

# ICP-OES 法测定铁系复合催化剂回收制备过程中 9 种金属元素

沈梦姣\*, 张天强

(浙江医药股份有限公司昌海生物分公司, 浙江 绍兴 312000)

**摘要:**建立了一种电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁系复合催化剂回收制备过程中几个重要金属元素 Fe、Zn、In、Pb、Mn、Ca、Cr、Cu、Al 含量的分析方法。考察了仪器 RF 功率、雾化器流速、观测高度对每个元素信噪比的影响, 经过正交试验得出在 1.2 kW 的 RF 功率、0.8 L/min 的雾化器流速、9 mm 的观测高度下, 一定范围内 9 种元素都具有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.999 9, 各元素标准物质的测定结果与标准值差别较小, 重复性 RSD 分别为 0.30%、0.70%、0.90%、1.72%、0.39%、1.36%、1.25%、0.35%、0.43%, 各元素加样回收率分别为 101.8%、105.6%、101.5%、101.5%、98.4%、99.3%、101.2%、105.2%、107.3%。结果显示, 该方法具有较高的稳定性和准确性, 满足车间回收生产催化剂过程中样品的检测。

**关键词:**ICP-OES; 催化剂回收; 铁系复合催化剂

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)11-0262-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.045

## Determination of 9 metal elements in recovery process of iron-series composite catalysts by ICP-OES method

SHEN Meng-jiao\*, ZHANG Tian-qiang

(Changhai Biological Company, Zhejiang Medicine Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** An inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method (ICP-OES) is developed for detecting the contents of several important metal elements such as Fe, Zn, In, Pb, Mn, Ca, Cr, Cu and Al in the recovery and preparation of iron-series composite catalysts. The influences of instrument RF power, atomizer flow rate and observation height on the SNR of each element are explored. It is concluded that under a RF power of 1.2 kW, an atomizer flow rate of 0.8 L/min and an observation height of 9 mm, these nine elements show a good linear relationship within a certain content range, and the correlation coefficients are all greater than 0.999 9. The measured results of standard reference materials for various elements show small deviations from the standard values, RSDs for 9 metal elements are 0.30%, 0.70%, 0.90%, 1.72%, 0.39%, 1.36%, 1.25%, 0.35% and 0.43%, respectively, and the recovery rates are 101.8%, 105.6%, 101.5%, 101.5%, 98.4%, 99.3%, 101.2%, 105.2%, 107.3%, respectively. It is shown that this method has high stability and accuracy, and can meet the demand for sample detection in the catalysts recovery and production processes at workshop.

**Key words:** ICP-OES; catalyst recovery; iron-series composite catalyst

铁系复合催化剂是工业生产过程中应用较为广泛的化学物质, 催化剂中各金属元素的含量直接影响催化效果。催化剂在使用过程中因金属的流失、积碳、载体的改变等因素会导致催化剂失去催化效果, 回收失去催化效果的催化剂中的金属元素越来越成为研究者的课题<sup>[1-8]</sup>, 各种不同的元素通过合适的方法回收再利用。为此本文中开发一种可以同时测定铁系催化剂回收制备过程中几个重要金属元素 Fe、Zn、In、Pb、Mn、Ca、Cr、Cu、Al 的分析方法, 通过对回收样品中金属元素的含量分析再补加重新制备, 为催化剂回收制备过程起到指导意义。

现有测定金属元素含量的分析方法有原子吸收光谱法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法。原子吸收光谱法<sup>[9]</sup>和原子吸收分光光度法一次只能测定一种元素, 对多元素的测定操作复杂耗时长; 电感耦

合等离子体质谱法适用于测定样品中痕量元素的含量<sup>[10-12]</sup>, 由于测试样品中需要同时测定多种元素, 并且样品中金属元素含量为常量, 所以选取电感耦合等离子体原子发射光谱法进行样品测定<sup>[13-15]</sup>。

本文中将通过筛选优化仪器测定参数、建立外标标准曲线、验证分析方法的可行性等方面, 建立一种电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁系复合催化剂回收制备过程中几个重要金属元素 Fe、Zn、In、Pb、Mn、Ca、Cr、Cu、Al 的分析方法, 满足生产催化剂过程中样品的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

仪器: 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 5800 (美国, Agilent)。

试剂: Fe、In、Ca 单元素标准溶液储备液 (国家

收稿日期: 2025-01-13; 修回日期: 2025-08-27

作者简介: 沈梦姣 (1991-), 女, 本科, 工程师, 从事有机、无机相关分析检测及检测方法研发, 通讯联系人, 15257583665@163.com。

有色金属及电子材料分析检测中心), Cr、Cu、Al、Mn、Zn、Pb 混和标准溶液储备液(安捷伦科技有限公司), 硝酸优级纯(国药集团化学试剂有限公司), 超纯水(密理博超纯水机制得, 电阻率 18.2 M $\Omega$ ·cm), 高纯氩 99.999%(新昌县新工气体有限公司)

## 1.2 方法原理

电感耦合等离子体原子发射光谱是以等离子体为激发光源的原子发射光谱法, 样品由氩气为载气引入雾化系统进行雾化后, 再以气溶胶的形式进入等离子体中心通道, 在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发, 发射出所含元素的特征谱线。根据各元素特征谱线的存在与否, 鉴别样品中是否含有某种元素来进行定性分析, 根据特征谱线的强度测试来进行定量分析, 适合从痕量到常量的多种元素分析<sup>[10]</sup>。

## 1.3 标准溶液的配制

将 Fe、In、Ca 单元素标准溶液储备液用 2% 的硝酸溶液稀释制成系列标准工作溶液, 其中 Fe 的浓度分别为 4.0、8.0、12、16、20、30 mg/L; In 的浓度分别为 0.4、0.8、1.6、2.4、3.2、4.0 mg/L; Ca 的浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mg/L。将 Cr、Cu、Al、Mn、Zn、Pb 混和标准溶液储备液用 2% 的硝酸溶液稀释制成 Cr、Cu、Al、Mn、Zn、Pb 浓度分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0 mg/L 的标准工作溶液。

## 1.4 样品溶液的配制

车间生产过程中将废催化剂溶解成硝酸溶液后待分析检测, 避免样品中少量颗粒状固体堵塞仪器进样系统需用 0.22  $\mu$ m 的滤膜过滤, 取一定量过滤后待测样品用 2% 的硝酸溶液稀释至适宜浓度制成供试品溶液。

# 2 方法参数优化和结果讨论

## 2.1 元素波长选择

根据观察每个元素推荐的检测波长, 对比每个元素不同波长下的强度和波长的所有可能的干扰波长, 以及该干扰波长对目标波长可能造成的干扰。

Al 元素的推荐波长有 396.152、167.01、237.312 nm, 通过观察每个波长下的干扰, 对比强度, 看到 396.152 nm 的信号强度最高 32 702.1, 且只有 2 条干扰谱线, 分别是强度为 1.4 的 Fe (396.114 nm) 和强度只有 1.0 的 Mn (396.232 nm), 铝的相对强度是 2 个元素的 3 万倍, 由于测试溶液中没有包含高浓度的 Mn 所以干扰不成立。而其余几个波长下不仅信号强度低而且各待测元素干扰

大, 故确定 Al 的测定波长为 396.152 nm。

Ca 元素的推荐波长 396.847、393.366、422.673 nm, 原子吸收光谱的时候通常采用 422.673 nm, 但是通过观察元素干扰表格, 在 393.366 nm 下不仅强度为 1 930 472.3, 且干扰少, 目标元素中只有 Cr 的 392.102 nm, 波长差 1 nm, 符合仪器分辨率, 且 Ca 的相对强度是 Cr 的 19 000 倍, 因此干扰不成立。

Cr 元素的推荐波长 267.716、205.560、206.158 nm, 从元素干扰表格中观察到在 205.560 nm 下有一条 Cu (205.498 nm) 干扰波长, 两元素波长仅差 0.062 nm, 且相对强度 Cr 只有 Cu 的 20 倍, 干扰成立; 206.158 nm 下有 1 条待测元素 Zn 的 206.200 nm 波长, 信号强度比 Cr 还要高。综上选择 267.716 nm 波长为检测波长, 强度最高干扰最小。

Cu 元素的推荐波长 327.395、324.754、213.598 nm, 从元素干扰表中看到波长 213.598 nm 干扰多且大, 另外 2 个波长干扰都很小, 其中 327.395 nm 强度最高有 53 785, 综上 Cu 选择 327.395 nm 为检测波长。

Fe 元素的推荐波长 238.204、259.910、234.350 nm, 259.910 nm 的左边有一条强度 296.1 的 Mn (259.889 nm), 2 条波长仅相差 0.02 nm, 相对强度相差 91 倍, 干扰成立, 因此排除 259.910 nm; 234.350 nm 下干扰波长较多也排除; 在 238.204 nm 周边只有 2 条相对强度分别为 0.3 的 Mn (238.18 nm) 和相对强度 5.7 的 Cr (238.219 nm), 干扰可忽略, 综上选择 238.204 nm 为检测波长。

In 元素的推荐波长 230.606、325.609、303.936 nm, In 元素的 303.936 nm 强度较低, 只有 712.2 不选择, 325.609 nm 附近有一条 Mn (325.613 nm) 波长只相差 0.004 nm, 且强度只有 Mn 的 21 倍, 干扰较大, 故选择 230.606 nm 为检测波长。

Mn 元素的推荐波长 257.610、259.372、260.568 nm, Mn 的第一波长强度高达 22 万, 且附近没有干扰待测波长, 故选择 257.610 nm 为检测波长。

Pb 元素的推荐波长 220.353、182.143、217.000 nm, 182.143、217.000 nm 的强度分别是 493.9 和 839.0, 而 220.353 nm 强度有 4051.6, 220.353 nm, 附近干扰最大的是强度为 1.3 的 Fe (220.341 nm) 和强度为 12.8 的 Cr (220.387 nm), Pb 与 Fe 的波长只相差 0.012 nm, 但是强度是 Fe 的 4 000 倍, Cr 的响应虽高一点但是波长相差 0.034 nm, 如果测试液中不存在高浓度 Cr 干扰也是不成立。故选择 220.353 nm 为检测波长。

Zn 元素的推荐波长 213.857、202.548、206.200 nm,

202.548 nm 附近有一条强度为 220.2 的 Cu (202.549 nm), 波长只差 0.001 nm, 还有一条强度是 207 的 Cr(202.562 nm), 波长只差 0.014 nm, 干扰较多。而 206.200 nm 强度不够高, 所以选择强度最高干扰最小的 213.857 nm 为检测波长。

综上确定选择 Fe、Zn、In、Pb、Mn、Ca、Cr、Cu、Al 的分析波长见表 1。

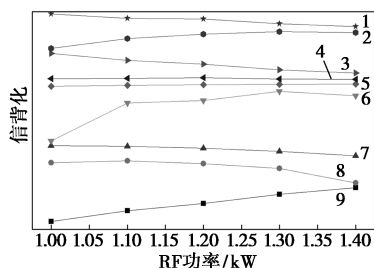
表 1 各元素检测波长 nm

元素	检测波长	元素	检测波长	元素	检测波长
Fe	238.204	Zn	213.857	In	230.606
Pb	220.353	Mn	257.610	Ca	393.366
Cr	267.716	Cu	327.395	Al	396.152

通过多元素混合标准工作溶液和单元素同浓度标准溶液进行响应值比对, 基本吻合, 证明上述选择波长干扰少, 强度高, 灵敏度好。

### 2.2 RF 功率的优化

固定仪器其他参数, 通过设置不同的功率参数 1.0、1.1、1.2、1.3、1.4 kW, 在不同功率条件下通过对标准溶液进行谱图扫描, 读取并记录每个元素的信号强度和背景强度, 计算得到每个 RF 功率下的信背比, 综合各元素不同功率下信背比走势情况见图 1, 选择 1.2 kW 的 RF 功率进行测试。

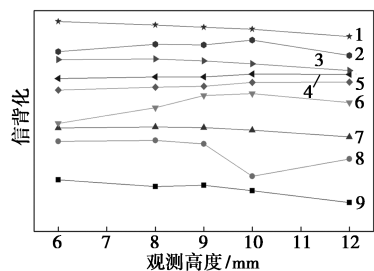


1—Cu; 2—Mn; 3—Zn; 4—In; 5—Pb; 6—Ca; 7—Cr; 8—Fe; 9—Al

图 1 不同 RF 功率下各元素的信背比

### 2.3 观测高度的优化

固定仪器其他参数, 通过设置不同的观测高度 6、7、8、9、10、11、12 mm, 在不同观测高度下通过对



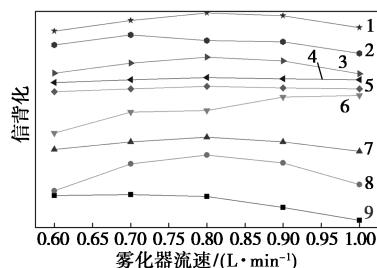
1—Cu; 2—Mn; 3—Zn; 4—In; 5—Pb; 6—Ca; 7—Cr; 8—Fe; 9—Al

图 2 不同观测高度下各元素的信背比

标准溶液进行谱图扫描, 读取并记录每个元素的信号强度和背景强度, 计算得到每个观测高度下的信背比, 综合各元素不同观测高度下信背比走势情况见图 2, 选择 9 mm 的观测高度进行测试。

### 2.4 雾化器流速的优化

固定仪器其他参数, 通过设置不同的雾化器流量 0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 L/min, 在不同雾化器流量下通过对标准溶液进行谱图扫描, 读取并记录每个元素的信号强度和背景强度, 计算得到每个雾化器流速下的信背比, 综合各元素不同雾化器流速下信背比走势情况见图 3, 选择 0.8 L/min 的雾化器流速进行测试。



1—Cu; 2—Mn; 3—Zn; 4—In; 5—Pb; 6—Ca; 7—Cr; 8—Fe; 9—Al

图 3 不同雾化器流速下各元素的信背比

### 2.5 ICP-OES 采集条件

综合 2.2、2.3、2.4 得到检测条件 RF 功率 1.2 kW、雾化器流速 0.8 L/min、观测高度 9 mm、数据读取次数 3 次、样品稳定时间 15 s、样品引入时间 15 s 为最优检测条件, 该条件下各元素具有较高的信背比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 标准曲线、检测限、定量限测定

设置 2.5 项下采集参数, 对 1.3 项下的标准溶液测定, 以待测元素质量浓度为横坐标, 响应值为纵坐标绘制标准工作曲线见表 2, 可见各元素标准工

表 2 标准工作曲线线性范围、相关系数、检测限、定量限

元素	线性范围/ (mg·L <sup>-1</sup> )	标准曲线	相关系数	检测限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	定量限/ (mg·L <sup>-1</sup> )
Fe	4.0~30	$Y=1650.7522x+217.8286$	0.99999	0.003	0.0103
Zn	1.0~4.0	$Y=21277.6729x+113.3967$	0.99993	0.0012	0.0041
In	0.4~4.0	$Y=408.7001x+15.4907$	0.99999	0.0218	0.0727
Pb	1.0~4.0	$Y=1129.0843x+11.3507$	0.99995	0.0174	0.0580
Mn	1.0~4.0	$Y=64963.0491x+37.9194$	0.99997	0.0234	0.0786
Ca	1.0~6.0	$Y=651346.9187x+49443.29$	0.99990	0.0297	0.0991
Cr	1.0~4.0	$Y=12292.7977x+39.9919$	0.99997	0.0010	0.0033
Cu	1.0~4.0	$Y=9030.4244x+34.85152$	0.99999	0.0064	0.0213
Al	1.0~4.0	$Y=5694.9401x+70.1424$	1.00000	0.0087	0.0289

作曲线相关系数均大于0.999 9,测定质量浓度范围内线性良好。在相同条件下连续测定空白溶液11次,计算标准偏差,以3倍标准偏差所对应的待测元素质量浓度作为检测限,以10倍标准偏差所对应的待测元素质量浓度作为定量限,各元素检测限在0.001 0~0.029 7 mg/L之间,完全满足样品检测灵敏度。

### 3.2 方法准确度和精密度测定

设置2.5项下采集参数,平行测定质控样品6次,计算6次结果的准确度和精密度见表3,从数据结果得到准确度在-2.5%~1.88%之间,精密度均 $\leq 1.04\%$ ,可见本方法有较好的准确度和精密度。

表3 方法准确度和精密度

	元素	标准值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	误差/%	RSD/%
质控样品1	Fe	20.0000	19.5161	-2.50	0.31
	Zn	2.5000	2.5122	0.49	0.39
	In	3.2500	3.3110	1.88	0.99
	Pb	2.5000	2.4853	0.56	0.68
	Mn	2.5000	2.5110	0.04	0.39
	Ca	2.0000	1.9781	-1.10	0.40
	Cr	2.5000	2.4953	-0.19	0.32
	Cu	2.5000	2.5078	0.03	0.39
	Al	2.5000	2.5033	0.01	0.48
质控样品2	Fe	10.0000	9.7999	-2.00	0.34
	Zn	3.0000	0.9889	-1.11	1.04
	In	2.0000	1.9707	-0.92	0.35
	Pb	3.0000	3.0495	1.65	0.32
	Mn	3.0000	3.0545	1.82	0.32
	Ca	4.0000	4.0611	1.53	0.93
	Cr	3.0000	3.0525	1.75	0.31
	Cu	3.0000	3.0506	1.69	0.09
	Al	1.0000	0.9900	-0.59	0.41

### 3.3 回收率试验

选取车间生产样品溶液,加入3组不同浓度的待测元素标准溶液,按2.5项下测定回收率。计算得各元素回收率分别为101.8%、105.60%、101.5%、101.5%、98.4%、99.3%、101.2%、105.2%、107.3%。

### 3.4 样品测定

车间生产批次样品用0.22  $\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,再用2%的硝酸溶液稀释,2.5项下检测条件进样检测,检测结果如表4。

表4 不同批次样品中元素含量 mg/L

元素	样20240830	样20240925	样20241102	样20241130	样20241218
Fe	8.6753	7.5084	10.0123	15.8455	7.6969
Zn	1.5345	1.7595	1.7811	1.3625	1.0421
In	1.5814	1.3346	3.7168	2.5535	1.6376
Pb	1.1211	1.0761	1.1200	1.2918	1.0218

Mn	1.7770	1.7502	1.7887	1.7721	1.7648
Ca	1.0655	1.0211	1.0118	1.0051	1.5218
Cr	3.3138	3.7627	2.2324	1.5632	2.1518
Cu	1.2994	1.9462	1.9004	2.0348	1.5199
Al	1.5066	1.3333	1.1392	2.6677	2.1381

## 4 结论

综上所述,验证结果显示,本文中建立的电感耦合等离子体原子发射光谱法能够较准确地测定铁系复合氧化催化剂回收制备过程中几个重要金属元素Fe、Zn、In、Pb、Mn、Ca、Cr、Cu、Al的含量。实验选出每个元素的最佳波长,通过正交试验考察了RF功率、雾化器流速、观测高度对每个元素信噪比的影响,通过线性拟合、检测限测试、重复性测试、回收率测试等验证了该方法具有高灵敏度、高稳定性和高准确性等优点,满足车间回收生产催化剂过程中样品的检测。

## 参考文献

- [1] 王晓光,刘智凌,阳文,等.苯酚甲基化钒-铁催化剂失活和再生的研究[J].湖南化工,1997,(2):25-28.
- [2] 陈智.电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)同时测定废旧SCR脱硝催化剂中的多种微量元素[J].现代化工,2016,36(6):183-186.
- [3] 张思,韩媛,李玲,等.废催化剂中铈的回收及其铈含量分析方法研究进展[J].贵金属,2024,45(1):192-197.
- [4] Grabowska H, Klimkiewicz R, Tylus W, et al. A search for reason for deactivation of alkylation iron catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 240: 111-117.
- [5] Navarro R, Guzman J, Saucedo I, et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes [J]. Waste Management, 2007, 27: 425-438.
- [6] 田坤,徐臣松,罗昊楠.电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定废催化剂及浸取渣中7种有价元素[J].中国无机分析化学,2024,14(10):1431-1436.
- [7] 李琳,黄国勇,徐盛明,等.铝基废催化剂载体的回收与再生制备[J].化工进展,2024,43(S1):640-649.
- [8] 石雪峰,王志坚,刘荣丽,等.电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定废钴钨催化剂中关键助剂元素钛[J].中国无机分析化学,2022,12(4):115-120.
- [9] 刘婷.火焰原子吸收光谱法测定钢[J].湖南有色金属,2006,22(4):56-57.
- [10] 国家药典委员会.中华人民共和国药典四部[M].北京:中国医药科技出版社,2015:42-46.
- [11] 王志清,侯艳霞,杨国武,等.电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯钽、高纯铌、高纯钨中痕量硅[J].冶金分析,2023,43(8):31-37.
- [12] 胡芳菲,刘鹏宇,于磊,等.电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯氧化钨中20种痕量元素含量[J].化学试剂,2022,44(2):306-309.
- [13] 阮桂色.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)技术应用进展[J].中国有机分析化学杂志,2011,1(4):15-18.
- [14] 苏春风.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)法测定再生锌原料中铜、铅、铁、镉、砷、钙、铝[J].中国无机分析化学,2016,6(1):53-58.
- [15] 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、次量与痕量元素[J].现代化工,2021,41(5):241-244. ■