁宁,胡维铸. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中钒和钛[J]. 冶金分析, 2021, 41(5): 57-62.
- MOU Yinghua, ZHANG Luning, HU Weizhu. Determination of vanadium and titanium in vanadium-titanium magnetite by alkali fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(5): 57-62.
- [25] 刘晓婷. 磷钨钒光度法测定钒钛磁铁矿中钒量[J]. 新疆有色金属, 2015, 38(3): 68-69.
- LIU Xiaoting. Determination of vanadium content in vanadium titanium magnetite by phosphotungstic vanadate photometric method [J]. Xinjiang Youse Jinshu, 2015, 38(3): 68-69.
- [26] 王花利,史维兴. 钒钛磁铁矿中 TiO_2 、 V_2O_5 含量的快速测定[J]. 科技风, 2014(10): 32.
- WANG Huali, SHI Weixing. Rapid determination of TiO_2 and V_2O_5 content in vanadium titanium magnetite [J]. Technology Wind, 2014(10): 32.
- [27] 王荣社,刘智鹏,李智涛,等. 钒钛磁铁矿中 V_2O_5 和 TiO_2 的连续测定[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 982-985.
- WANG Rongshe, LIU Zhipeng, LI Zhitao, et al. Continuous determination of V_2O_5 and TiO_2 in vanadium titano-magnetite [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 982-985.
- [28] 郑浩. 试论钒钛磁铁矿中二氧化钛的测定[J]. 世界有色金属, 2019(8): 217-218.
- ZHENG Hao. Discussion on the determination of titanium dioxide in vanadium-titanium magnetite [J]. World Nonferrous Metals, 2019(8): 217-218.
- [29] 罗宇,范本奕,叶元顺. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钒钛磁铁矿中钛钒铝钙铁镁硅[J]. 冶金管理, 2019(17): 43-44.
- LUO Yu, FAN Benyi, YE Yuanshun. Determination of titanium, vanadium, aluminum, calcium, iron, magnesium and silicon in vanadium titanium magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. China Steel Focus, 2019(17): 43-44.
- [30] 吴琳,朱霞萍,郝星杰,等. 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚光度法测定钒钛磁铁矿中痕量镓[J]. 冶金分析, 2015, 35(6): 61-64.
- WU Lin, ZHU Xiaping, HAO Xingjie, et al. Determination of trace gallium in vanadium titano-magnetite by 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(6): 61-64.
- [31] 肖芳,倪文山,毛香菊,等. 碱熔-共沉淀富集分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中痕量钪[J]. 冶金分析, 2021, 41(3): 56-61.
- XIAO Fang, NI Wenshan, MAO Xiangju, et al. Determination of trace scandium in vanadium-titanium magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with alkali fusion and co-precipitation enrichment separation [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(3): 56-61.
- [32] 白小叶,宫嘉辰. 快速测定钒钛磁铁矿中的二氧化钛-硫酸高铁铵滴定法[J]. 有色矿冶, 2017, 33(2): 50-52.
- BAI Xiaoye, GONG Jiachen. Rapid determination of titanium dioxide in vanadium titano-magnetite by high ferric ammonium sulfate titration [J]. Non-ferrous

- Mining and Metallurgy, 2017, 33(2): 50-52.
- [33] 李育霖. 电感耦合等离子体发射光谱仪测定钒钛磁铁矿中的 TiO_2 [J]. 化工矿产地质, 2013, 35(2): 120-124.
LI Yulin. Inductively coupled plasma emission spectrometry vanadium-titanium magnetite in the TiO_2 [J]. Geology of Chemical Minerals, 2013, 35(2): 120-124.
- [34] 闫月娥. 碱熔-火焰原子吸收光谱法测定钒钛磁铁矿中的钙和镁[J]. 广州化工, 2022, 50(19): 155-158.
YAN Yue'e. Determination of calcium and magnesium in vanadium-titanium magnetite by flame atomic absorption spectrometry with alkali fusion [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(19): 155-158.
- [35] 张小华. 三氯化钛-重铬酸钾滴定法快速测定钒钛磁铁矿全铁的探讨[J]. 民营科技, 2014(12): 37, 244.
ZHANG Xiaohua. Discussion on rapid determination of total iron in vanadium titanium magnetite by titanium trichloride potassium dichromate titration method[J]. Non-State Running Science and Technology Enterprises, 2014(12): 37, 244.
- [36] 王立平, 杨明灵, 张丽, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钒钛磁铁矿中钒钛钴镍[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 450-455.
WANG Liping, YANG Mingling, ZHANG Li, et al. Determination of V, Ti, Co and Ni in vanadium and titanomagnetite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 450-455.
- [37] 宫嘉辰, 白小叶, 姜炳南. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中 12 种组分[J]. 冶金分析, 2019, 39(2): 66-70.
GONG Jiachen, BAI Xiaoye, JIANG Bingnan. Determination of twelve components in vanadium-titanium magnetite ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(2): 66-70.
- [38] 李向超. 重铬酸钾容量法测定钒钛磁铁矿中全铁分析[J]. 石化技术, 2018, 25(8): 161-162.
LI Xiangchao. Determination of total iron in vanadium titanium magnetite by potassium dichromate capacity method[J]. Petrochemical Industry Technology, 2018, 25(8): 161-162.
- [39] 王鹏辉, 金留安, 曹爱华. 重铬酸钾滴定法结合 X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中全铁[J]. 冶金分析, 2014, 34(12): 17-22.
WANG Penghui, JIN Liuan, CAO Aihua. Determination of total iron in vanadium titanomagnetite by potassium dichromate titration in combination with X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12): 17-22.
- [40] 白云, 赵海峰. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中 12 种组分[J]. 现代冶金, 2017, 45(4): 25-30.
BAI Yun, ZHAO Haifeng. Determination of twelve components in vanadium-titanium magnetite ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Modern Transportation and Metallurgical Materials, 2017, 45(4): 25-30.
- [41] 王雪莲, 胡斯宪, 郭楠, 等. X 射线荧光光谱法同时测定钒钛磁铁矿中铁钛钒[J]. 四川地质学报, 2016, 36(3): 521-523.
WANG Xuelian, HU Sixian, GUO Nan, et al. Determination of Fe, Ti and V in vanadium titanomagnetite by XRF[J]. Acta Geologica Sichuan, 2016, 36(3): 521-523.
- [42] 龚俊滔, 赵能, 余念, 等. XRF 测定钒钛磁铁矿中铁、钒、钛和硅含量[J]. 广州化工, 2021, 49(2): 76-78.
GONG Juntao, ZHAO Neng, YU Nian, et al. Determination of iron, vanadium, titanium and silicon content in vanadium-titanium magnetite by XRF[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(2): 76-78.
- [43] 韩延兵, 曹珊, 马景治. X 射线荧光光谱法快速测定钒钛磁铁矿中的 Ti、Fe、P、V、Co[J]. 西北地质, 2017, 50(2): 224-230.
HAN Yanbing, CAO Shan, MA Jingzhi. Rapid determination of titanium, iron, phosphorus, vanadium and cobalt in titanomagnetite by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Northwestern Geology, 2017, 50(2): 224-230.
- [44] 卜兆杰, 王晓旋, 黄健强, 等. 粉末压片制样-X 射线荧光光谱(XRF)法测定钛铁矿中 TFe、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO、MgO 的含量[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(1): 17-20.
BU Zhaojie, WANG Xiaoxuan, Huang Jianqiang, et al. Determination of TFe, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO and MgO content in ilmenite by XRF with powder pressed method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(1): 17-20.
- [45] 胡斯宪, 王雪莲, 郭楠, 等. $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - LiBO_2 - LiF - Li_2CO_3 熔融矿样 XRF 测定钒钛磁铁矿中 Fe、V、Ti[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2017, 40(5): 697-700.
HU Sixian, WANG Xuelian, GUO Nan, et al. Determination of Fe, Ti and V in vanadium titanium magnetite by XRF with the aid of $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - LiBO_2 - LiF - Li_2CO_3 [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2017, 40(5): 697-700.
- [46] 张争京, 王凯, 张永文. X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中的主微量元素[J]. 理化检验-化学分册, 2014,

- 50(10):1274-1277.
- ZHANG Zhengjing, WANG Kai, ZHANG Yongwen. XRF determination of major and minor elements in vanadium titano-magnetite [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2014, 50(10):1274-1277.
- [47] 赵瑾,胡建春,曹吉祥,等. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿的主次成分[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(3):357-359.
- ZHAO Jin, HU Jianchun, CAO Jixiang, et al. XRF determination of major and minor components in vanadium titanium magnetite with sample preparation by fusion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2016, 52(3):357-359.
- [48] 仵利萍,刘卫. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中主次组分含量[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(9):1107-1109.
- WU Liping, LIU Wei. XRF determination of major and minor components in V and Ti-bearing magnetite with sample preparation by fusion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2013, 49(9):1107-1109.
- [49] 张藏淑,李景捷,邵光. ICP-AES 法测定钒钛磁铁矿及冶炼渣中痕量钒[J]. 北京科技大学学报, 1996(3): 290-294.
- ZHANG Zangshu, LI Jingjie, SHAO Guang. Determination of trace scandium in Vanadium-titanium magnetite and smelting slag by ICP-AES[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1996(3): 290-294.
- [50] 郭月芳. 钒钛磁铁矿中钛、钒、磷、钴、镍的测定[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(4):78-79.
- GUO Yuefang. The determine of Ti-V-P-Co-Ni in V-Ti magnetite[J]. Gansu Metallurgy, 2009, 31(4):78-79.
- [51] 邵坤,范建雄,杨常艳. 锑试金-电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿原矿中铂族元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(5):18-24.
- SHAO Kun, FAN Jianxiong, YANG Changyan. Determination of platinum group elements in vanadium-titanium magnetite raw ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with antimony fire assay[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5):18-24.