

# 微波消解ICP-OES法测定矿渣中5种金属元素含量

戴险峰

广东环境保护工程职业学院, 环境监测学院, 佛山市, 广东省, 中国

**摘要:** 本研究建立了矿渣样品中5种金属元素Cu、As、Sb、Ni、Pb含量同时准确测定的方法, 是应用具有温度传感器附件的微波加热萃取于一体的ETHOSL One型微波消解仪系统对矿渣样品进行消解, 在低温低压条件下进行赶酸, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)同时测定矿渣中5种金属元素。研究表明, 以HNO<sub>3</sub>-HCl-HF(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (3:1:1, V/V/V) 酸体系为最佳矿渣消解方法, 200°C, 1000W, 消解20min最佳。Cu、As、Sb、Ni、Pb原子发射光谱强度与其质量浓度在0-50mg/L范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.9999, 加Cu、As、Pb标回收率范围为90%-110%, 方法的相对标准偏差(RSD, n=3)范围为0.1%-9.0%。该方法操作简便, 能同时定量分析多种金属元素, 试剂消耗少、快速、环保, 测定结果的精密度、准确度令人满意。

**关键词:** 微波消解; ICP-OES; 矿渣; 金属元素

---

## Determination of Five Metal Elements in Slag by Microwave Digestion ICP-OES Method

Xian-feng Dai

Department of Environmental Monitoring, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering,  
Foshan City, Guangdong Province, China

**Abstract:** A method was established for the simultaneous determination of Cu, As, Sb, Ni and Pb in slag samples. The ETHOSL One microwave digestion system with a temperature sensor was used to digest the slag samples, and the acid was removed under low temperature and pressure conditions. The contents of five metal elements in slag were simultaneously determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES). The results showed that HNO<sub>3</sub>-HCl-HF (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (3:1:1, V/V/V) acid system was the best digestion method for slag. The optimum conditions were as follows: 200°C, 1000W and 20mins. Cu, As, Sb, Ni and Pb had good linear relationship between atomic emission spectral intensity and mass concentration in the range of 0-50 mg/L, and the correlation coefficients were all above 0.9999. The recoveries of Cu, As and Pb were 90% -110%, and the relative standard deviations (RSD, n=3) were 0.1%-9.0%. This method is simple, can quantitatively analyze multiple metal elements at the same time, less reagent consumption, fast, environmental protection, and the precision and accuracy of the measurement results are satisfactory.

**Keywords:** Microwave Digestion; ICP-OES; Slag; Metal Elements

---

**基金项目:** 广东省高职院校高水平专业群建设项目 (GSPZYQ2020004); 广东环境保护工程职业学院 2022 年度教研教改项目 (J446122072306); 广东省职业教育龚盛昭名师工作室教改项目 (Z1); 2022 年度广东省教育科学规划课题(高等教育专项) (2022GXJK512); 中国轻工业联合会课题 2022 年度课题 (QGJY2022031)。

**作者简介:** 戴险峰, 女, 副教授, 硕士, E-mail: dxf\_dai@126.com。

随着工业的持续性发展，对有色金属的需求量越来越大，全球面临着有色金属资源匮乏的问题，矿渣的回收利用开始受到越来越多人的关注[1-5]。矿渣中含有丰富的 Cu、As、Sb、Ni、Pb 等有价金属，具有较高的综合利用价值。尾矿渣不加以利用不仅占用了土地和造成资源浪费，而且也给人类环境带来严重污染和危害，破坏生态平衡等问题。因此如何快速、准确测定矿渣中金属元素的含量显得非常重要，而样品的前处理是样品分析最为关键的步骤之一[6]。

传统常用的样品前处理方法周期长、能剂量消耗大、敞开式消解还会产生有害气体影响环境，成为整个分析过程的薄弱环节。尾矿渣土壤类样品消解技术主要有电热板消解[7]、碱熔消解[8]、微波消解[9]等；主要的仪器检测方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法[10]、电感耦合等离子体质谱法[11, 12]、原子吸收光谱法[13]、原子荧光光谱法[8]等。

本文研究了矿渣中 Cu、As、Sb、Ni、Pb 5 种金属元素同时准确测定的方法，探索了采用具有温度传感器附件的微波加热萃取于一体的 Ethos1 型密闭系统对矿渣样品进行前处理的方法，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪同时检测 5 种元素含量。由于密闭微波消解所加试剂少，且不蒸发，高温高压下样品易分解完全，是目前国内较先进的样品处理方法[14, 15]；采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪只需测定 1 次标准溶液便能同时测得多种未来能够元素的含量。整个实验分析速度快，线性范围宽，样品溶液和标准溶液使用量少，实验结果为下一步开发矿渣中金属元素综合利用工艺提供了参考依据。

## 1 研究设计

### 1.1 仪器与试剂

仪器：ICP-OES 700 电感耦合等离子体发射光谱仪（Agilent Technologies）；ETHOS ONE 微波消解/萃取系统（意大利 Milestone 公司）；电子控温加热板；分析天平。

试剂：硝酸（优质纯），高氯酸（优质纯），盐酸（优质纯），氢氟酸（优质纯），过氧化氢（分析纯），去离子水，氩气（纯度不低于 99.999%），镉、铜、铅、镍、砷标准溶液 1000 PPM 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。

### 1.2 样品前处理方法

#### 1.2.1 微波消解

准确称取研磨、过 100 目筛混合均匀的矿渣样品约 0.1g 置于洁净的聚四氟乙烯消解罐中，加 HNO<sub>3</sub>-HCl-HF(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (3:1:1, V/V/V) 消解酸体系，加盖轻摇，同时做全程空白实验。按微波消解仪操作步骤进行操作，按表 1 所列工作条件进行微波消解，待消解结束温度降至 45℃左右，放气开盖，取出聚四氟乙烯消解罐，用去离子水冲洗消解罐，转移消解样品放置电子控温加热板 160℃左右恒温加热赶酸，当消解液蒸至 2mL 时，冷却用去离子水冲洗并移液至 100mL 比色管，加 5%HNO<sub>3</sub> 和去离子水定容至 100mL，待测。

表 1 ETHOS ONE 微波消解/萃取系统工作条件

程序	功率/W	温度/℃	时间/min
1	1000	150	5
2	1000	200	5
3	1000	200	10

### 1.3 样品的测定

#### 1.3.1 标准溶液的配制

吸取 Cu、As、Sb、Ni、Pb 多元素标准溶液用 5%HNO<sub>3</sub> 稀释其质量浓度分别为 0.0、5.0、10.0、20.0、50.0mg/L 标准系列，放置待测。

#### 1.3.2 仪器工作条件

Cu、As、Sb、Ni、Pb 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES）测定。ICP-OES 的仪器工作参数见表 2。

表 2 ICP-OES 工作条件

元素	高频发生器功率 (Kw)	等离子气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	自动积分时间 (s)	重复次数	观测方向
目标元素	1.0	15	1.5	2-5	3	轴向

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品称样量的确定

待测矿渣类属较难消解、高金属含量样品，称样量多则会影响消解效果，也会增加消解酸的消耗量。在综合考虑金属元素含量、消解效果和满足微波消解对酸用量要求诸因素，实验表明称量尾矿渣样质量约 0.1000g 为宜。

## 2.2 分析元素谱线的选择

根据待测元素含量的高低, 以及样品中存在的干扰元素对分析元素谱线进行选择, 选择发射强度大、共存元素谱线干扰少的谱线为待测元素的分析谱线。本实验考察了 Cu、As、Sb、Pb、Ni 多条谱线, 综合分析比较, 选择的最佳分析谱线为: Cu 327.395nm、As 193.696nm、Ni 216.555nm、Sb 217.582nm、Pb 217.000nm。

## 2.3 标准曲线

以标准加入系列溶液浓度 ( $\rho$ , mg/L) 为横坐标, 发射强度 (Int., c/s) 为纵坐标, 得到绘制 Cu、As、Sb、Ni、Pb 标准曲线, ICP-OES 检测 Cu、As、Sb、Ni、Pb 的标准曲线相关系数分别为 0.99992、0.99993、0.99993、0.99991、0.99997, 线性相关良好, 说明本文的实验条件是可靠的, 线性回归方程及相关系数具体数据见表 3。

表 3 线性回归方程及相关系数

元素	线性范围 $\rho$ (mg/L)	回归方程	相关系数 (r)
Cu (327.395nm)	0-50	$y=2340.4x-86.6$	$r=0.99997$
As (193.696nm)	0-50	$y=19.6x+11.9$	$r=0.99992$
Ni(216.555nm)	0-50	$y=125.4x+12.5$	$r=0.99997$
Sb (217.582nm)	0-50	$y=36.1x+15.3$	$r=0.99993$
Pb (217.000nm)	0-50	$y=18.8x+25.5$	$r=0.99991$

## 2.4 元素总量分析、方法的精密度与回收率

称取渣样约 0.1000g, 采用微波消解法进行前处理, 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 Cu、As、Sb、Ni、Pb 含量, 分析结果如表 5 所

表 4 Cu、As、Pb 加标回收结果

元素	本底 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	加入量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	测定值 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	回收率 R/%
Cu (327.395)	32.2	4.6	37.1	100.8
		9.2	37.5	90.6
Pb (217.000)	161.7	9.2	170.6	99.8
		13.8	171.5	97.7
As (193.696)	92.2	9.2	101.6	100.2
		13.8	104.1	98.2

示, 可见 Cu、As、Pb 含量相对较高, 也可看出不同工艺处理后的尾矿渣金属含量差别较大, 符合实验要求; 为检验方法的准确性, 对 Cu、As、Pb 做了加标回收率实验, 并对每种矿渣样品连续进行了 3 次测定; 相对标准偏差 (RSD,  $n=3$ , %) 和加标回收率的结果如表 5 和表 4 所示, 回收率在 (90%, 110%) 内, 测试方法的相对标准偏差 (RSD,  $n=3$ ) 为 (0.1%, 9.0%)。

表 5 矿渣中元素总量分析结果

元素	含量 $t, \omega$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD( $n=3$ ) Sr/%
Cu (327.395)	37.0、32.20、33.5、33.5、 36.0、36.7	0.3、0.9、0.4、0.4、 0.1、0.3
	As (193.696)	68.3、92.2、35.9、28.8、27.2、 33.2
Ni (216.555)		14.1、2.1、2.0、1.8、2.0、 2.2
	Sb (217.582)	17.5、24.0、27.6、26.4、29.7、 30.5
Pb (217.000)		127.3、161.7、181.6、191.2、 166.3、198.3

## 3 结论

采用微波消解--电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定矿渣中 Cu、As、Sb、Ni、Pb 5 种元素的含量。综合消解检测效果以及试剂、能耗因素考虑, 优化实验条件, 得出以下结论:

### 1. 微波消解体系的研究

矿渣类样品实属较难消解样品, 对消解酸体系的确定和微波消解仪工作条件的选择做了研究。通过对比研究表明, 以  $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}(\text{H}_2\text{O}_2)$  (3:1:1, V/V/V) 酸体系为理想的矿渣酸消解体系, 微波消解仪在最高温度 200°C, 功率 1000W, 消解时间 20min 工作条件下为宜。

### 2. 分析方法可行性与准确性的研究

矿渣类样品消解时间短, 且密闭在高压微波消解罐防止样品中有效成分的挥发损失; Cu、As、Sb、Ni、Pb 原子发射光谱强度与其质量浓度在 0-50mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.9999, Cu、As、Pb 元素做加标回收率实验表明回收率在 (90%, 110%) 内, 测试方法的相对标准偏差 (RSD,  $n=3$ ) 为 (0.1%, 9.0%)。充分证明该分析方法适用于矿渣中多种金属元素的分析。

## 参考文献

- [1] 王文胜. 马钢桃冲矿尾矿综合利用生产实践[J]. 矿产综合利用, 2011, 5:45-47.
- [2] 王世芬, 李明俊. 废胶粉/铅锌尾矿砂新型阻尼复合材料[J]. 江西科学, 2014,32(5): 685-689.
- [3] 解志锋, 邱廷省, 叶雪均. 选锌尾矿中低品位硫的回收工艺研究[J]. 矿业研究与开发, 2015, 35(1):34-38.
- [4] 梁嘉琪. 利用电石渣生产碳化砖的工艺与技术[J]. 墙材革新与建筑节能, 2006, 4: 30-33.
- [5] 易龙生, 汪洲, 万磊. 利用尾矿制作免烧砖的研究现状[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(3): 45-50.
- [6] 孔娜, 邹小兵, 黄锐, 等. 微波辅助萃取/样品前处理连用技术的研究进展[J]. 分析测试学报, 2010, 29(10): 1102-1108.
- [7] 赵科明, 曹美苑, 李保庆. 电热板消解 ICP 测定尾矿渣中的锌铅锰镉[J]. 广东化工, 2014, 12(24): 203-204+216.
- [8] 张晔霞, 沈清. 碱熔法消解—原子荧光法测定土壤中的锡[J]. 污染防治技术, 2011, 24(4): 63-65.
- [9] 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.
- [10] 谭伟, 熊佳梁, 高斯祺, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法对西南金丝梅中的 15 种元素的形态分析[J]. 中成药, 2013, 35(2): 335-338.
- [11] 李金英, 鲁盛会, 石磊, 等. 毛细管电泳—电感耦合等离子体质谱联用技术及其元素形态分析的新进展[J]. 质谱学报, 2012, 33(4):193-201.
- [12] 郭金芝, 李青, 王蕴馨, 等. 高压罐消解、微波消解与 ICP-MS 法测定粉条中的铝含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(20): 2893-2895.
- [13] 王敏, 赵冲厚, 张晴, 等. 微波消解—原子吸收分光光度法测定土壤中重金属的研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(16): 7128-7129+7176.
- [14] 张素荣, 曹星星. 对比不同消解方法测定土壤中重金属[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 49-51.
- [15] 王建龙, 易红星, 李书军. 微波消解平台石墨炉原子吸收法测定活性污泥中重金属[J]. 中国环境监测, 2004, 20(5): 27-28.

Copyright © 2024 by author(s) and Global Science Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access