

检测分析

高压密闭消解-ICP-MS 法测定除砷硫化渣中锰铁铈

韩晓东¹, 李维栋², 降林华², 徐初阳¹, 张 歌², 朱广彬³, 王福强¹

(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 清洁生产与循环经济研究中心, 北京 100012

3. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

[摘 要] 基于硫化锰、硫化亚铁和硫化亚铈的溶度积大于硫化亚砷, 本文对现有高压密闭消解-ICP-MS 法进一步研究, 使杂质携带的部分金属离子充分消解进入溶液中, 改善硫化渣中锰、铁和铈测定的准确性和精密度。经过优化发现粒径为 250 目、盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸混酸体系(体积比为 15:5:5:3)为最优消解条件, 在此条件下测得除砷硫化渣中锰 0.025 70 g/kg、铁 0.024 10 g/kg 和铈 0.000 50 g/kg。采用此改进方法对锰矿石国家标准物质、铁矿石国家标准物质、硫化物单矿物成分分析标准物质进行测定, 其中以⁸⁹Y、¹⁹²Ir 内标元素和⁵⁵Mn、⁵⁶Fe、²⁰⁵Tl 同位素消除干扰, 并与国标法对比, 发现其测定结果一致, 表明改进方法的准确性和精确度较高。同时根据测定结果推测废酸硫化车间硫化氢添加量是过量的, 为后续调节硫化氢添加量提供一定的借鉴意义。

[关键词] 高压密闭消解; ICP-MS 法; 除砷硫化渣; 锰; 铁; 铈; 精密度; 同位素

[中图分类号] TF03

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2020)03-0073-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.012

0 引言

在铜冶炼行业, 对铜烟尘的处理通常采用湿法处理, 而其中水浸法是广泛应用的方法之一, 其让烟尘充分与大量的水接触, 产生废酸^[1]。废酸中含有 As 等有害金属和 Ag、Cu、Pb 等有价金属, 砷元素是国家严控的工业五大重金属之首。工业砷处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、电解法、活体生物法等, 目前以化学沉淀法中的硫化沉

淀法为主^[2]。

目前, 固体前处理方法有: 敞口酸溶法^[3]、高温碱熔法^[4]、微波消解法^[5]、高压密闭消解法^[6]。敞口酸溶法在高温敞口消解过程中, 铁元素在盐酸加热溶解时易损失, 造成严重失真^[3]; 高温碱熔法不适合对微量锰、铁、铈元素测量, 易引起背景干扰偏大^[4]; 微波消解法称样量比较少, 导致方法检出限特别高, 达不到锰、铁、铈元素测量的要求^[5]。高压密闭消解法与上述前处理法相比, 可克服这些缺点, 而且具有易挥发元素损失少、分解速度快、简便、避免危险等优点。

目前, 铜冶炼行业内对除砷硫化渣中锰、铁和铈元素的测定方法包括 ICP-AES^[7]、ICP-MS^[8]、AFS^[9]、AAS^[10]等。AFS 和 AAS 用于单元素测定; 而 ICP-AES 和 ICP-MS 可同时测定多种元素。ICP-AES 法存在检出限高于 ICP-MS 法的缺点。与另 3 种相比, ICP-MS 具有检出限 ppt 级、较高的线性动

[收稿日期] 2021-11-20 [修订日期] 2021-12-20

[录用日期] 2021-12-24 [出版日期] 2022-06-28

[作者简介] 韩晓东(1995—), 男, 河北曲周人, 硕士, 主要研究方向为典型工业高浓度复杂液体的实时监测。

[通信作者] 降林华(1969—), 女, 北京市人, 博士, 教授, 主要从事以实时监测为手段的清洁生产理论及技术研究。

[基金项目] 国家自然科学基金(41877392); 水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07701001)。

[引用格式] 韩晓东, 李维栋, 降林华, 等. 高压密闭消解-ICP-MS 法测定除砷硫化渣中锰铁铈[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 73-79.

态范围、可测定痕量元素等优点,因此 ICP-MS 较广泛地用于元素测定。

基于以上,试验采用高压密闭消解-ICP-MS 法^[11-18]分别测定除砷硫化渣中锰、铁和铈元素的含量。该测试方法,对除砷工艺硫化氢加入量的控制具有很好的技术和实用指导性,且方便、简单、快速、准确。

1 试验介绍

1.1 仪器与试剂

主要仪器:ICAPTM RQ ICP-MS(美国 Thermo Fisher Scientific);电热鼓风干燥箱(中国 Marit);经济耐用型移液器(美国 Thermo Scientific Digital);智能型超纯水机(中国力康);Cubis[®] II 微量天平(德国 Sartorius);HTL-500EX 实验室电热板微晶陶瓷加热板(深圳市博大精科生物科技有限公司);分装式高压密封消解罐。

主要试剂:锰矿石国家标准物质(GBW(E) 070101)、铁矿石国家标准物质(GBW07271)、硫化物单矿物成分分析标准物质(GBW07269);HCl(MOS 级,北京化学试剂研究所)、HF(MOS 级,北京化学试剂研究所)、HClO₄(MOS 级,北京化学试剂研究所);HNO₃(BV III 级,北京化学试剂研究所);超纯水(25℃电阻率达到:18.15 MΩ·cm);Y、Ir 标准溶液(1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);调谐液(10 μg/mL,美国 Agilent 公司);GSB04-1767—2004 多元素混合标准溶液(100 μg/mL,上海甄准生物科技有限公司)。

1.2 仪器工作参数

将调谐溶液加入 ICP-MS 仪器,对其进行工作条件下的各种参数校正和优化,使其达到最优工作条件,ICP-MS 工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 工作参数

Tab. 1 ICP-MS operating parameters

参数项	数值
入射功率/W	1 600
雾化室温度/℃	3
重复测试次数/次	3
停留时间/ms	200
积分时间/s	0.5
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.10
冷却气流量/(mL·min ⁻¹)	13.5
雾化气流量/(mL·min ⁻¹)	0.75
进样流量/(mL·min ⁻¹)	0.80

1.3 试验原理与方法

1.3.1 样品预处理

从某铜冶炼废酸硫化车间,采集具有代表性的除砷硫化渣。烘干至恒重,研磨干燥的除砷硫化渣样品过 250 目^①筛,备用。

1.3.2 样品消解

首先清洗消解罐,将消解罐在 20% HNO₃(体积分数,下同)浸泡 8 h,准确称取 0.100 0 g 除砷硫化渣放入聚四氟乙烯高压密闭分解罐内胆中,将 15 mL 盐酸+5 mL 硝酸+5 mL 氢氟酸+3 mL 高氯酸加入摇匀,放置在工作台 10 min,将封好口的消解罐平稳移入电热鼓风干燥箱内,10 min 升温至 160℃,消解 4 h,待其降至室温后,将消解液敞口置于电热板上加热至 120℃,用超纯水重复洗涤 6~10 次去酸,然后将其定容到 10 mL,上机检测待用。空白参比为 15 mL 盐酸+5 mL 硝酸+5 mL 氢氟酸+3 mL 高氯酸。

1.4 标准溶液配制

1.4.1 混合标准溶液系列的制备

将 100 μg/mL 多元素混合标准溶液浓度用 2% 硝酸溶液进行稀释,配 0.5、1、5、10、50、100、500 μg/L 的标准溶液,空白参比为 2% 硝酸溶液,上机检测待用。

1.4.2 内标溶液的制备

将 1 000 μg/mL 钇、铈元素标准溶液浓度用 2% 硝酸溶液进行分开稀释,钇元素标准溶液稀释为 20 μg/L,铈元素标准溶液稀释为 10 μg/L,稀释完成后,上机检测待用。

2 试验结果与讨论

2.1 判断某废酸硫化车间硫化氢加入是否过量的方法讨论

目前,铜冶炼行业对废酸中这些金属元素去除回收的方法,以废酸硫化法为主。

对某废酸硫化车间工艺流程进行了研究,发现工艺流程(图 1)中硫化氢的加入量很难控制。硫化氢加入量过少,会使废酸中 As 等有害金属和 Ag、Cu、Pb 等有价金属不能完全去除;硫化氢加入量过多,其作为易燃易爆且剧毒的气体,弥散在空气中,不仅会对工作人员健康造成危害,对环境造成污染,

① 筛网 250 目,对应粒径为 0.058 mm。

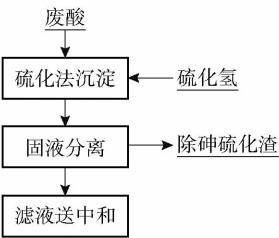


图 1 某铜冶炼车间废酸硫化工艺流程

Fig.1 Waste acid vulcanization process of a copper smelting workshop

表 2 硫化物的溶度积常数

Tab.2 Solubility product constant of sulfides

硫化物名称	Ag ₂ S	CuS	PbS	As ₂ S ₃	MnS	FeS	Tl ₂ S
溶度积常数	6.3 × 10 ⁻⁵⁰	6.3 × 10 ⁻³⁶	8.0 × 10 ⁻²⁸	2.1 × 10 ⁻²²	2.5 × 10 ⁻¹³	6.3 × 10 ⁻¹⁸	5.0 × 10 ⁻²¹

此判断为后续调节硫化氢添加量提供一定的借鉴意义。

2.2 粒径筛选

取烘干的除砷硫化渣样品,分成 4 份,分别研磨过 50、150、250、350 目筛,分别准确称量 0.100 0 g。将 4 个固体样品使用高压密闭消解法消解,后上机

并且增大企业的经济损失。因此,如何控制硫化氢加入量是废酸硫化企业亟需解决的问题。

针对上述问题,本文使用高压密闭消解-ICP-MS 法测定除砷硫化渣中锰、铁和铊元素含量,以此判断废酸硫化车间硫化氢的加入是否过量。根据硫化物的溶度积大小顺序(表 2),硫化锰、硫化亚铁和硫化亚铊的溶度积大于硫化亚砷、硫化铅、硫化铜、硫化银等。由此,可以判断出,当除砷硫化渣中出现锰、铁和铊元素时,废酸硫化车间硫化氢加入过量。

表 3 不同粒径固体样品测定结果

Tab.3 Determination results of solid samples of different particle sizes

分析元素	50 目		150 目		250 目		350 目	
	测定结果	RSD/%	测定结果	RSD/%	测定结果	RSD/%	测定结果	RSD/%
Mn	0.019 1	1.870 0	0.021 0	1.100 0	0.025 7	0.760 0	0.026 6	9.360 0
Fe	0.019 0	1.060 0	0.020 0	1.750 0	0.024 1	0.890 0	0.024 9	9.670 0
Tl	0.000 2	1.650 0	0.000 3	1.450 0	0.000 5	1.120 0	0.000 6	8.780 0

2.3 混酸体系的研究

根据文献[20]知,铜冶炼烟尘中含有大量二氧化硅和 S、C 元素,盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸的混酸体系对铜冶炼烟尘具有很好的消解效果。加入盐酸、硝酸,是为了更好地便于溶液长期稳定维持离子态;加入氢氟酸,是为了更好地溶解硅含量高的固体样品;加入高氯酸,是为了更好地溶解含碳量高的固体样品。废酸经过硫化法处理,所得的除砷硫化渣包含一些难溶的铜冶炼烟尘成分和硫化所得的硫化物沉淀,与铜冶炼烟尘成分存在一定的区别,因此,将对比盐酸+硝酸+氢氟酸、盐酸+硝酸+高氯酸、盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸 3 种混酸体系。

准确称取 0.100 0 g 除砷硫化渣 3 份,按照表 4 所示 3 种方法进行比较,由表 4 可以看出,使用盐

酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸混酸体系时,除砷硫化渣溶液澄清透明且没有任何不溶物质,确保了样品测试的准确性。

表 4 混酸体系的研究结果

Tab.4 Results of the acid-mixed system

试验序号	试剂及其用量	试验现象
1	HCl 15 mL + HNO ₃ 5 mL + HF 5 mL	除砷硫化渣溶液有不溶黑色渣
2	HCl 15 mL + HNO ₃ 5 mL + HClO ₄ 3 mL	除砷硫化渣溶液有微量白色沉淀物
3	HCl 15 mL + HNO ₃ 5 mL + HF 5 mL + HClO ₄ 3 mL	除砷硫化渣溶液澄清透明

2.4 同位素及内标元素的选择

在使用 ICP-MS 法测试中,选择合适的同位素

对试验的成功与否至关重要。同位素选择标准如下:丰度大、干扰小、灵敏度高。同位素、潜在干扰和干扰程度见表 5。本方法使用⁵⁵Mn、⁵⁶Fe、²⁰⁵Tl 同位

素,测定结果见表 6,测定结果的 *RSD* 小于 1.321 05%,故⁵⁵Mn、⁵⁶Fe、²⁰⁵Tl 是可行的。
图 2 为⁸⁹Y、¹⁹²Ir 对测定的校正结果。由图 2 可

表 5 同位素、潜在干扰和干扰程度

Tab.5 Isotopes, potential interferences, and degrees of interference

同位素	丰度	潜在干扰物	干扰程度
⁵⁵ Mn	100.000 0	⁴⁰ Ar ¹⁵ N(0.4%), ¹⁶ O ³⁹ K(92.9%), ¹⁴ N ⁴¹ K(6.9%), ¹ H ⁵⁴ Fe(5.9%)	忽略不计
⁵⁶ Fe	91.520 0	⁴⁰ Ar ¹⁶ O(99.4%), ¹ H ⁵⁵ Mn(100.0%), ¹⁶ O ⁴⁰ Ca(96.7%), ¹⁷ OH ³⁹ K(92.8%)	忽略不计
²⁰⁵ Tl	70.500 0	⁴⁰ Ar ¹⁶⁵ Ho(99.6%), ¹² C ¹⁹³ Ir(60.8%), ¹⁴ N ¹⁹¹ Ir(38.4%), ¹⁶ O ¹⁸⁹ Os(16.1%)	忽略不计

表 6 同位素试验测定结果

Tab.6 Isotope test results

元素	试验测定值/(g·kg ⁻¹)			平均值/ (g·kg ⁻¹)	<i>RSD</i> /%
	1	2	3		
⁵⁵ Mn	0.025 70	0.025 10	0.025 30	0.025 37	1.204 36
⁵⁶ Fe	0.024 70	0.024 20	0.024 10	0.024 33	1.321 05
²⁰⁵ Tl	0.000 50	0.000 50	0.000 49	0.000 50	1.162 45

知,⁸⁹Y 对⁵⁵Mn、⁵⁶Fe 的校正效果非常好,*RSD* 小于 1.770 0%;¹⁹²Ir 对²⁰⁵Tl 的校正效果非常好,*RSD* 小于 1.090 0%。因此,选用⁸⁹Y、¹⁹²Ir 为内标元素。

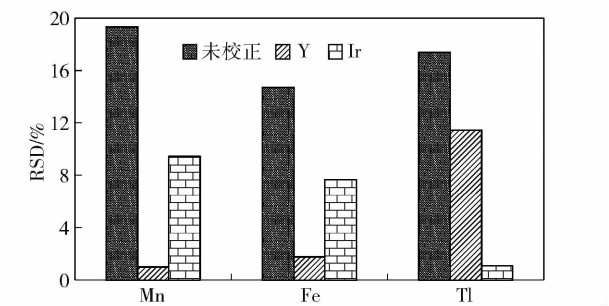


图 2 内标元素⁸⁹Y、¹⁹²Ir 对测定的校正作用
Fig.2 Correction effect of internal standard elements ⁸⁹Y and ¹⁹²Ir on the measurement

2.5 标准曲线的绘制及检出限

在仪器的最优工作参数下,测定多元素混合标准溶液系列,以其各浓度梯度为横轴,以锰、铁和铊 3 种目标元素在其各浓度梯度的浓度含量为纵轴,分别作出锰、铁和铊 3 种目标元素的标准曲线(图 3~5)。具体线性方程参见表 7。由表 7 可知,用 ICP-MS 法对锰、铁和铊元素进行测定,其相关系数均为 0.999 8,检出限全部小于 0.028 9 μg/L,满足分析要求。

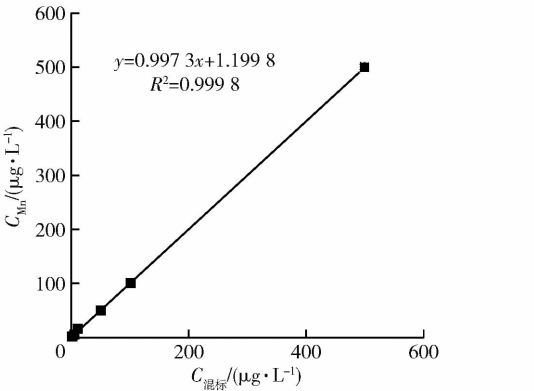


图 3 Mn 线性标准曲线

Fig.3 Mn linear standard curve

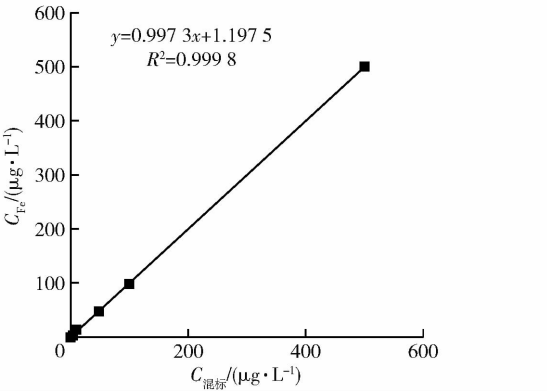


图 4 Fe 线性标准曲线

Fig.4 Fe linear standard curve

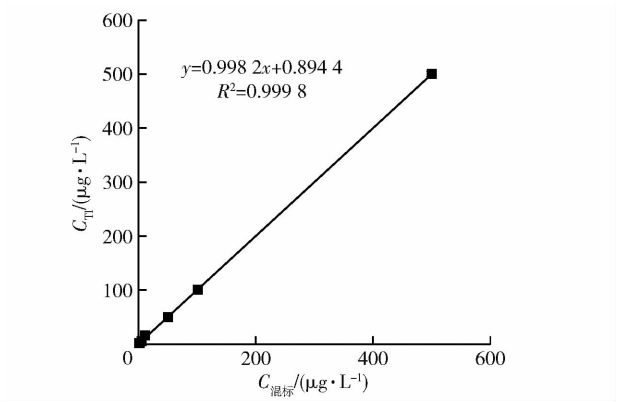


图 5 Tl 线性标准曲线

Fig. 5 Tl linear standard curve

2.6 准确度和精密度

取锰矿石国家标准物质、铁矿石国家标准物质、硫化物单矿物成分分析标准物质各 0.100 00 g, 分别使用本试验方法进行测试锰矿石国家标准物质

表 8 准确度测定结果

Tab. 8 Accuracy measurement results

元素	标准值/ (g·kg ⁻¹)	试验测定值/(g·kg ⁻¹)			平均值/ (g·kg ⁻¹)	相对 误差/%
		1	2	3		
Mn	274. 500 00	276. 500 00	271. 500 00	273. 500 00	273. 833 33	0. 002 40
Fe	100. 000 00	99. 500 00	102. 000 00	101. 000 00	100. 833 33	0. 008 30
Tl	0. 000 006 5	0. 000 006 6	0. 000 006 4	0. 000 006 4	0. 000 006 5	0. 005 10

表 9 精密度测定结果

Tab. 9 Precision measurement results

样品 编号	元素	测定值/(g·kg ⁻¹)							平均值/ (g·kg ⁻¹)	RSD/ %
		1	2	3	4	5	6	7		
1 [#]	Mn	0. 025 90	0. 025 20	0. 025 70	0. 025 10	0. 024 70	0. 025 70	0. 024 80	0. 025 30	1. 867 91
	Fe	0. 023 50	0. 024 00	0. 024 70	0. 024 20	0. 024 10	0. 023 90	0. 024 20	0. 024 09	1. 505 17
	Tl	0. 000 51	0. 000 51	0. 000 50	0. 000 50	0. 000 49	0. 000 50	0. 000 50	0. 000 50	1. 376 20
2 [#]	Mn	0. 025 70	0. 026 40	0. 025 00	0. 026 00	0. 025 30	0. 026 10	0. 025 90	0. 025 77	1. 870 52
	Fe	0. 023 70	0. 024 50	0. 024 10	0. 024 20	0. 024 10	0. 024 50	0. 024 30	0. 024 20	1. 144 16
	Tl	0. 000 51	0. 000 50	0. 000 50	0. 000 50	0. 000 49	0. 000 51	0. 000 50	0. 000 50	1. 376 20
3 [#]	Mn	0. 026 00	0. 025 40	0. 025 70	0. 025 50	0. 025 90	0. 025 40	0. 025 50	0. 025 63	0. 948 15
	Fe	0. 024 10	0. 023 60	0. 024 20	0. 023 40	0. 024 60	0. 023 60	0. 023 70	0. 023 89	1. 783 26
	Tl	0. 000 50	0. 000 51	0. 000 50	0. 000 50	0. 000 49	0. 000 51	0. 000 50	0. 000 50	1. 376 20

3 结论

1)使用高压密闭消解-ICP-MS 法测定除砷硫化渣中锰、铁和铊元素含量,测定结果显示,除砷硫化渣包含锰 0.025 70 g/kg、铁 0.024 10 g/kg 和铊 0.000 50 g/kg,表明废酸硫化车间硫化氢加入过量。

表 7 标准曲线和检出限

Tab. 7 Standard curves and detection limits

元素	线性方程	相关系数	检出限/ (μg·L ⁻¹)
Mn	y = 0. 997 3x + 1. 199 8	0. 999 8	0. 028 9
Fe	y = 0. 997 3x + 1. 197 5	0. 999 8	0. 025 7
Tl	y = 0. 998 2x + 0. 894 4	0. 999 8	0. 003 2

中锰元素、铁矿石国家标准物质中铁元素、硫化物单矿物成分分析标准物质中铊元素含量,结果见表 8。

结果表明,各元素测定结果的相对误差均小于 0.008 30%,准确度较高。取 0.100 00 g 除砷硫化渣 3 份,采用本试验方法对每份连续平行测 7 次,结果见表 9。由结果可以看出,本方法的各元素测定值的 RSD 均小于 1.870 52%,表明该方法的精密度较高。

此测定结果为后续调节硫化氢添加量提供一定的借鉴意义。

2)高压密闭消解法中,除砷硫化渣通过 250 目筛,粒度最合适,可实现高效率、完全消解。

3)当使用高压密闭消解法时,盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸混酸体系对于含硅、碳元素含量高的

固体样品是非常有效、安全和可靠的,而且有消解完全、易挥发元素损失少等优势。

4) 针对除砷硫化渣采用高压密闭消解-ICP-MS 法测定,由锰、铁、铈的标准曲线可以得知,其相关系数均为 0.999 8,其检出限均小于 0.028 9 $\mu\text{g/L}$;由锰、铁、铈各元素测定结果的相对误差均小于 0.008 30%,可得本次测定结果准确度较高,其测定值的 *RSD* 均小于 1.870 52%,可得本方法的精密度较高,具有很高的抗干扰性。因此,高压密闭消解-ICP-MS 法对除砷硫化渣内多元素同时测定具有很好适用性。

[参考文献]

- [1] 王智友,姚金江,李婕,等. 炼铜烟尘湿法处理综合回收有价金属的新工艺研究[J]. 湖南有色金属,2010,26(6):20-23.
WANG Zhiyou, YAO Jinjiang, LI Jie, et al. The new technics processing of recovering valuable metals by using hydrometallurgical process to treat the copper dust[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010,26(6):20-23.
- [2] 张文岐,朱晓刚,李晓恒,等. 铜冶炼废酸硫化法除砷工艺的改进实践[J]. 有色冶金节能,2019(3):16-18,37.
ZHANG Wenqi, ZHU Xiaogang, LI Xiaoheng, et al. Improved practice of arsenic removal process from waste acid in copper smelting by sulfide method[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2019(3):16-18,37.
- [3] 吴磊,曾江萍,刘义博,等. 硼酸溶液敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定萤石中稀土元素[J]. 岩矿测试,2014,33(1):20-24.
WU Lei, ZENG Jiangping, LIU Yibo, et al. Determination of rare earth elements in fluorite samples by open boric acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock And Mineral Analysis, 2014,33(1):20-24.
- [4] 杨倩. 高温碱熔-离子选择性电极法测定铜矿石中的氟化物[J]. 现代矿业,2019,35(11):183-185.
YANG Qian. Determination of fluoride in copper ore by high temperature alkali melt-ion selective electrode method [J]. Modern Mining, 2019,35(11):183-185.
- [5] 王允雨,聂容春,降林华,等. 微波消解 ICP-MS 测定尿样中硒及其他重金属元素[J]. 光谱实验室,2012,29(1):320-323.
WANG Yunyu, NIE Rongchun, SHENG LIN Hua, et al. determination of selenium and other heavy metal elements in human urine by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chines Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012,29(1):320-323.
- [6] 包香春,张秀艳,李建亭,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中 9 种元素[J]. 理化检测-化学分册, 2019,55(2):223-226.
BAO Xiangchun, ZNAG Xiuyan, LI Jianting, et al. Determination of nine elements in tea by high-pressure closed digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55 (2) : 223 - 226.
- [7] 沈广鑫. ICP 光谱法测定锑酸钠中杂质方法研究[J]. 中国有色冶金,2017,46(3):55-57.
SHEN Guangxin. Determination of impurities in sodium antimony by ICP spectroscopy [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(3):55-57.
- [8] 余灿辉,罗永锋,聂正才. ICP-MS 测定无汞锌粉中砷、锑的量[J]. 中国有色冶金,2016,45(6):72-74.
YU Canhui, LUO Yongfeng, NIE Zhengcai. ICP-MS determination of arsenic and antimony in mercury-free zinc powder [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016,45(6):72-74.
- [9] 徐小娟. 氢化物-原子荧光光谱法测定化探样品中的痕量铋[J]. 安徽化工,2021,47(3):130-134.
XU Xiaojuan. Determination of trace bismuth in geochemical samples by HG-HFS [J]. Anhui Chemical Industry, 2021, 47 (3) : 130 - 134.
- [10] 黄丽. 火焰原子吸收光谱法测定车间空气中铅烟中铅含量的方法研究[J]. 甘肃冶金,2021,43(3):117-119.
HUANG Li. Study on determination of lead in lead smoke in workplace by flame atomic absorption spectrometry [J]. Gansu Metallurgy, 2021,43(3):117-119.
- [11] 于亚辉,刘军,李小辉,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的 50 种元素[J]. 理化检测-化学分册,2019,55(7):833-839.
YU Yahui, LIU Jun, LI Xiaohui, et al. High pressure sealed digestion-determinatioan of 50 elements in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(7):833-839.
- [12] 韦慧强. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定沙虫中 10 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学,2019,9(4):8-11.
WEI Huiqiang. Determination of 10 Kinds of heavy metal elements in sipunculus nudus by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):8-11.
- [13] 马亮帮,张大勇,腾格尔,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定煤中稀土元素[J]. 中国无机分析化学,2019,9(4):27-30.
MA Liangbang, ZHANG Dayong, TENG Ger, et al. Determination of rare earth elements in coal by high-pressure closed digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):27-30.
- [14] 周安丽,武志远,宁海龙,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定和田玉中 15 种稀土元素[J]. 岩矿测试, 2020,39(3):451-458.
ZHOU Anli, WU Zhiyuan, NING Hailong, et al. Determination of 15 rare earth elements in hetian jade by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020,39(3):451-458.
- [15] 程祎,李志伟,于亚辉,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铋、钽、钼、钨和 16 种稀土元素[J].

- 理化检测-化学分册, 2020, 56(7): 782-787.
- CHENG Yi, LU Zhiwei, YU Yahui, et al. Determination of niobium, tantalum, zirconium, hafnium and 16 rare earth elements in geological samples by high-pressure closed digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 782-787.
- [16] GAO Jingjing, LIU Jihua, LI Xianguo, et al. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method. Acta Oceanologica Sinica, 2017, 36(1): 109-117.
- [17] TAN Xijuan, WANG Zhuming. General high-pressure closed acidic decomposition method of rock samples for trace element determination using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2020, 75(10): 1295-1303.
- [18] 张歌, 刘叶楠, 段宁, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定锰矿石中钛钒铈[J]. 冶金分析, 2014, 34(12): 39-43.
- ZHANG Ge, LIU Yenan, DUAN Ning, et al. Determination of titanium, vanadium and strontium in manganese ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with high-pressure closed digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12): 39-43.
- [19] 陈妍妍, 杜青, 任兰. 固体废弃物全量消解前处理中过筛粒径的选择[J]. 科技广场, 2017, 9(39): 174-177.
- CHEN Yanyan, DU Qing, REN Lan. Study on the selection of passing-screen size in pretreatment of solid waste [J]. Science Mosaic, 2017, 9(39): 174-177.
- [20] 张晨. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定铜冶炼烟尘中锌[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4): 56-58.
- ZHANG Chen. Determination of Zn in copper smelting dust by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 56-58.
- [21] J. A. 迪安. 兰氏化学手册[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1998: 507-530.
- DEAN J A. Lange's handbook of chemistry [M]. 2nd Edition. Beijing: Science Press, 1998: 507-530.

High-pressure airtight digestion-ICP-MS method for determination of Mn, Fe and Tl in sulfide residue after arsenic removal

HAN Xiao-dong¹, LI Wei-dong², JIANG Lin-hua², XU Chu-yang¹, ZHANG Ge²,
ZHU Guang-bin³, WANG Fu-qiang¹

(1. School of Materials Science and Technology, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China;

2. Clean Production and Circular Economy Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

3. School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Based on the fact that the solubility product of manganese sulfide, ferrous sulfide and thallium (I) sulfide exceeds that of arsenic sulfide, this paper aimed to improve the existing high-pressure closed digestion-ICP-MS method to make part of the metal ions brought by the impurities fully digest into the solution, so as to improve the accuracy and precision of determination of Mn, Fe and Tl in sulfide residue. It is found after optimization that the optimal digestion condition exists in a mixed acid system of hydrochloric acid + nitric acid + hydrofluoric acid + perchloric acid (with a volume ratio of 15:5:5:3) at a particle size of 250 meshes. The measured value of Mn, Fe and Tl are respectively 0.025 70 g/kg, 0.024 10 g/kg and 0.000 50 g/kg in sulfide residue after arsenic removal. The improved method was used to determine the national standard substance of Mn and Fe ore and standard substance for composition analysis of sulfide single mineral. The internal standard elements of ⁸⁹Y and ¹⁹²Ir and isotopes of ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe and ²⁰⁵Tl were used to eliminate interference. The determination results showed the same results as those measured with national standard method, which indicated high accuracy and precision of improved method. Besides, it can be inferred from the determination results that the hydrogen sulfide was excessive in waste acid sulfidization plant, which provided a certain reference for adjusting the addition of hydrogen sulfide in the subsequent stage.

Key words: high-pressure airtight digestion; ICP-MS method; sulfide residue after arsenic removal; Mn; Fe; Tl; precision; isotope