

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.05.011

# 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定水淬渣中多种元素

左鸿毅 师世龙

(深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 韶关冶炼厂,广东 韶关 512024)

**摘要** 试样以王水和氢氟酸为消解试剂,经微波消解,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水淬渣中的多种元素。试样在 185 °C 的密闭容器中溶解 62 min 可以消解完全,消解液成分的干扰可以通过选择合适的分析谱线消除;加标回收率 95.7%~107%,相对标准偏差为 0.68%~8.7%( $n=5$ ),方法检出限满足分析要求。结果表明,方法操作快速简便,可满足水淬渣中多种元素含量同时测定的要求。

**关键词** 电感耦合等离子体原子发射光谱法;微波消解;水淬渣

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2020)05-0044-05

## Determination of Multiple Elements in Water-chilled Dreg by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy with Microwave Digestion

ZUO Hongyi, SHI Shilong

(Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonferrous Metal Co., Ltd., Shaoguan Smelter, Shaoguan, Guangdong 512024, China)

**Abstract** The sample was digested with aqua and hydrofluoric acid by microwave, and multiple elements in water-chilled dreg was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. The sample can be dissolved completely in an airtight container at 185 °C for 60 min, the interference of the composition of the digestion solution can be eliminated by selecting the appropriate spectrum line, the recovery rate is 95.7%—107%, the relative standard deviation is 0.68%—8.7% ( $n=5$ ), the detection limit can meet the analytical requirements. The results show that the method is fast, simple and accurate, and the method can be used for the determination of multiple elements in water-chilled dreg.

**Keywords** inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; microwave digestion; water-chilled dreg

### 前言

我国铅锌产量合计 1 000 万 t/a, 铅锌水淬渣总

量超过 800 万 t。目前铅锌冶炼水淬渣资源化研发已成为国内外研究热点,研究主要集中于有价成分的回收和生产建材材料等方面。如:有的水淬渣中

收稿日期:2020-06-14 修回日期:2020-07-05

作者简介:左鸿毅,女,高级工程师,主要从事有色金属检测分析研究及标准制修订管理。E-mail: yqyq17881@sina.com

本文引用格式:左鸿毅,师世龙.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定水淬渣中多种元素[J].中国无机分析化学,2020,10(5):44-48.

ZUO Hongyi, SHI Shilong. Determination of Multiple Elements in Water-chilled Dreg by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(5): 44-48.

含镓平均为 0.03%~0.04%<sup>[1]</sup>,有的水淬渣中含钴达 1.7%<sup>[2]</sup>,有的水淬渣中含锌达 6.4%<sup>[3]</sup>,有的水淬渣中含铜达 1.7%<sup>[4]</sup>等。可以通过烟化炉烟化法、回转窑法和电热烟化法等方法进行回收处理有价金属<sup>[5-6]</sup>。无有价金属回收价值的水淬渣,对水淬渣进行天然放射性核素含量检测和危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别、浸出毒性鉴别后,如定义为一般工业固体废物,因其富含铁、硅、钙、镁等有价金属元素,可以对水淬渣内的铁、硅等有价金属进行资源化利用,如作为建材原料,实现水淬渣的综合利用途径<sup>[7]</sup>。

因此准确测定水淬渣中多种元素的含量,建立准确可靠的检测分析方法,为水淬渣的回收利用、资源化处理起到积极的推动作用。

目前关于水淬渣中铜、钴、镍<sup>[2]</sup>、钠<sup>[8]</sup>分析有对应的文献报道,其他元素鲜见公开报道。

根据水淬渣样品的化学性质和组分特点,提出了采用微波消解仪溶解样品,电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定水淬渣中多种元素含量的方法。通过优化仪器工作条件,考察了共存元素的干扰,以及方法检出限、精密度和加标回收率,满足了水淬渣中多种元素同时测定的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱仪,德国斯派克(ARCOS ARCOS),氩气纯度 $\geq 99.99\%$ ; YMW-HP100 智能微波消解仪(长沙永乐康公司)。

盐酸、硝酸、氢氟酸、硼酸(4%);所用试剂均为分析纯,实验用水三级水即可。

NCS148161 标准储备溶液(Al、As、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、K、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Pt、Rb、Sb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  25% HCl + tr. HNO<sub>3</sub> + tr. HF, 钢研纳克)。

GBW(E)080983Si 标准储备溶液(500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。

### 1.2 仪器工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作条件: 200 nm 处分辨率 0.005 nm, 仪器 10 次/h 的短程稳定性 RSD 不大于 1.0%, 分析功率 1.4 kW, 冷却气流量 12 L/min, 雾化气流量 1.0 L/min, 载气流量 0.7 L/min, 进样泵速 1.5 mL/min, 观测高度为线圈上方 15 mm, 积分时间 5 s, 工作曲线线性相关系数 $\geq 0.9999$ 。

微波消解仪工作条件: 温度 185  $^{\circ}\text{C}$ , 时间 62 min;

功率 600 W;微波消解仪工作程序设置见表 1。

表 1 微波消解仪工作程序设置

Table 1 Working program setting of microwave digestion instrument

序号	时间/s	开始温度/ $^{\circ}\text{C}$	结束温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	300	50	120
2	120	120	120
3	300	120	150
4	300	150	150
5	300	150	185
6	2 400	185	185

### 1.3 实验方法

准确称取已在 105  $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  烘至恒重的试样 0.05~0.10 g(精确至 0.000 1 g),于微波消解罐里,加入 7 mL 现配的王水,0.5 mL 氢氟酸,拧紧盖子至适宜程度,将消解罐均匀放置于消解仪腔内,按表 1 的时间和温度设置进行操作。消解完毕后,冷却 8 min,打开消解罐,将消解液转移至 100 mL 塑料容量瓶,加入 5 mL 硼酸(4%),以水定容。将样品溶液稀释 10 倍于塑料容量瓶中,控制测定介质为盐酸(5%),在电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作条件下对溶液进行测定。同步制备样品空白溶液,按仪器工作条件进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理方法选择

水淬渣中含近 85% 的硅酸盐玻璃体及 12% 的方铁矿等组分,直接用盐酸、硝酸煮沸也难以彻底溶解。目前较常用的方法为:盐酸和硝酸溶样,加入少量的氟化氢铵将试样中的硅酸盐类破坏后,再用硫酸冒烟,彻底分解试样,这样能保证试样完全溶解,但是处理样品耗时很长。微波消解是利用微波加热封闭容器中的消解液和试样,在高温增压条件下增强溶解能力。微波消解法具有样品分解快速、完全、挥发性元素损失小、试剂消耗少、操作简单、处理效率高、污染小、空白低等优点,适合水淬渣样品的化学性质和组分特点,故实验采用微波消解法。

#### 2.1.1 消解溶剂的选择

水淬渣中较难溶解的元素是硅,硅分解完全了,其他元素在王水中就完全溶解了。实验以二氧化硅为考察对象,进行消解溶剂的选择(表 2)。称取 0.050~0.10 g 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试样各 3 份,分别加入 7 mL 王水、7 mL 王水+0.5 mL 氢氟酸、7 mL 王水+1 mL 氢氟酸进行溶解。

表2 消解溶剂的选择

Table 2 The choice of dissolving solvents

消解溶剂的选择 7 mL 王水	7 mL 王水+0.5 mL 氢氟酸	7 mL 王水+1 mL 氢氟酸
1# 样品不太清,硅低至 3%	样品清,硅 21.45%	样品清,硅 21.32%
2# 样品不太清,硅低至 4%	样品清,硅 28.49%	样品清,硅 28.56%

结果发现:第1种方法样品溶解不完全,虽然其他元素加氢氟酸与不加氢氟酸处理的结果一致,但是硅结果明显偏低。后两种方法样品溶解完全,溶液澄清,结果一致。在等量的王水存在下,0.5 mL 氢氟酸足以分解近 30%的硅,本实验选择第2种方案。

### 2.1.2 称样量的选择

由于微波消解罐容积较小,因此样品及试剂量不宜过多,消解溶剂使用量通常不能超过消解罐容积的三分之一,消解溶剂用量过大会污染环境。考虑到水淬渣样品的均匀性,实验选择称样量为 0.05~0.10 g。

### 2.1.3 消解温度的选择

为避免微波消解反应过于剧烈带来的安全风险,消解设定采用逐步升温的方式;为减少聚四氟乙烯消解罐使用寿命的损耗,最高分解温度选择为 185 ℃。

### 2.1.4 消解时间的选择

以硅为考察对象,分别实验了消解时间为 30、62、90、124 min。实验结果见表3。

表3 消解时间对 SiO<sub>2</sub> 含量的影响Table 3 Dissolving time for effects of SiO<sub>2</sub> content

消解时间/min	30	62	90	124
1# /%	6.56	21.29	20.96	21.38
2# /%	5.69	28.46	28.97	28.58

结果表明,消解时间为 30 min 时, SiO<sub>2</sub> 结果明显偏低。消解时间为 62 min 至 124 min 时,结果稳定,并不会随着消解时间增加而增大,实验选择消解时间为 62 min。

## 2.2 测定条件的选择

### 2.2.1 工作条件及分析线的选择

由于仪器的功率、雾化气及载气流速、进样泵速

及观测高度等都会对测定的灵敏度、稳定性带来影响,因此实验了以上不同组合的条件,考察铯标准级差溶液的工作曲线线性关系及标准溶液测定精密密度。

结果表明:当仪器的功率为 1.4 kW、冷却气 12 L/min、雾化气 1.0 L/min、载气 0.7 L/min、进样泵速 1.5 mL/min 及观测高度为线圈上方 15 mm 时,工作曲线线性最优且标准溶液测定精密密度最好,实验选择此条件为电感耦合等离子体原子发射光谱工作条件。

### 2.2.2 基体效应及杂质元素的影响

经调研多家冶炼企业,水淬渣的主要成份见表4。

样品溶液中杂质浓度较大的元素为 Ca、Fe、Si、Mg、Al、Zn、Na,其他元素含量较低,参照国家标准 GB/T 8151.20—2012、GB/T 12689.12—2004 测定方法,微量的元素相互之间不干扰测定。在 100 mL 容量瓶中加入 Ca、Fe、Si、Mg、Al、Zn、Na 的干扰元素(按测定试液中所含基体元素的最大含量加入,注意不要加入和测定元素相同的杂质元素)于 0.10 μg/mL 和 1 μg/mL 的单元素标准溶液,按实验方法测定其浓度值,结果见表5。

结果表明:上述杂质元素较大浓度存在时,对测定无明显干扰。

## 2.3 酸度对测定的影响

样品中加入 7 mL 王水+0.5 mL 氢氟酸+5.0 mL 硼酸,经微波消解 62 min 后,残余体积约为 5~6 mL,经稀释 10 倍后,王水浓度为 0.6%,可忽略不计。因此实验统一控制测定介质酸度为 5% 盐酸。

表4 水淬渣主要成分表

Table 4 Main component of water-chilled dreg

成分	CaO	Fe	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cd	Cu
含量范围/%	13~25	18~28	18~32	2~6	4~13	0.000 4~0.007 4	0.14~1.56
成分	Pb	Ga	Ge	Sb	Na	Co	As
含量范围/%	0.02~0.6	0.02~0.06	0.005 1~0.08	0.007	0.2~1.8	0.006 6~1.76	0.032~0.2
成分	Zn	Mn	Ni	Sn	Cr		
含量范围/%	0.26~6.4	0.1~0.8	0.005	0.01~0.08	0.01~0.05		

表 5 干扰元素的影响

Table 5 Effects of interference elements /( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

分析元素	波长 <sup>1)</sup>	0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 测得浓度值	1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 测得浓度值	分析元素	波长 <sup>1)</sup>	0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 测得浓度值	1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 测得浓度值
Ca	317.933	0.105	1.012	Sb	217.581	0.103	0.991
Fe	259.941	0.099	0.994	Co	228.806	0.105	1.029
Si	288.158	0.101	1.016	As	189.042	0.098	0.974
Mg	285.213	0.099	0.993	Zn	213.856	0.102	1.015
Al	396.152	0.10	1.025	Na	589.592	0.096	0.972
Cd	226.502	0.097	0.998	Mn	257.611	0.101	1.027
Cu	324.754	0.106	1.037	Ni	231.604	0.103	0.983
Pb	220.353	0.099	0.984	Sn	189.991	0.102	1.015
Ga	294.364	0.105	1.025	Cr	205.618	0.100	1.034
Ge	209.426	0.099	0.978				

注: <sup>1)</sup>单位为 nm。

少量氢氟酸存在会腐蚀仪器,根据微波消解仪使用说明书,通过在样品溶液加 5 mL 硼酸(4%)可消除其影响。实验通过稀释 10 倍样品,测定溶液中残余极少量氢氟酸和硼酸,在标准溶液中匹配等量的氢氟酸和硼酸,影响基本忽略不计。

2.4 校准曲线和检出限

混合标准溶液系列的质量浓度根据表 6 规定的浓度进行配制,介质为 5% 的盐酸,标准溶液中加入与测定试液中等量的氢氟酸和硼酸(所用容量瓶为

塑料容量瓶)。于 ICP-OES 在选定的波长处进行测定,以待测元素浓度为横坐标,待测元素的发射强度为纵坐标,绘制工作曲线,结果见表 7。

表 6 工作曲线系列

Table 6 Working curve series /( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

元素	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4	标准 5
Cu Cd Sb As Sn Ni	0	0.05	0.1	0.2	1
Cr Mn Na Ge Ga	0	1	3	5	10
Pb Mg Al Zn	0	5	10	20	30
Si Fe Ca	0	5	10	20	30

表 7 工作曲线线性关系

Table 7 Linear relation of working curve

分析元素	相关线性参数		相关系数 <i>r</i>	检出限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	分析元素	相关线性参数		相关系数 <i>r</i>	检出限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
	<i>a</i>	<i>b</i>				<i>a</i>	<i>b</i>		
Ca	1 301 463	1 977	0.999 8	0.09	Sb	36 586	155	0.999 9	0.006
Fe	389 443	8 997	0.999 8	0.08	Co	309 355	131	1.000 0	0.001 2
Si	736 992	-1 483	0.999 8	0.09	As	52 941	75	0.999 9	0.02
Mg	764 370	-800	0.999 9	0.12	Zn	258 385	2 697	0.999 8	0.09
Al	543 823	1 322	0.999 6	0.06	Na	3 853 347	9 500	0.999 9	0.04
Cd	814 801	-371	1.000 0	0.000 3	Mn	1 394 363	909	1.000 0	0.000 3
Cu	617 094	-854	0.999 99	0.009	Ni	159 569	426	0.999 9	0.000 6
Pb	36 059	269	0.999 9	0.003	Sn	617 094	-37	1.000 0	0.002
Ga	42 108	-90	0.999 99	0.009	Cr	299 530	270	1.000 0	0.009
Ge	40 033	-140	0.999 7	0.018					

由表 7 可见,各元素在相应的浓度范围内与其发射强度呈线性,相关系数 > 0.999 9。在选定的实验条件下对空白溶液连续测定 11 次,以 3 倍标准偏差计算检出限,得到方法检出限见表 7,可知检出限满足分析要求。

2.5 精密度、结果比对及加标回收实验

随机抽取水淬渣样品一个,平行称取制备均匀

的 5 份试样,按实验步骤进行前处理,上机测定各元素含量,计算精密度相关值,结果见表 8。

由表 8 可见,对随机抽取的水淬渣样品进行 5 次测定,相对标准偏差(RSD)0.68%~8.7%,方法精密度较好。与单个测定方法比对,极差最大为 0.55%,加标回收率 95.7%~107%,可满足测定要求。

表8 精密度实验及结果比对实验

Table 8 Results of test for precision and comparison results with different methods( $n=5$ )

组分	平均值/%	SD/%	RSD/%	单元素经典测定方法结果/%	标准加入量/ $\mu\text{g}$	加标回收率/%
CaO	10.81	0.073 5	0.68	10.26	5 000	104
Fe	23.75	0.173 4	0.73	23.56	5 000	100
SiO <sub>2</sub>	21.56	0.987 4	4.6	20.79	5 000	97.6
MgO	4.42	0.141 9	3.2	4.02	5 000	104
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.64	0.052	0.92	5.34	5 000	102
Cd	0.000 4	0.000 03	8.7	0.000 5	1	97.8
Cu	0.15	0.002 5	1.7	0.14	100	101
Pb	0.29	0.008 6	3.0	0.27	100	100
Ga	0.041	0.001 4	3.4	0.043	100	104
Ge	0.009 3	0.000 5	5.3	0.009 7	10	101
Sb	0.007	0.000 5	6.8	0.007 6	10	96.6
Co	0.006 1	0.000 3	5.7	0.006 5	10	99.5
As	0.031	0.001 8	5.8	0.034	100	100
Zn	2.11	0.066 0	3.1	2.25	1 000	98.4
Na	1.38	0.056 9	4.1	1.21	1 000	107
Mn	0.15	0.008 5	5.7	0.16	100	101
Ni	0.008 2	0.000 3	3.4	0.007 9	10	102
Sn	0.038	0.001 8	4.6	0.036	100	95.7
Cr	0.038	0.001 3	3.5	0.039	100	101

### 3 结论

方法提出了采用微波消解仪溶解样品,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水淬渣多种元素含量的方法。此方法简便快速,干扰少,结果准确稳定,可满足测定要求。

#### 参考文献

- [1] 黄文孝,罗泽安,杨飞. 从水淬渣中回收镓的试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2003,31(1):9-11.  
HUANG Wenxiao, LUO Zean, YANG Fei. Experimental study on gallium recovery from water quenching slag[J]. Rare Metals and Cemented Carbide, 2003, 31(1):9-11.
- [2] 陈根太. 从水淬渣中综合回收铜、钴、锌的试验研究[J]. 江西铜业工程,1994(3):23-26.  
CHEN Gentai. Experimental study on comprehensive recovery of copper, drilling and zinc from water quenching slag[J]. Jiangxi Copper Engineering, 1994(3): 23-26.
- [3] 朱国邦. 从粗铅冶炼鼓风炉水淬渣中回收锌的试验研究[J]. 云南冶金,2017,46(5):39-42.  
ZHU Guobang. Experimental study on recovery of zinc from water quenching slag of crude lead smelting blast furnace[J]. Yunnan Metallurgy, 2017, 46(5):39-42.
- [4] 冯裕果. 菲律宾某铜冶炼厂水淬渣选铜试验[J]. 现代矿业,2016(6):77-78.  
FENG Yugu. Experiment on copper separation from water quenching slag in a copper smelter in the Philippines[J]. Modern Mining, 2016(6):77-78.
- [5] 罗海霞,苏春风. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定二次电池废料中锂、镍、钴、锰的含量[J]. 中国无机分析化学,2020,10(1):49-53.  
LUO Haixia, SU Chunfeng. Determination of lithium, nickel, cobalt and manganese in waste secondary battery by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1):49-53.
- [6] 尹洵,章连香. 环境固体废物的监测技术及其应用[J]. 中国无机分析化学,2019,9(5):19-24.  
YIN Wei, ZHANG Lianxiang. Monitoring technology of environmental solid waste and its application[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5):19-24.
- [7] 杨延宗,张仁荣. 用铅锌渣烧制水泥熟料的实践[J]. 水泥,2005(4):22-23.  
YANG Yanzong, ZHANG Renrong. Practice of firing cement clinker with lead-zinc slag[J]. Cement, 2005(4): 22-23.
- [8] 李俊,周爱青,周兆安,等. 半熔法分解-ICP测定水淬渣中钠含量[J]. 广东化工,2019,46(15):177-178.  
LI Jun, ZHOU Aiqing, ZHOU Zhaoan, et al. Determination of sodium content in water quench slag by semi-melting decomposition-ICP [J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(15):177-178.