

# 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

陈 硕<sup>1</sup>, 李 兵<sup>2</sup>, 谭海军<sup>1</sup>, 胡振光<sup>2\*</sup>, 庄秀梅<sup>1</sup>

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541000;  
2. 中铝广西有色稀土开发有限公司, 广西 南宁 530000)

**摘要:**采用高压密闭的方法对赤泥进行样品消解,应用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对赤泥中主量、次量与微量元素进行了测定。通过实验确定了适宜的工作条件,分析了基体效应的干扰因素及消除方法,筛选并确定了各元素的分析谱线,探究了酸度效应、元素之间的干扰等情况。结果表明,本法加标回收率在92.1%~110.2%,检出限在0.000 559~0.083 916 mg/L,可很好地满足实际分析检测要求。

**关键词:**赤泥;密闭消解;ICP-OES;干扰消除;含量测定

**中图分类号:** O657.31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)05-0241-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.049

## Simultaneous determination of major, minor and trace elements in red mud by high-pressure closed digestion and ICP-OES

CHEN Shuo<sup>1</sup>, LI Bing<sup>2</sup>, TAN Hai-jun<sup>1</sup>, HU Zhen-guang<sup>2\*</sup>, ZHUANG Xiu-mei<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China;

2. Guangxi Nonferrous Rare Earth Development Co., Ltd., Aluminum Corporation of China, Nanning 530000, China)

**Abstract:** Red mud samples are digested by high-pressure closed method, and the major, minor and trace elements in the red mud are determined by inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES). Through experiments, the suitable working conditions are determined, and the interference factors and elimination methods of the matrix effect are analyzed. The analysis spectral lines of each element are screened and determined, and the acidity effects and the interference between elements are explored. It is shown that the recovery rate of this method is between 92.1% and 110.2%, and the detection limit is between 0.000 559 mg·L<sup>-1</sup> and 0.083 916 mg·L<sup>-1</sup>, which can well meet the actual analysis and detection requirements.

**Key words:** red mud; closed digestion; ICP-OES; interference elimination; content determination

赤泥是从铝土矿中提炼氧化铝后排出的工业固体废物,因氧化铁含量较大,外观呈红色或褐色,故称之为赤泥<sup>[1-2]</sup>。目前赤泥资源化利用方式较为分散,大都是强调从赤泥中进行有价金属元素回收或者利用赤泥的某方面特性<sup>[3]</sup>,而对赤泥利用的系统研究不足。未来应就赤泥资源化从简单回收利用或转换利用向高附加值过渡,并对利用后的赤泥进行无害化处置研究,防止造成二次污染<sup>[4]</sup>。针对上述问题,如何准确、快速同时测定赤泥的各成分含量,成为了一项必不可少的研究。电感耦合等离子体原子发射光谱仪<sup>[5-15]</sup>(ICP-OES)具有多元素分析(多达70种元素)、灵敏度高、基体效应低、较宽的线性动态范围、良好的精密度和重复性、元素间干扰小等特性,可快速、稳定、准确地对赤泥中多元素进行测定。本文中采用ICP-OES测定法,对赤泥中多种元素进行了同时测定,为赤泥综合利用及系统研究提

供数据参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:Ultima Expert LTICP-OES(HORIBA)。本实验采用的工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

参数	参数值
工作频率/MHz	40.68
RF功率/W	1000
积分时间/s	1
等离子气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	12.6
雾化器流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.9
护套气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.28
观测方式	垂直矩管侧向观测
入射狭缝	20 μm×6 mm

收稿日期:2020-07-24;修回日期:2021-03-21

作者简介:陈硕(1994-),男,硕士,研究方向为固废资源化利用,812715652@qq.com;胡振光(1975-),男,博士,高级工程师,研究方向为稀土冶金,通讯联系人,1403350946@qq.com。

试剂:盐酸( GR、36%)、硝酸( GR、65%)、氢氟酸( AR、40%)、高氯酸( GR、70%);各单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);实验室用水均为由超纯水机制得的超纯水(电阻率小于  $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ),实验中除 PTFE 消解罐外,所用器皿均用 20%  $\text{HNO}_3$  浸泡 3~6 h 后,用超纯水冲洗备用。

## 1.2 实验方法

将体积为 20 mL 的 PTFE 消解罐置于王水中浸泡过夜,纯水洗净,烘干待用。准确称取 0.200 g 已于  $100^\circ\text{C}$  烘干的赤泥(广西某铝厂),置于预处理的 PTFE 消解罐中;加数滴纯水润湿样品,分别依次向消解罐中加入 9 mL  $\text{HCl}$ 、3 mL  $\text{HNO}_3$ 、3 mL  $\text{HF}$ ,为安全起见,加料系数应小于 0.8;将消解罐置于磁力搅拌器上搅拌 1 h,密闭;放入不锈钢钢套中,放到烘箱中加热,将烘箱温度调至  $100^\circ\text{C}$ ,预热稳定 1 h,再升温至  $160^\circ\text{C}$  保持 6 h 消解。消解结束后,向消解罐中加入 1.5 mL 高氯酸,置于电热板上继续加热至白烟冒尽。向消解罐中加入 15 mL 2%  $\text{HNO}_3$ ,加热溶解盐类;迅速过滤(滤纸烘干,称量计算得滤渣质量小于 0.001 g),将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,用 2%  $\text{HNO}_3$  定容至刻度,混匀。在此实验条件下,同时做试剂空白实验。混合标准溶液的配制,将各单元素标准溶液逐级稀释,配制混合标准溶液,与待测样品基体保持一致,酸度保持一致。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的消解

在溶液分析实际测定时,溶液中所含酸的浓度以及溶解固体量增加,溶液的密度、黏度、表面张力也会随之增大,这样会使得雾化率、元素测定的信号强度降低,从而造成干扰。各种无机酸的影响按以下次序递增: $\text{HCl}<\text{HNO}_3<\text{HClO}_4<\text{H}_2\text{SO}_4<\text{H}_3\text{PO}_4$ 。故对样品消解时不采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。由于赤泥的多样性和复杂性,采用混酸高压密闭对样品进行消解,高压密闭消解优点是试剂用量小,环境污染小,除硅以外(硅以四氟化硅形式挥发)待测元素无损失。结果表明,采用 15 mL  $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$ (9:3:3)混酸高压密闭消解时,溶液澄清透明、无浑浊及无残渣。

### 2.2 ICP-OES 分析的主要干扰及其消除

ICP-OES 在元素分析的过程中,由于待测样品基体的复杂性和不可知性,会产生各类干扰,从而直接影响样品分析结果的准确性。根据干扰的来源可

以分为光谱干扰及非光谱干扰。本文中光谱干扰通过选择较理想的分析线、采用高分辨率仪器、基体保持一致等方法来进行光谱校正及消除干扰。通过选择适宜的操作参数—功率、载气流量、观测高度,同时采用垂直矩管侧向观测等方式来削弱电离干扰。除此之外,还需考虑记忆效应的影响,本文中通过配制一定浓度的酸液对仪器进行清洗,清洗后用空白溶液进行检测,以确保清洗干净,同时采用旋流雾化室来削弱记忆效应的影响。要准确地分析数据,除了针对性消除干扰外,还需对整个分析过程进行质控管理,通过采取空白样品对照、仪器精密度和准确度测定、加标回收等措施进行质量控制。

### 2.3 酸度的影响

实验考察了硝酸酸度对元素检测的影响。赤泥中 Fe 元素为含量最高的基体元素,选择 Fe 元素为检测元素,配制 6 份溶液,每份溶液中 Fe 元素浓度保持为 5 mg/L,介质均为硝酸,酸浓度依次为 0%、2%、4%、6%、8%、10%。结果表明,在酸度 0%~10% 范围内,检测结果趋于稳定。

### 2.4 共存元素干扰

赤泥中,基体组分复杂,通过实验确定各主次量元素之间的相互干扰。本文中通过配制一组已知浓度的待测元素混合溶液,以单元素标准溶液作标准曲线,对其进行测定,测定结果见表 2。实验表明,只要选取了合适的分析谱线,元素之间的干扰可以忽略不计。

表 2 共存元素干扰试验 mg/L

元素	配制浓度	测定浓度	元素	配制浓度	测定浓度
Al	20	19.612	Cr	5	5.385
Fe	20	20.66	Pb	10	9.889
Mn	20	19.198	Ba	10	10.424
V	20	20.690	Ti	5	4.820
Mg	10	10.841	Sc	5	4.961
Na	5	5.087	Ni	10	9.929
Ca	10	9.728	P	10	10.103
Cu	10	9.812	Y	5	5.014
Zr	10	10.856	La	5	5.028
Co	10	10.146	Ce	5	4.973
Er	5	5.082	Tm	5	5.026
Pr	5	5.009	Dy	5	5.241
Nd	5	4.939	Ho	5	5.162
Sm	5	5.003	Gd	5	5.429
Eu	5	4.940	Yb	5	5.319
Tb	5	5.054	Lu	5	5.109

## 2.5 分析线的选择

对于谱线的选择概括为:应选择 BEC 值较低的谱线;根据待测元素的浓度范围,谱线强度并非越高越好(高浓度元素选择较低灵敏度谱线,低浓度元素选择较高灵敏度谱线);标准曲线线性关系好的谱线(理论上,干扰越少线性关系越好);选择峰形对称、趋近于正态分布、基线平缓、周围杂峰较少的谱线。综上分析,经实验给出待测元素浓度范围,参考 MASTER-谱线强度剖面集成工具推荐谱线,结合实验给出待测元素最佳分析谱线见表 3。

表 3 检测分析线、标准曲线的  $R^2$  及 BEC 值

元素	分析线/nm	$R^2$	BEC/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
Al	396.152	0.999971	0.1793
Na	589.529	0.99945	0.2022
Fe	238.863	0.999991	0.1116
Ca	317.933	0.99981	0.5558
Mg	279.533	0.99983	0.02135
Mn	293.931	0.99985	0.002
V	290.881	0.999823	0.1548
Cu	324.754	0.999765	0.1168
Zr	256.887	0.99998	0.03237
Co	228.615	0.999996	0.03064
Ni	221.650	0.99981	0.0023
P	214.915	0.99917	1.216
Cr	205.571	0.99993	0.05493
Pb	220.353	0.999838	0.2186
Ba	233.527	0.999988	0.02579
Ti	368.520	0.99968	0.01391
La	379.576	0.99992	0.02867
Ce	413.765	0.99994	0.2747
Pr	417.939	0.99989	0.6886
Nd	401.225	0.99995	0.0922
Sm	356.827	0.999994	0.1888
Eu	420.505	0.999687	0.00218
Gd	310.050	0.99997	0.147
Tb	350.917	0.999999	0.1874
Dy	340.780	0.9994	0.00239
Ho	339.898	0.99984	0.2034
Er	349.910	0.999841	0.0329
Tm	379.576	0.999989	0.075
Yb	222.446	0.9998	0.0895
Lu	261.542	0.999999	0.00610
Y	371.029	0.99953	0.04003
Sc	424.682	0.99988	0.01501

## 2.6 样品中各元素含量的测定

将仪器性能调试最佳,测定样品中各元素的含量,平行 3 次,结果见表 4。

表 4 赤泥各元素质量分数 %

元素	含量	元素	含量	元素	含量
Al	10.2	Ti	3.65	Nd	0.0168
Fe	22.6	P	0.055	Sm	0.004
Na	5.177	Cr	0.619	Eu	0.003
Ca	10.79	Pb	0.014	Gd	0.0029
Mg	0.228	Ba	0.0069	Tb	0.0019
Mn	0.1093	La	0.0289	Dy	0.0088
V	0.057	Ce	0.0564	Ho	0.0028
Cu	0.0112	Y	0.0335	Er	0.003
Zr	0.2714	Sc	0.0100	Tm	0.0007
Co	0.008	Pr	0.0098	Yb	0.0185
Ni	0.125	Lu	0.0016	REO	0.2027

## 2.7 方法回收实验

在样品中加入适量相应的国家标准溶液进行加标回收实验,平行测定 3 次,测得平均回收率结果见表 5。可以看出,赤泥中各元素的加标回收率在 92.1%~110.2%,测定误差在  $\pm 11\%$ ,测定结果准确可靠。

表 5 赤泥中各元素的加标回收率

元素	原始值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	平均 回收率/%
Al	3.265	2	5.223	97.9
Na	1.657	2	3.539	94.1
Fe	7.234	2	9.329	104.8
Ca	3.452	2	5.416	98.2
Ti	1.168	2	3.293	106.3
Mn	0.875	0.5	1.357	96.4
V	0.458	0.5	0.937	95.8
Cr	4.953	0.5	5.504	110.2
Zr	2.171	0.5	2.688	103.3
P	0.437	0.5	0.907	94.0
Mg	1.827	0.5	2.364	107.4
La	0.231	0.5	0.730	99.7
Ce	0.451	0.5	0.941	98.0
Y	0.268	0.5	0.772	100.8
Pb	0.224	0.2	0.415	95.6
Ni	0.200	0.2	0.394	97.0
Co	0.129	0.2	0.326	98.4
Cu	0.179	0.2	0.375	98.1

续表

元素	原始值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	加标量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	测定量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	平均 回收率/%
Ba	0.307	0.2	0.493	93.0
Nd	0.269	0.2	0.470	100.5
Sm	0.064	0.2	0.260	98.2
Eu	0.0483	0.2	0.233	92.1
Gd	0.0464	0.2	0.263	108.5
Tb	0.031	0.2	0.225	97.1
Dy	0.140	0.2	0.348	103.9
Ho	0.046	0.2	0.249	101.5
Er	0.048	0.2	0.247	99.5
Tm	0.012	0.2	0.215	101.7
Yb	0.2955	0.2	0.501	102.9
Lu	0.026	0.2	0.221	97.5
Pr	0.157	0.2	0.348	95.7
Sc	0.161	0.2	0.360	99.7

### 2.8 方法的检出限

在拟定的实验条件下,对试剂空白溶液进行 11 次连续测定,计算出检测限 ( $n = 11, k = 3$ ) 以测定结果的 3 倍标准偏差为方法的检出限,结果见表 6。

表 6 赤泥中各元素的检出限

元素	标准偏差	检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	元素	标准偏差	检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )
Al	0.004612	0.013846	La	0.002815	0.008445
Fe	0.007338	0.022013	Ce	0.011094	0.033284
Na	0.006846	0.020537	Y	0.003488	0.010463
Ca	0.015745	0.047234	Sc	0.000373	0.001119
Mg	0.004658	0.013973	Pr	0.027972	0.083916
Mn	0.018546	0.055639	Lu	0.000261	0.000783
V	0.007158	0.021475	Nd	0.005508	0.016525
Cu	0.001551	0.004653	Sm	0.006339	0.019018
Zr	0.005088	0.015265	Eu	0.002088	0.006264
Co	0.005475	0.016425	Gd	0.005358	0.016072
Ni	0.004667	0.014001	Tb	0.006317	0.018952
Ti	0.001331	0.003994	Dy	0.004470	0.0134105
P	0.005424	0.016272	Ho	0.009178	0.027535
Cr	0.001553	0.004659	Er	0.000991	0.002973
Pb	0.007156	0.021467	Tm	0.001002	0.003007
Ba	0.000780	0.002348	Yb	0.000186	0.000559

### 3 结论

建立了一种混酸高压密闭消解赤泥, ICP-OES

测定赤泥中多种元素的方法,拟定了适宜的工作条件,分析了基体效应的干扰及消除,筛选并确定了各元素的分析谱线,探究了酸度效应、元素之间的干扰等情况,极大地削弱了各类因素所带来的干扰。通过实验实际测样结果表明,本文中各元素的分析谱线可行有效,加标回收率在 92.1%~110.2%,检出限在 0.000 559~0.083 916,可很好地满足实际分析检测要求,同时该方法具有检出限低、线性范围宽、灵敏度高优点,可用于各类矿石及相关材料中主量、次量与痕量多种元素的同时测定,为赤泥综合利用及系统研究提供数据参考。

### 参考文献

- [1] 杨凌云. 拜耳法氧化铝赤泥无害化处理探讨[J]. 化工管理, 2019, (23): 55-56.
- [2] 吴世超, 朱立新, 孙体昌, 等. 赤泥综合利用现状及展望[J]. 金属矿山, 2019, (6): 38-44.
- [3] 周发星. 赤泥中有价金属提取与综合利用进展[J]. 中国金属通报, 2019, (10): 274-275.
- [4] 李彬, 张宝华, 宁平, 等. 赤泥资源化利用和安全处理现状与展望[J]. 化工进展, 2018, 37(2): 714-723.
- [5] 李纯浪, 白家源, 杨绍辉, 等. ICP-OES 连续测定硫化矿石中锌、铜、锡、铁、硫、铅、钨、钼、银、镉十种元素[J]. 世界有色金属, 2019, (20): 293-295.
- [6] 王贵超, 贾帅广, 罗勉, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝镁锰钨合金导线中的镁锰钨含量[J]. 湖南有色金属, 2019, 35(6): 67-71.
- [7] 冯宗平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中 16 种元素[J]. 冶金分析, 2019, 39(11): 57-62.
- [8] 任冬, 刘彤彤, 刘安安, 等. 高压密闭消解处理草酸-草酸铵浸提剂方法的改进[J]. 中国土壤与肥料, 2019, (3): 198-201.
- [9] 胡艳巧, 程文翠, 支云川, 等. 四酸溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中多种元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(11): 1312-1316.
- [10] 薛泽春, 李连之, 刘颖, 等. ICP-AES 测定赤泥中的 16 种元素[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 3092-3095.
- [11] 吴伟明. 赤泥矿中的稀土元素测定方法的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(3): 76-79.
- [12] 王红丽. ICP-AES 测定锰矿中的微量元素[J]. 江西科学, 2010, 28(6): 810-813.
- [13] 杨开放. ICP-OES 常见干扰类型及校正方法探讨[J]. 化学分析计量, 2016, 25(3): 73-76.
- [14] Barbora Ticová, Karel Novotný, Viktor Kanický. Comparison of different spectral resolution ICP-OES spectrometers for the determination of rare earth elements[J]. Chemical Papers, 2019, 73(12): 2913-2921.
- [15] Kenneth Neubauer. How to choose the correct wavelength in ICP-OES[J]. Spectroscopy, 2019, 34(8): 24-26. ■