

检测分析

火焰原子吸收分光光度法测量拜耳法赤泥中钠

廖曼琦¹, 尹建国¹, 张辉宝², 周雪娇¹, 袁晓丽¹, 向小艳¹, 安娟¹, 夏文堂¹

(1. 重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331; 2. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

[摘要] 赤泥是氧化铝生产过程中产生的强碱性固体残渣, 强碱性限制了其在水泥等领域的大宗应用, 亟待开发赤泥高效脱碱技术和配套的钠含量分析检测技术。本文采用火焰原子吸收分光光度法测量拜耳法赤泥中钠, 对现有方法进行了改进, 选用盐酸(1+1)消解赤泥样品, 无需使用贵金属坩埚, 优化了样品消解时间, 并采用KCl有效消除了钠元素的电离干扰, 纠正了文献中KCl的有效浓度范围。在优化测量条件下, 加标回收率在99.17%~105.00%, 赤泥标准样品测量相对误差在-0.22%~0.29%; 赤泥原样测量相对标准偏差RSD($n=10$)为1.28%, 赤泥标准样品测量相对标准偏差RSD($n=3$)为0.85%~2.72%。该方法灵敏度高、准确度和精密度好, 常规实验室均可满足分析检测条件, 可为赤泥高效脱碱和综合利用技术的开发提供可靠的分析检测支撑。

[关键词] 氧化铝; 赤泥; 综合利用; 钠; 分析检测; 火焰原子吸收分光光度法; 脱碱; 相对标准偏差

[中图分类号] TF821

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2023)05-0128-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.015

赤泥是氧化铝生产过程中产生的强碱性固体残渣, 常含氧化铁, 显红色^[1]。随着氧化铝行业的持续发展, 全球赤泥总量超46亿t, 而我国就占世界总量的30%以上, 且呈继续增长态势^[2-3]。目前, 赤泥主要采用筑坝堆存, 但堆存成本高, 占用土地, 污染土壤、地下水和大气, 且存在滑坡与溃坝隐患, 严重威胁人们生命及财产安全^[4]。由于碱性强、含水率高、组成复杂, 赤泥的无害化、资源化难度大^[5]。当前赤泥仅少量应用于水泥^[6]、筑路材料^[7]、墙体材料^[8]、塑料填充剂^[9]及絮凝剂^[10]等生产, 或从中

提取铝、铁、稀有金属及稀土金属^[11-13]。赤泥的化学组成显示其在水泥行业具有大规模应用潜力, 且产出的水泥具有早期抗压强度高、抗硫酸盐腐蚀性强等优点, 赤泥中碱含量远超硅酸盐水泥标准^[14], 但碱含量偏高会导致水泥制品出现开裂、鼓包、泛霜和后期强度低等问题^[15-17], 限制了赤泥在水泥中掺和比例。因此, 为实现赤泥在水泥等领域的大宗应用, 亟待开发赤泥高效脱碱技术和快速准确的钠含量分析检测技术。

采用X荧光光谱法^[18]、ICP光谱法^[19-20]可实现赤泥中钠含量快速、准确测量, 但仪器昂贵, 常规实验室难以满足条件。火焰原子吸收分光光度法具有准确度高、精密度好、操作简便、测量元素种类多等优点, 适用于赤泥中钠含量的分析检测。郭端阳^[21]研究采用氢氧化钾熔融赤泥样品后再用盐酸消解, 样品消解过程复杂且需使用较贵重的银坩埚。宋丽莉^[22]采用硝酸对赤泥进行消解, 取得了较好的分析结果, 但未研究电离抑制剂对钠检测的影响。为了更好地推广该方法用于检测赤泥中钠量, 本研究尝试采用实验室常见的盐酸(1+1)对赤泥进行有

[收稿日期] 2023-03-26

[第一作者] 廖曼琦(1997—), 女, 重庆巴南人, 硕士研究生, 主要从事赤泥资源综合利用研究工作。

[通信作者] 尹建国(1977—), 男, 湖南邵东人, 博士研究生, 正高级工程师, 主要从事氧化铝、湿法冶金及冶金资源综合利用研究工作。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51574053, 51904052); 重庆科技学院后期资助项目(ckhqzz2020007); 重庆科技学院研究生科技创新资助项目(YKJXCX2120226)。

[引用格式] 廖曼琦, 尹建国, 张辉宝, 等. 火焰原子吸收分光光度法测量拜耳法赤泥中钠[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 128-134.

效消解,并对电离抑制剂用量进行了校偏,取得了较好的效果。在常规试验条件下建立了火焰原子吸收分光光度法测量拜耳法赤泥中钠的技术方法,研究结果可为赤泥高效脱碱技术和赤泥综合利用技术的开发提供可靠的分析检测支撑。

1 试验介绍

1.1 主要仪器设备

本试验所采用的主要仪器设备见表1。

表1 本试验所采用的主要仪器设备

Table 1 Main instruments and equipment used in this experiment

名称	生产厂家
TAS-986AFG 原子吸收分光光度计	北京普析通用仪器有限公司
DB-III A 控温不锈钢电热板	江苏金怡仪器科技有限公司
豪克斯 PX225DZH 电子分析天平	上海沪粤明科学仪器有限公司
101A-1 数显电热恒温干燥箱	厦门市程工矿业制造有限公司
XZM-100 实验室密封式制样粉碎机	鹤壁市冶金机械设备有限公司
Molresearch 超纯水机器	重庆摩尔水处理设备有限公司

表2 TAS-986AFG型原子吸收分光光度计工作条件

Table 2 Working conditions of TAS-986AFG atomic absorption spectrometer

参数	波长/nm	狭缝宽度/ nm	灯电流/mA	光谱带宽/ nm	燃烧器高度/ mm	乙炔流量/ (L·min ⁻¹)	空气流量/ (L·min ⁻¹)
取值	589.0	0.5	2.0	0.4	5.0	1.4	5.0

Na₂SiO₃等。为了便于分析,可将消解反应简化为Na₂O与盐酸的反应,反应方程见式(1)。通过热力学计算可知,在盐酸消解过程中,赤泥中方钠石、钙霞石、水化石榴石容易被消解^[25];浓盐酸(37%, 1.1492 g/mL)对赤泥中Na元素消解率可达100%^[26]。赤泥-盐酸消解反应属于液-固多相反应,该反应可能受到赤泥颗粒表面发生的化学反应控制影响,拟合动力学方程见式(2)。



$$k_1 t = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (2)$$

式中: x 为钠的浸出率,%; k_1 为反应速率常数,s⁻¹; t 为反应时间,min。

2) 电离抑制。电离干扰的机理可能是由于元素在火焰中形成自由原子之后发生电离,使基态原子数目减少,导致测量吸光度值降低。在标准溶液和试样中加入电离电位低的消电离剂,如KCl,可以

1.2 主要试剂和样品

本试验所采用的主要试剂:钠标准溶液、钾标准溶液(1 000 μg/mL),均来自国家有色金属及电子材料分析测试中心研究总院;浓盐酸(1.149 2 g/mL)、浓硝酸(1.84 g/mL)、浓硫酸(1.84 g/mL)、六水三氯化铝,分析纯,均来自国药集团化学试剂有限公司。

赤泥标准样品来自郑州轻金属研究院;赤泥原料则取自重庆某氧化铝厂。

试验所用水均为超纯水。

1.3 仪器工作条件

TAS-986AFG型原子吸收分光光度计参数设置见表2。

1.4 试验原理

1) 盐酸消解。拜耳法赤泥一般包含Al₂O₃、SiO₂和Fe₂O₃等物质,Na₂O含量一般为2.93%~12.9%^[23-24]。根据存在形态,可将赤泥中各类碱性物质划分为化合碱和可溶性碱,其中化合碱有方钠石([Na₆Al₆Si₆O₂₄]·[2NaX或Na₂X])、钙霞石(Na₆[Al₆Si₆O₂₄]·2CaCO₃)、水化石榴石(Ca₃Al₂(SiO₄)_x(OH)_{12-4x})等,可溶性碱有NaOH、NaAlO₂、Na₂CO₃、

提供大量自由电子,从而抑制或消除钠元素的电离干扰^[27]。同时,共存离子Ca²⁺的存在也会造成电离干扰,通常加入三氯化铝-硫酸溶液,使其生成难离解化合物,难以在火焰中离子化,从而消除钙元素的干扰^[28]。生成难离解化合物的方程式见式(3)。



1.5 试验方法

1.5.1 溶液的配制

1) 三氯化铝-硫酸溶液。称取1 500 g结晶六水三氯化铝溶解于水中,加入1 000 mL硫酸(1+1),用超纯水稀释至10 L混匀待用。

2) 钠、钾标准溶液。分别将钠、钾标准溶液(质量浓度1 000 μg/mL)稀释成含钠、钾(质量浓度10 μg/mL)的标准溶液。分别移取钠的标准溶液0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL于100 mL容量瓶中,加入0.5%的浓硝酸和适量钾的使用液,用超纯水定容,

配制成含钠 0.0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准系列溶液。按仪器工作条件测量钠标准系列溶液,在 0~0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内钠元素标准曲线呈良好线性。

1.5.2 试样的预处理与消解

将工业块状赤泥原料破碎后,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,于干燥器中冷却至室温,采用密封式制样粉碎机粉碎 30 s,过 200 目筛网,筛下物混匀后置于干燥器内保存备用。

称取赤泥样品 0.250 0 g 于聚四氟乙烯烧杯中,加 20 mL 盐酸(1+1),加盖表面皿,置于电热板上加热消解 45 min,煮沸 1 min 后,取下,冷却,移入 250 mL 容量瓶中,加 20 mL 三氯化铝-硫酸溶液,定容,摇匀,静置澄清 30 min 后待用。

1.5.3 测定

取 1.5.2 所述消解液 1.0 mL 置于 250 mL 容量瓶,加入 0.5% 的浓硝酸和适量钾标准溶液,定容。按试验确定的仪器工作条件,以不含钠标准溶液的试液为空白溶液,调零并扣除空白值后依次进行测定。仪器自动拟合吸收曲线并直接获得样品测定值。

1.5.4 计算

赤泥中氧化钠含量以百分比表示,按式(4)计算。

$$\text{Na}_2\text{O}(\%) = \frac{(C_{\text{测}} - C_{\text{空白}}) \times 250 \times 250 \times 1.3478}{1 \times m \times 10^6} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $C_{\text{测}}$ 为实际测量液浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; $C_{\text{空白}}$ 为空白液浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; m 为赤泥样品的重量, g; 250、250 分别为消解液体积及其稀释倍数; 1.3478 即 62/46, 为换算系数。

1.6 试验流程

试验步骤流程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 电离干扰及消除

对于电离抑制剂 KCl 的浓度,在原子吸收分光光度计操作手册和部分参考文献中均指明为 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。为验证该 KCl 浓度的合理性,本文配制了 K^+ 浓度 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列钠标准溶液,测得的钠元素吸光度值超标严重(2.747~2.923),且标准曲线相关系数仅为 51.48%。综合试验结果和原子吸收分光光度计使用常识来判断,该 K^+ 浓度明显过大,需要进一步优化。经多次试验表明,加入 20 mL 三氯化铝-硫酸溶液足以消除 Ca^{2+} 干扰,后续

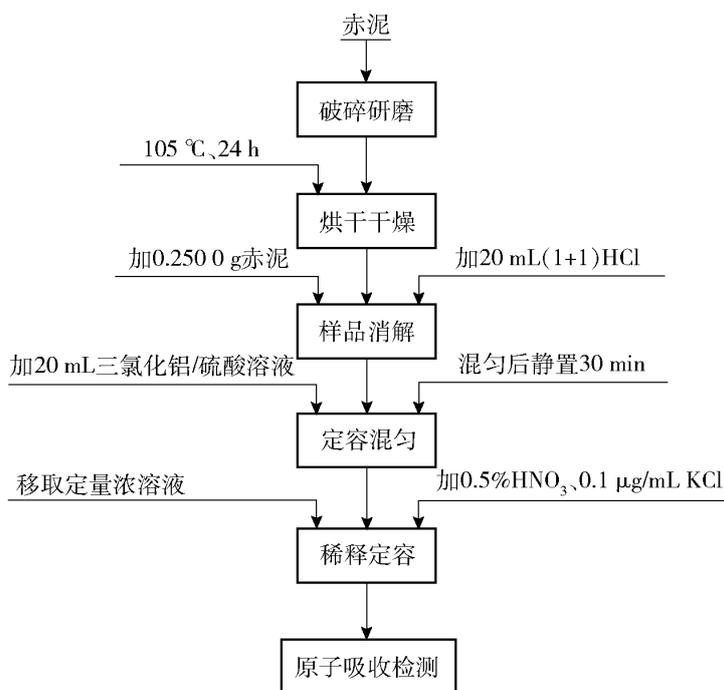


图 1 试验步骤流程图

Fig. 1 Experimental procedure flow chart

试验中取三氯化铝-硫酸溶液加入量 20 mL。

经系列试验,确定了 KCl 用量为 0~1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 较适宜。进一步对比研究不加 KCl、0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ KCl、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ KCl 对标准工作曲线的影响,结果见表 3。

表 3 KCl 浓度对标准工作曲线的影响

Table 3 Effect of KCl concentration on standard working curve

KCl 浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回归方程	线性相关系数
0	$y = 0.0434 + 0.499x$	0.99209
0.1	$y = 0.0286 + 0.519x$	0.99983
1.0	$y = 0.033 + 0.519x$	0.99906

由表 3 可知,当不加 KCl 时,标准工作曲线在高浓度范围内向下弯曲,线性相关系数仅为 0.99209,该现象产生的原因可能是试液中 Na^+ 在火焰中发生了电离损失;加入 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ KCl 时,标准工作曲线线性相关系数达 0.99983,电离干扰得到有效抑制;加入 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ KCl 时标准工作曲线线性相关系数达 0.99906,但相比 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ KCl 略有下降。后续试验均选用 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ KCl 来消除 Na^+ 的电离干扰。

2.2 标准工作曲线

在选定 KCl 浓度 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的试验条件下对系列钠标准溶液进行测量,分别以钠质量浓度 x ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 为横坐标、吸光度 y 为纵坐标,得到回归

方程、线性范围和相关系数。以 0.5% HNO₃ + 0.1 μg/mL KCl 为空白溶液,在仪器最佳条件下平行测量 11 次,测得的吸光度值分别为 0.056、0.057、0.058、0.060、0.057、0.055、0.054、0.055、0.054、0.057、0.053。根据空白溶液吸光度值计算标准偏差(*SD*),根据标准偏差计算得出检出限。按式(5)计算,得出钠元素的检出限为 0.006 6 μg/mL。标准工作曲线及检出限见表 4。

$$DL = 3SD/k \quad (5)$$

式中:*DL* 为检出限;*SD* 为 Na⁺ 空白溶液测量的标准偏差;*k* 为校准曲线斜率。

表 4 标准工作曲线及检出限

Table 4 Standard working curve and detection limit

分析物	回归方程	线性范围/ (μg·mL ⁻¹)	相关 系数	标准偏差 <i>SD</i>	检出限/ (μg·mL ⁻¹)
Na ⁺	$y = 0.91314x + 0.15354$	0~0.4	0.99947	0.002	0.0066

2.3 样品分析

2.3.1 样品消解时间的影响

样品消解时间对钠的分析检测具有重要影响,对比研究样品消解 15 min 和消解 45 min 对分析检测结果的影响,结果见 5。

从表 5 可知,当赤泥原料消解 15 min 时,赤泥原料测量值(*n* = 4) 相对误差范围为 -17.46% ~

表 5 消解时间对赤泥原料分析检测结果的影响
Table 5 Effect of digestion time on analysis results of red mud raw materials

试验 编号	消解时 间/min	氧化钠含量 标准值/%	氧化钠含量 测量值/%	相对误 差/%	氧化钠含量测 量平均值/%
1 [#]	15	3.78	3.50	-7.41	3.27
2 [#]	15	3.78	3.16	-16.40	
3 [#]	15	3.78	3.29	-12.96	
4 [#]	15	3.78	3.12	-17.46	
5 [#]	45	3.78	3.74	-1.06	3.76
6 [#]	45	3.78	3.71	-1.85	
7 [#]	45	3.78	3.77	-0.26	
8 [#]	45	3.78	3.81	+0.79	

-7.41%、测量平均值为 3.27%,测得的氧化钠含量偏低且相对误差较大,出现该现象可能是因为 15 min 时赤泥未完全消解所致;当赤泥原料消解 45 min 时,赤泥原料测量值(*n* = 4) 相对误差范围为 -1.85% ~ 0.79%、测量平均值为 3.76%,测得的氧化钠含量接近赤泥原料氧化钠含量标准值且相对误差较小。因此,后续试验样品消解时间选用 45 min。

2.3.2 方法准确度

采用标准加入法,往同一样品中加入 0.06、0.10、0.12 μg/mL 钠标准溶液,与样品同样操作,同浓度做 5 次重复性试验,加标回收试验结果见表 6。

表 6 加标回收试验结果(*n* = 5)

Table 6 Experimental results of spiked recovery (*n* = 5)

样品编号	本底值/(μg·mL ⁻¹)	加标量/(μg·mL ⁻¹)	测量值(5次)/(μg·mL ⁻¹)	测量平均值/(μg·mL ⁻¹)	平均回收率/%
1 [#]	0.224	0.06	0.289、0.287、0.288、0.288、0.283	0.287	105.00
2 [#]	0.224	0.10	0.327、0.322、0.322、0.325、0.328	0.325	101.00
3 [#]	0.224	0.12	0.341、0.341、0.345、0.345、0.345	0.343	99.17

由表 6 中可知,Na⁺ 的加标回收率为 99.17% ~ 105.00%,误差在允许范围之内。

为进一步评价本方法的准确性,对赤泥标准样品进行多次平行测量试验,试验结果见表 7。

表 7 赤泥标准样品准确度实验结果(*n* = 3)

Table 7 Accuracy test results of red mud standard samples (*n* = 3)

样品编号	氧化钠含量标准值/%	氧化钠含量测量值/%	氧化钠含量测量平均值/%	绝对误差	相对误差/%
1 [#] 赤泥标样 GCN-2	3.40	3.38	3.41	+0.01	+0.29
2 [#] 赤泥标样 GCN-2	3.40	3.43			
3 [#] 赤泥标样 GCN-2	3.40	3.43	4.59	-0.01	-0.22
4 [#] 赤泥标样 GCN-3	4.60	4.73			
5 [#] 赤泥标样 GCN-3	4.60	4.55			
6 [#] 赤泥标样 GCN-3	4.60	4.49			

从表 7 中可知,对氧化钠含量 3.40% 的赤泥标准样品,3 次测量结果的绝对误差为 +0.01、相对误差为 0.29%;对氧化钠含量 4.60% 的赤泥标准样品,3 次测量结果的绝对误差为 -0.01、相对误差为 -0.22%。通过标准加入法和与赤泥标准样品进行比较,该方法准确度高。

2.3.3 方法精密度

将赤泥原样和赤泥标准样品进行多次重复性测量,根据其实际测量值计算出相对标准偏差(*RSD*),评价本方法的精密度。试验结果见表 8、表 9。

由表 8、表 9 可知,赤泥原料氧化钠含量测量值的相对标准偏差 *RSD*($n = 10$) 为 1.28%,2 个赤泥标准样品氧化钠含量测量值的相对标准偏差 *RSD*($n = 3$) 分别为 0.85%、2.72%。测量结果的相对标准偏差在误差允许范围之内,满足试验检测要求,测量的精密度好。

表 8 赤泥原样精密度试验结果($n = 10$)

Table 8 Precision test results of red mud ($n = 10$)

试验编号	氧化钠含量标准值/%	氧化钠含量测量值/%	氧化钠含量测量平均值/%	<i>SD</i>	<i>RSD</i> /%
1#赤泥原样	3.78	3.83			
2#赤泥原样	3.78	3.72			
3#赤泥原样	3.78	3.74			
4#赤泥原样	3.78	3.71			
5#赤泥原样	3.78	3.77			
6#赤泥原样	3.78	3.82	3.77	0.048 1	1.28
7#赤泥原样	3.78	3.81			
8#赤泥原样	3.78	3.73			
9#赤泥原样	3.78	3.74			
10#赤泥原样	3.78	3.83			

表 9 赤泥标准样品精密度试验结果($n = 3$)

Table 9 Precision test results of red mud standard sample ($n = 3$)

试验编号	氧化钠含量标准值/%	氧化钠含量测量值/%	氧化钠含量测量平均值/%	<i>SD</i>	<i>RSD</i> /%
1#赤泥标样 GCN-2	3.40	3.38			
2#赤泥标样 GCN-2	3.40	3.43	3.41	0.028 9	0.85
3#赤泥标样 GCN-2	3.40	3.43			
4#赤泥标样 GCN-3	4.60	4.73			
5#赤泥标样 GCN-3	4.60	4.55	4.59	0.124 9	2.72
6#赤泥标样 GCN-3	4.60	4.49			

3 结论

1) 选用试验室常见的盐酸溶液实现了赤泥样品的消解,操作简单、效果良好,且无需使用贵金属坩埚,并优化了赤泥样品消解时间,采用 KCl 有效消除钠的电离干扰,并纠正了文献[21]中 KCl 浓度的量程范围,建立了火焰原子吸收分光光度计测量拜耳法赤泥中钠的分析方法。

2) 在优化测量条件下,测得标准工作曲线线性相关系数为 0.999 83,检出限为 0.006 6 $\mu\text{g/mL}$,加标回收率为 99.17% ~ 105.00%、赤泥标准样品测量相对误差为 -0.22% ~ 0.29%;赤泥原样测量相对标准偏差 *RSD*($n = 10$) 为 1.28%,赤泥标准样品测量相对标准偏差 *RSD*($n = 3$) 为 0.85% ~ 2.72%。

3) 本文建立的火焰原子吸收分光光度法测量

拜耳法赤泥中钠量的分析方法,精密度好,操作简便,测量结果能满足试验要求。该研究可为拜耳法赤泥脱碱技术的开发和钠的分析检测提供技术支撑。

[参考文献]

- [1] XUE Shengguo, ZHU Feng, KONG Xiangfeng, et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2): 1120 - 1132.
 - [2] XUE Shengguo, WU Yujun, LI Yiwei, et al. Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: a comprehensive review [J]. Journal of Central South University, 2019, 26(2): 268 - 288.
 - [3] 包惠明, 傅涛. 赤泥的综合利用现状分析 [J]. 矿产综合利用, 2018, 39(5): 6 - 12.
- BAO Huiming, FU Tao. Analysis of comprehensive utilization of red mud [J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2018, 39

- (5): 6-12.
- [4] MAYES W M, BURKE I T, GOMES H I, et al. Advances in understanding environmental risks of red mud after the Ajka spill, Hungary [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016, 2(4): 332-343.
- [5] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国主要赤泥种类及其对环境的影响[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(Z1): 459-464.
NAN Xiangli, ZHANG Tingan, LIU Yan, et al. Main red mud species in China and their effects on environment [J]. *Journal of Process Engineering*, 2009, 9(Z1): 459-464.
- [6] 郝勇, 信翔宇, 黄永波, 等. 工业固废赤泥在水泥制备中的应用研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2022, 28(2): 1-6.
HAO Yong, XIN Xiangyu, HUANG Yongbo, et al. Research progress on the application of industrial solid waste red mud in cement preparation [J]. *China Powder Technology*, 2022, 28(2): 1-6.
- [7] 刘晓明, 唐彬文, 尹海峰. 赤泥-煤矸石基公路路面基层材料的耐久与环境性能[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(4): 438-445.
LIU Xiaoming, TANG Binwen, YIN Haifeng. Durability and environmental performance of red mud-gangue based highway pavement base materials [J]. *Journal of Engineering Science*, 2018, 40(4): 438-445.
- [8] 李文娟, 龚猛, 黄朝晖, 等. 赤泥/粉煤灰免烧矿物聚合物材料的制备和强度[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(1): 38-42.
LI Wenjuan, GONG Meng, HUANG Zhaohui, et al. Preparation and strength of red mud/fly ash burn-free geopolymer materials [J]. *Silicate Bulletin*, 2010, 29(1): 38-42.
- [9] 王荣华, 唐龙祥, 刘春华. 赤泥填充改性聚丙烯的研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2016, 28(6): 12-15.
WANG Ronghua, TANG Longxiang, LIU Chunhua. Research on modified polypropylene filled with red mud [J]. *Modern Plastic Processing Applications*, 2016, 28(6): 12-15.
- [10] 车蓉. 拜耳赤泥制备水处理絮凝剂原液研究[J]. *中国有色冶金*, 2008, (5): 48-50.
CHE Rong. Study on preparation of water treatment flocculant by Bayer red mud [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2008, (5): 48-50.
- [11] 李伯骥, 谢营邦, 樊艳金, 等. 从赤泥高炉炼铁炉渣中回收铝[J]. *湿法冶金*, 2015, 34(4): 328-330.
LI Boji, XIE Yingbang, FAN Yanjin, et al. Aluminum recovery from red mud blast furnace slag [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 34(4): 328-330.
- [12] 姜平国, 廖春发. 从赤泥盐酸浸出液中提取钪的工艺研究[J]. *中国有色冶金*, 2012, 41(1): 66-68.
JIANG Pingguo, LIAO Chunfa. Extraction of scandium from hydrochloric acid leaching solution of red mud [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2012, 41(1): 66-68.
- [13] 姜平国, 王鸿振. 从赤泥中浸出钪的研究[J]. *中国有色冶金*, 2008, (2): 52-54.
JIANG Pingguo, WANG Hongzhen. Leaching of titanium from red mud [J]. *Nonferrous Metallurgy of China*, 2008, (2): 52-54.
- [14] 国家建委建筑材料科学研究院水泥所. 通用硅酸盐水泥: GB175—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Institute of Cement, State Construction Commission Institute of Building Materials Science. General Portland Cement: GB 175—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [15] 吴锋, 李辉, 杨康. 用脱碱赤泥替代生料制备水泥熟料实验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(4): 1306-1310.
WU Feng, LI Hui, YANG Kang. Experimental study on preparation of cement clinker using dealkalized red mud instead of raw meal [J]. *Silicate Bulletin*, 2016, 35(4): 1306-1310.
- [16] 张建华. 碱含量对硅酸盐水泥的影响[J]. *四川建材*, 1996, (4): 17.
ZHANG Jianhua. Effect of alkali content on silicate cement [J]. *Sichuan Building Materials*, 1996, (4): 17.
- [17] 徐勃, 徐霖, 周琼, 等. 碱含量对水泥性能影响的研究[J]. *建筑工程技术与设计*, 2017, (16): 2013.
XU Qing, XU Ji, ZHOU Qiong, et al. Study on the effect of alkali content on cement performance [J]. *Building engineering technology and design*, 2017, (16): 2013.
- [18] 袁汉章, 刘洋, 秦颖. 铝土矿和赤泥的 X 射线荧光光谱测量[J]. *分析化学*, 1990, 18(5): 451-453.
YUAN Hanzhang, LIU Yang, QIN Ying. X-ray fluorescence spectrometric measurement of bauxite and red mud [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 18(5): 451-453.
- [19] 陈硕, 李兵, 谭海军, 等. 高压密闭消解-ICP-OES 法同时测量赤泥中主量、次量与痕量元素[J]. *现代化工*, 2021, 41(5): 241-224.
CHEN Shuo, LI Bing, TAN Haijun, et al. Simultaneous determination of major, minor and trace elements in red mud by high pressure closed digestion-ICP-OES [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(5): 241-224.
- [20] 薛泽春, 李连之, 刘颖, 等. ICP-AES 测量赤泥中的 16 种元素[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(5): 3092-3095.
XUE Zechun, LI Lianzhi, LIU Ying, et al. ICP-AES determination of 16 elements in red mud [J]. *Spectroscopic Laboratory*, 2012, 29(5): 3092-3095.
- [21] 郭端阳, 王克勤, 李爱秀, 等. 火焰原子吸收光谱法测量拜耳法生产氧化铝赤泥中钠[J]. *冶金分析*, 2012, 32(1): 52-55.
GUO Duanyang, WANG Keqin, LI Aixiu, et al. Determination of sodium in red mud from alumina production by Bayer process by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(1): 52-55.
- [22] 宋丽莉. 原子吸收法检测赤泥中的 Na₂O 方法研究[J]. *轻金属*, 2018, (5): 53-54, 60.
SONG Lili. Atomic absorption method for the detection of Na₂O in red mud [J]. *Light Metals*, 2018, (5): 53-54, 60.

- [23] 李洪达, 乐红志, 朱建平, 等. 拜耳法赤泥脱碱技术的研究现状[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2021, 35(3): 65-69.
LI Hongda, LE Hongzhi, ZHU Jianping, et al. Research status of red mud alkali removal technology by Bayer process [J]. Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition), 2021, 35(3): 65-69.
- [24] 朱炳桥, 谢刚, 俞小花, 等. 赤泥的脱碱及钠硅肥化研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(9): 138-144.
ZHU Bingqiao, XIE Gang, YU Xiaohua, et al. Dealkalization of red mud and sodium-silicon fertilization [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(9): 138-144.
- [25] 薛真, 薛彦辉, 王力. 拜耳法赤泥中铝铁的盐酸浸出过程研究[J]. 矿产综合利用, 2018, 39(6): 139-143.
XUE Zhen, XUE Yanhui, WANG Li. Hydrochloric acid leaching process of aluminum and iron in Bayer red mud [J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2018, 39(6): 139-143.
- [26] 姜平国, 廖春发. 盐酸浸出赤泥分离有价金属的工艺研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(12): 85-87, 102.
JIANG Pingguo, LIAO Chunfa. Study on the process of separating valuable metals from red mud by hydrochloric acid leaching [J]. China Mining Industry, 2011, 20(12): 85-87, 102.
- [27] 鲜青龙, 沙比哈·吐尔逊, 武洪丽. 原子吸收光谱分析中的干扰因素及其消除与校正方法[J]. 计量与测试技术, 2015, 42(1): 7-8.
XIAN Qinglong, SHABIHA Tulson, WU Hongli. Interference factors and their elimination and correction methods in atomic absorption spectrometry [J]. Metering and Testing Techniques, 2015, 42(1): 7-8.
- [28] 邓勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 305-311.
DENG Bo. Principles, techniques and applications of atomic absorption spectrometry [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 305-311.

Determination of sodium in Bayer red mud by flame atomic absorption spectrophotometry

LIAO Manqi¹, YIN Jianguo¹, ZHANG Huibao², ZHOU Xuejiao¹, YUAN Xiaoli¹,
XIANG Xiaoyan¹, AN Juan¹, XIA Wentang¹

(1. College of Metallurgical and Materials Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China;

2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guizhou 550025, China)

Abstract: Red mud is a strong alkaline solid residue produced in the process of alumina production, which limits its large-scale application in cement and other fields. It is urgent to develop efficient alkali removal technology of red mud and support sodium content analysis and detection technology. In this paper, sodium in Bayer red mud was measured by flame atomic absorption spectrophotometry. The existing method was improved. The red mud sample was digested by hydrochloric acid (1+1) without using precious metal crucible. The digestion time of the sample was optimized. The ionization interference of sodium was effectively eliminated by KCl, and the effective concentration range of KCl in the literature was corrected. Under the optimized measurement conditions, the recovery rate of standard addition was 99.17% ~ 105.00%, and the relative error of red mud standard sample was -0.22% ~ 0.29%. The relative standard deviation ($n=10$) of red mud was 1.28%, and the relative standard deviation ($n=3$) of red mud standard sample was 0.85% ~ 2.72%. The method has high sensitivity, good accuracy and precision, and the conventional laboratory can meet the analysis and detection conditions, which can provide reliable analysis and detection support for the development of efficient alkali removal and comprehensive utilization technology of red mud.

Key words: alumina; red mud; comprehensive utilization; sodium; analysis detection; flame atomic absorption spectrophotometry; alkali removal; relative standard deviation