

# 密闭微波消解 ICP-MS 同时测定电解锰阳极液中 12 种元素

周欢欢<sup>1</sup>, 降林华<sup>2\*</sup>, 段宁<sup>2</sup>, 徐初阳<sup>1</sup>, 聂容春<sup>1</sup>, 邱宁<sup>1</sup>, 杨磊<sup>1</sup>, 张歌<sup>2</sup>

(1. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232001;

2. 中国环境科学研究院重金属清洁生产工程技术中心, 北京 100012)

**摘要:**利用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 密闭微波消解-ICP-MS 同时测定电解金属锰阳极液中 12 种元素 (Fe、Pb、Ni、Zn、Sr、Cr、Ti、Co、Cu、Cd、Sb、Ge), 内标钢 (In) 和铋 (Bi) 消除基体效应和仪器信号漂移。结果表明, 该方法具有较强的抗干扰性 (相关系数  $r > 0.9999$ ), 加标回收率均为 93.93% ~ 106.16%, 相对标准偏差  $RSD < 3.5%$ 。该方法操作简单、快速, 适用于电解金属锰阳极液中多种元素的同时检测。

**关键词:** ICP-MS; 密闭微波消解; 电解金属锰; 阳极液; 元素

中图分类号: O0657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0179-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.04.045

## Simultaneous determination of 12 elements in the anolyte of electrolytic manganese metal by closed microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry

ZHOU Huan-huan<sup>1</sup>, JIANG Lin-hua<sup>2\*</sup>, DUAN Ning<sup>2</sup>, XU Chu-yang<sup>1</sup>, NIE Rong-chun<sup>1</sup>,  
QIU Ning<sup>1</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, ZHANG Ge<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Technology Center for Heavy Metal Cleaner Production Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

**Abstract:** To simultaneously determine 12 elements in the anolyte of electrolytic manganese metal, including Fe, Pb, Ni, Zn, Sr, Cr, Ti, Co, Cu, Cd, Sb, Ge, a closed microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system is adopted. The internal standard elements, indium (In) and bismuth (Bi), are used to correct matrix effects and instrument signal drift. The results indicate that the method of ICP-MS in HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system has many advantages, such as a strong anti-interference performance with the correlation coefficient over 0.9999, high recovery ratio of standard addition (93.93% - 106.16%) and low relative standard deviation (less than 3.5%). Moreover, this method is simple and fast, which is suitable to analyze multiple elements in the anolyte of electrolytic manganese metal.

**Key words:** ICP-MS; closed microwave digestion; electrolytic manganese metal; anolyte; element

金属锰是国家重要战略资源, 在国民经济中占有重要地位<sup>[1]</sup>。目前获得金属锰的主要方法是电解。获得高纯度金属锰的首要条件是进入电解槽中的硫酸锰溶液中杂质金属元素质量分数尽可能地低。纵观整个电解金属锰生产工艺流程, 阳极液是唯一作为循环液重新返回到生产工艺流程的液体<sup>[2]</sup>。所以阳极液中各元素质量分数影响电解金属锰浸出化合、净化除杂等工序。因此, 结合电解金属锰的生产要求建立一种快速、准确、简单的对阳极液中多种元素同时测定的检测方法是亟待解决的问题。

目前, 对痕量金属元素的测试分析手段有很多,

但存在着诸多限制。如原子吸收光谱法 (AAS) 单次检测仅能分析 1 种元素, 过程繁琐, 周期较长; 原子荧光光谱法 (AFS) 的元素分析种类较少, 且某些元素 (如 Pb) 分析条件要求苛刻, 检测过程繁琐<sup>[3-4]</sup>; 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 谱线干扰多且不易解决; 而电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 相比, 后者具有更低的检出限, 且 ICP-MS 灵敏度高, 干扰性少, 可同时分析多种元素等特点而得到广泛应用<sup>[5-11]</sup>。此外, 密闭微波消解因耗酸量小, 消解时间短, 消解效果好, 不易被污染等优点<sup>[12]</sup>, 常作为样品预处理方法<sup>[13-15]</sup>。

收稿日期: 2015-09-10

基金项目: 国家科技支撑计划环境基准与风险评估国家重点实验室自主研究课题 (SKLECRA201555, SKLECRA201514)

作者简介: 周欢欢 (1990-), 男, 硕士生, 研究方向为湿法冶金清洁生产技术研发, hhz901025@foxmail.com; 降林华 (1969-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事湿法冶金行业重金属污染控制研究, 通讯联系人, jianglinhuann@163.com。

笔者采用  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  酸体系处理, 密闭微波消解 ICP-MS 测定电解金属锰阳极液中的 12 种金属元素质量分数。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

Pipet-Lite 移液枪; DB-2B 数显控温不锈钢加热板; Thermo Elemental X7 ICP-MS; MARS-Xpress 微波消解系统; TGL16M-II 冷冻离心机; FLOM-FBZ 超纯水机。

### 1.2 主要试剂

国家标准混合溶液 (Quality Control standard 21):  $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ ; 铟 (In) 标准溶液:  $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ ; 铋 (Bi) 标准溶液:  $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ ; 过氧化氢: BV III; 硝酸: BV III。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 溶液配制

(1) 2%  $\text{HNO}_3$  溶液:  $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:50$ 。

(2) 铟 (In) 和铋 (Bi) 内标溶液系列: 用 2%  $\text{HNO}_3$  稀释相应 In 和 Bi 标准溶液配制内标溶液, 质量浓度均为  $20\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。

(3) 标准混合溶液系列: 用 2%  $\text{HNO}_3$  逐级稀释 Quality Control standard 21 溶液, 配制 12 种检测元素标准溶液, 质量浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、500.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

#### 1.3.2 测试步骤

预先用超纯水将消解罐洗净, 向消解罐中加入 5 mL  $\text{HNO}_3$ , 放入消解仪中, 在微波消解仪清洗程序中清洗, 待系统停止运行冷却至室温后, 取出消解罐, 继续用超纯水清洗 3~6 次, 待用。

用移液枪向消解罐中精确加入 1 mL 阳极液待测样品、3 mL  $\text{HNO}_3$  和 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 摇匀, 静置, 拧紧, 放入微波消解系统。

密闭微波消解采用斜坡升温法, 消解过程按以下步骤进行: ①升温 5 min 至  $140^\circ\text{C}$ , 保温 5 min; ②升温 3 min 至  $150^\circ\text{C}$ , 保温 5 min; ③升温 3 min 至  $180^\circ\text{C}$ , 保温 10 min。

消解程序完成后, 打开消解系统, 待消解罐冷却至室温后, 取出, 打开, 将其置于板面温度为  $120^\circ\text{C}$  的电热板加热器上赶酸。待消解罐中液体加热蒸发至近 1 mL 时, 向消解罐中加入 1 mL 超纯水继续赶酸, 赶酸次数为 6~8 次。赶酸完毕后, 将消解罐中液体转移至 100 mL 的容量瓶中, 并用 2%  $\text{HNO}_3$  将其定容至 100 mL, 该液体记为 A 试样。用冷冻离心

机对 A 试样离心沉淀, 转速为 7 000 r/min, 离心 3 min。用移液枪准确移取离心后的 A 试样的上清液 1 mL, 并用 2%  $\text{HNO}_3$  将其定容至 10 mL, 此液体记为 B 试样, 留作上机检测。

在消解、赶酸、定容阳极液样品的同时, 向阳极液试样中加入相应的适量标准溶液作加标回收率实验; 以 2%  $\text{HNO}_3$  代替阳极液样品, 采用完全相同的处理步骤制备空白对比样品。

### 1.4 仪器工作参数

Thermo Elemental X7 型 ICP-MS 主要工作参数如表 1 所示。

表 1 ICP-MS 的主要工作参数

项目	参数
入射功率/W	1200
雾化室温度/ $^\circ\text{C}$	3
重复测量次数	3
停留时间/ms	200
积分时间/s	0.5
进样流速/ $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	0.8
载流氩气流速/ $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	0.6
辅助氩气流速/ $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	0.8
冷却氩气流速/ $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	13.5
雾化气流速/ $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	0.75

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解条件的确定

#### 2.1.1 消解试剂的选择

电解金属锰阳极液成分种类较多, 多为可溶性金属盐类, 在筛分实验中, 选择目前湿法消解中常用的酸体系。在常用的消解酸中, 硫酸因沸点较高, 黏度大, 赶酸难度较大, 高氯酸在密闭的环境中容易发生爆炸<sup>[16]</sup>, 故采用  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  酸体系消解电解金属锰阳极液样品。

#### 2.1.2 密闭微波消解酸体系的选择

常用的电热板敞口高温消解处理方法存在耗时长, 消解温度低导致消解不彻底, 易挥发元素的损失导致检测结果产生误差, 消解时挥发的酸雾对实验人员和仪器的损害等问题。而密闭微波消解则是将密闭消解罐置于微波消解仪中, 微波消解仪按一定的消解程序对其消解, 大大提升了消解速率, 避免了样品污染和元素挥发等问题<sup>[16]</sup>。综合考虑, 采用密闭微波消解体系消解电解金属锰阳极液。

### 2.2 标准曲线线性方程及相关系数

检测 12 种元素的标准混合溶液系列, 其质量浓

度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10、50、100、500  $\mu\text{g/L}$ , 并以 20  $\mu\text{g/L}$  In、Bi 国家标准溶液为内标溶液,校正基体效应和仪器信号漂移,12 种元素的线性方程及相关系数如表 2 所示。由表 2 可以看出,相关系数  $r$  均大于 0.999 9,满足分析要求。

表 2 电解金属锰阳极液中 12 种元素的线性方程和  
相关系数

序号	元素	线性方程	相关系数( $r$ )
1	Fe	$y = 3083.88x + 16632.06$	0.9999
2	Pb	$y = 2973.40x + 1356.81$	1.0000
3	Ni	$y = 760.38x + 1020.70$	0.9999
4	Zn	$y = 619.78x + 3442.24$	0.9999
5	Sr	$y = 288.86x + 299.26$	0.9999
6	Cr	$y = 2470.14x + 3555.94$	0.9999
7	Ti	$y = 148.91x + 2564.98$	0.9999
8	Co	$y = 3361.04x + 733.62$	1.0000
9	Cu	$y = 2174.20x + 765.85$	0.9999
10	Cd	$y = 1362.20x + 22827$	0.9999
11	Sb	$y = 6652.60x + 198.61$	0.9999
12	Ge	$y = 691.75x + 332.81$	1.0000

## 2.3 精确度和准确度

对阳极液样品进行加标回收率实验,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,电解金属锰阳极液中 12 种金属元素的加标回收率均在 93.93% ~ 106.16% 范围内,相对标准偏差  $RSD < 3.5\%$ ,测定结果准确可靠。

表 3 电解金属锰阳极液中 12 种元素的加标回收率和  
相对标准偏差

序号	元素	测定值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标 回收率/%	相对标准偏差 $RSD/\%$
1	Fe	13.06	98.38	1.208
2	Pb	17.70	99.08	0.778
3	Ni	0.27	98.93	1.071
4	Zn	1.71	99.86	1.394
5	Sr	7.02	98.78	0.529
6	Cr	1.23	97.04	1.510
7	Ti	2.94	106.16	1.923
8	Co	0.00	104.69	1.516
9	Cu	0.46	96.64	1.072
10	Cd	0.11	95.29	3.369
11	Sb	0.14	93.93	3.425
12	Ge	35.08	104.76	1.477

## 3 结论

(1)密闭微波消解是一种操作简单、快速、安

全、可靠的消解体系,具有消解速度快,消解彻底,可避免元素挥发损失,不引入污染等特点。

(2) $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  密闭微波消解体系-ICP-MS 法同时测定电解金属锰阳极液中 12 种元素的方法,具有强抗干扰性,精确度和准确度高等特点,操作简单、快速,适用于电解金属锰阳极液中多种元素的同时检测。

## 参考文献

- [1] 段宁,但智刚,宋丹娜.中国电解锰行业清洁生产技术发展现状和方向[J].环境工程技术学报,2011,1(1):75-81.
- [2] 谭柱中,梅光贵,李维健,等.锰冶金学[M].湖南:中南大学出版社,2004.
- [3] 复盛,国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [4] 吴波英,黄少文.ICP-AES 在稀土元素分析中的抗干扰技术的应用及进展[J].稀土,2006,26(5):17-22.
- [5] Song Y H, Choi M S. REE geochemistry of fine-grained sediments from major rivers around the Yellow Sea[J]. Chemical Geology, 2009,266(3):328-342.
- [6] Tseng C M, DE Diego A, Martin M, et al. Rapid determination of inorganic mercury and methylmercury in biological reference materials by hydride generation, cryofocusing, atomic absorption spectrometry after open focused microwave-assisted alkaline digestion[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997,12(7):743-750.
- [7] 甘杰,许晶,罗岳平,等.ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素[J].环境监测管理与技术,2010,(5):36-38.
- [8] 雷晓康.ICP-MS 及其联用技术用于海产品和水样中锡形态分析的研究[D].南昌:南昌大学,2012.
- [9] 许军,温宏利,魏复盛,等.ICP-MS/ICP-AES 法分析成年男性血清中 18 种元素含量参照值[J].广东微量元素科学,2006,(4):17-23.
- [10] 张歌,降林华,段宁,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定碳酸锰矿石中 14 种金属元素[J].湿法冶金,2014,33(3):239-242.
- [11] 张霖琳,邢小茹,吴国平,等.微波消解-ICP-MS 测定人体血浆中 30 种痕量元素[J].光谱学与光谱分析,2009,(4):1115-1118.
- [12] 朱利中,戚文彬.微波消解技术在分析中的应用[J].冶金分析,1995,15(1):25-33.
- [13] 邓继,陈国海,郑晓红,等.密闭微波消解 ICP-AES 法测定大气颗粒物中金属元素[J].环境监测管理与技术,2009,21(1):28-30.
- [14] 胡珊珊,钱秀芳.微波消解技术在土壤重金属元素测定中的应用[J].安徽师范大学学报:自然科学版,2010,33(4):363-366.
- [15] 岳太星,李晓晶,李红莉,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定废水中 20 种元素[J].环境监测管理与技术,2012,24(4):44-47.
- [16] 杜萍,刘晓松.密闭微波消解技术概述[J].中国卫生检验杂志,2008,18(8):1701-1703. ■