石墨消解-ICP-OES 法同时测定赤泥中 16 种稀土元素

庄秀梅[1],谭海军[1],秦文忠[2],陈 硕[1],胡振光[1*]

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院,广西 桂林 541006;
2. 中铝广西有色稀土开发有限公司,广西 南宁 530012)

摘 要:采用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸对赤泥进行石墨消解,利用 ICP-OES 同时测定赤泥中的 16 种稀土元素,建立一套高效准确的稀土元素定量分析方法。使用基体匹配和内标法(Re)消除基体效应和补偿校正;研究共存元素对实验的影响。采用 ICP-OES 与 ICP-MS 两种方法分别测定几内亚赤泥中的 16 种稀土元素,两种方法测定结果基本一致。测定方法检出限、加标回收和精密度,在选定的条件下,方法检出限为 0.00059 mg/L~0.06092 mg/L,加标回收率为 95.2%~107.4%,相对标准偏差(RSD,n=8)为 0.12%~3.57%,本方法的检出限低、线性范围宽、准确度高、操作简便快捷。

关键词:ICP-OES;赤泥;酸溶法;石墨消解;内标法;稀土元素

中图分类号:O657.31 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-0277(2024)03-0115-08

赤泥是氧化铝生产过程中产生的固废,其产量大、碱性高,成分极其复杂[1]。赤泥中富含金属元素和非金属元素,种类齐全。因氧化铝生产工艺的影响,铝土矿中 90%以上的稀土元素都富集到了赤泥中。目前赤泥大都采用填埋和堆存的处理方式,占用大量的土地资源,对生态环境造成严重威胁,也导致了大量有价资源的浪费[1]。随着科技的快速发展,对矿产资源的需求量越来越大,资源也随之匮乏。中国钪资源稀缺,稀土是国家重要的战略资源,可应用于高端科技产品。因此,准确分析赤泥中的稀土品位和含量,建立复杂基质赤泥中稀土元素的准确定量分析方法是非常必要的,这对赤泥中稀土资源的回收利用具有重要的指导意义。目前稀土元素的分析方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、X-射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)[2~4]。分光光度法主要测定稀土总量,原子吸收光谱法和原子荧光光谱法主要分析单一稀土元素,操作繁琐,试剂用量大,分析周期长[2];X-射线荧光光谱法的灵敏度低,基体效应严重[2,4];ICP-MS 检测限低、线性范围广,可同时测定多元素,但操作较为复杂,耐高基性能较差[5~7];ICP-OES 高光学分辨率、高灵敏度,基体效应低,背景值低,可耐高基体样品,有良好的精密度

收稿日期:2022-03-21
作者简介:庄秀梅(1994-),女,广西贺州人,硕士,主要从事有色金属固废资源化利用方面的研究,E-mail:2300614015@qq.com
*通信作者:胡振光,副教授,1403350946@qq.com
DOI:10.3724/S1004-0277.202403013

和重复性,可快速、稳定、准确地同时测定赤泥中的16 种稀土元素。对于复杂矿物,样品前处理方法主要有碱熔法、电热板敞口加热消解、微波消解法、高压密闭消解法、石墨消解法等[8]。碱熔融易造成试剂空白值升高、痕量和活泼金属元素挥发损失,且操作过程繁琐、试剂药品用量大、引入大量易电离的钠离子,对测试过程造成一定干扰[9~12]。电热板敞口加热消解虽设备成本低,但耗时长、酸耗大、受热不均匀、安全性差;高压密闭消解,完成消解后,还需转移到电热板上赶酸,过程较为繁琐,样品转移过程中易出现污染风险,可导致测试结果的平行性较差;微波消解中,样品过多时存在微波不均匀的情况,可导致测试结果的平行性较差;石墨消解可将复杂的实验步骤程序化,加热面积大,受热均匀,处理量大,效率高,控温精确,加热时间自由设置,消解-赶酸-定容-测量一体化,降低了样品在转移过程中带来的损失和污染风险[13~17]。因此,本实验采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸对赤泥进行石墨消解,利用 ICP-OES 同时测定赤泥中 16 种稀土元素。由于稀土元素的性质非常相似,且含量较低,分析测试中容易产生光谱干扰和基体效应,实验通过分析线的择优选择,采用基体匹配和内标法(Re)进行干扰校正及消除,通过分析方法比较、方法检出限、加标回收率和精密度的测定分析,准确分析赤泥中的稀土含量,建立一套高效准确同时测定赤泥稀土元素含量的分析方法,为赤泥中稀土元素的回收利用提供指导思路。本方法简便快捷且准确,提高了 ICP-OES 测定赤泥中稀土元素含量的工作效率。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

盐酸(36%)、硝酸(65% ~ 68%)、氢氟酸(40%)、高氯酸(70%~72%)均为优级纯,稀土和非稀土单元素标准溶液(Fe、Al、Ca、Ti、Na、Re 等)、混合稀土标准溶液(1 g/L,硝酸介质,国家有色金属及电子材料分析测试中心);石墨消解仪(DigiBlock ED54,Lab Tech),恒温磁力搅拌器,分析天平。法国 HORIBA 公司 ICP-OES,离子刻蚀息光栅及大面积反射镜,HDD 高动态检测器,垂直炬管侧向观测,同心雾化器,旋流雾化室。

表 1 ICP-OES 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-OES instrument

Parameter	Working frequency/MHz	RF power/W	Integration time/s	Plasma gas flow/(L/min)	Nebulizer flow/(L/min)	Sheath gas flow/(L/min)	Observation height/mm	Entrance slit
Parameter values	40.68	1000	1	12.64	0.96	0.28	6	20 μm×6 mm

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

准确称量干燥后的赤泥(几内亚)三份各 0.2 g(精确至 0.0001 g),分别置于 50 mL 的聚四氟乙烯消解管中,加入 2 至 3 滴超纯水润湿,加入 10 mL 盐酸(1+1),将消解管置于石墨块中间的消解孔中,设置升温程序,同时于 100 ℃下消解 1 h,使样品初步分解,再加入 10 mL 王水($HCl:HNO_3=3:1$,体积比)和 3 mL 氢氟酸(30%),旋紧盖子,于 160 ℃下消解 4 h,冷却至室温,开盖加入 3 mL 高氯酸,于 180 ℃下飞硅赶酸,直至白烟冒尽,最后加入 5 mL 盐酸(1+1)和 10 mL 硝酸(1+1),温热溶解可溶性物质,用 3% HNO_3 定容至刻度,摇匀待测。同步做试剂空白实验。石墨消解法处理量大,样品受热均匀,消解-赶酸-定容一体化。

1.2.2 标准溶液配制

保持标准溶液与试样溶液的基体和浓度相对一致,分别吸取适量的各单元素标准溶液和混合稀土标准溶液(1 g/L)于容量瓶中,用 3%硝酸稀释定容至 100 mL,配制成不同浓度梯度的混合标

准工作溶液,建立浓度与发射强度关系的校准工作曲线。

2　结果与讨论

2.1　石墨消解

实验通过不同酸组合、不同消解温度对赤泥进行消解,即采用硝酸+盐酸、硝酸+盐酸+氢氟酸、硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸,硝酸和盐酸用量按王水配比,于 100 ℃、130 ℃、160 ℃下进行消解。实验结果表明,同等条件下,硝酸+盐酸组合下消解赤泥,样品溶液浑浊,还有少量残渣,样品中的硅未反应完全;硝酸+盐酸+氢氟酸组合下消解,样品溶液无残渣,消解效果优于硝酸+盐酸,但赶酸过程中,出现极少量残渣;盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸组合下消解,样品溶液澄清透明,赶酸过程中,无残渣出现,硅以气体形式挥发,消解效果明显优于前两者,所以实验选择硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸对样品进行消解;同等时间内,消解温度低于 160 ℃时,样品消解不完全,存在少量残渣,赤泥中某些矿物结构还未及时被破坏,为提高消解效率,消解温度选择 160 ℃。因此,采用硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸,于 160 ℃高温下可快速破坏赤泥中的矿物结构,使样品完全溶解,提高消解效率。

2.2　元素分析谱线选择

光谱干扰主要是由共存元素产生的谱线完全重叠或部分重叠、以及背景漂移所引起的[18]。元素谱线的选择直接影响到方法的灵敏度、精密度和准确度等,正确选择分析线对元素定量分析至关重要。根据基体成分、谱线干扰程度、背景值、级次、信背比等因素综合考虑,进行 Image 全光谱扫描,参考 MASTER-谱线强度剖图集成工具推荐谱线、国家标准推荐谱线和实验给出的目标元素分析谱线,即选杂峰较少、峰形对称、谱线干扰小、精密度高、背景等效浓度较低的谱线为最佳分析线,结果见表 2。

2.3　干扰试验

ICP-OES 测定分析目标元素的过程中存在光谱和非光谱干扰,从而直接影响样品分析结果的准确性。实验采用高分辨率光学系统、通过严格控制仪器的射频功率、雾化器流量和雾化器压力、等离子体气流量、观测高度等关键参数,消除部分干扰,还可以通过基体匹配、内标法等进行干扰校正及消除。实验不仅要针对性地消除干扰,还需采取空白对照、方法检出限、加标回收和方法精密度测定等进行质量管控,以确保实验方法的准确度。

表 2　元素分析线的选择结果

Table 2　Selection results of elemental analysis lines

Elements	Analysis line/nm	BEC/(mg/L)	Correlation coefficient
La	379.576	0.02460	0.999992
Ce	413.765	0.17482	0.99998
Pr	417.939	0.48561	0.999989
Nd	401.225	0.04210	0.99996
Sm	356.827	0.08781	0.999992
Eu	420.505	0.00204	0.999784
Gd	310.05	0.14072	0.99997
Tb	350.917	0.14543	0.999999
Dy	340.78	0.00229	0.99993
Ho	339.898	0.10142	0.99986
Er	349.910	0.02294	0.999878
Tm	379.576	0.07535	0.999989
Yb	222.446	0.08652	0.99989
Lu	261.542	0.00512	0.999999
Y	371.029	0.04105	0.999947
Sc	361.383	0.01307	0.99996

2.3.1　基体干扰及消除

ICP-OES 同时测定多元素时,除光谱干扰外、还存在基体抑制效应,即较高总溶解固体量(TDS)会产生明显的基体抑制效应和信号漂移,导致准确度和精密度降低[19]。实验采用基体匹配和内标法消除基体干扰,根据前人研究,Re、Rh、Cs、In 可作为稀土元素测定的内标元素,其中 Re 具有较好的补偿作用[6,19]。赤泥主要成分为 Fe、Al、Ca、Ti、Na 元素,考察基体和杂质对稀土元素测定的影响,将三个不同浓度梯度的 0.6 g/L~0.8 g/L Fe、0.15 g/L~0.25

g/L Al、0.01 g/L~0.02 g/L Ca、0.04 g/L~0.08 g/L Ti、0.03 g/L~0.05 g/L Na 标准溶液分别与 1 mg/L 稀土混合标准溶液混合,考察各基体和杂质对稀土元素信号强度的影响。结果表明,Fe、Al、Ca、Ti、Na 元素含量越高,稀土元素的信号强度越低,对测定结果产生一定干扰。对此,实验采用基体匹配法克服基体效应,将标准曲线溶液与试样溶液进行基体匹配(即成分、含量和酸度保持相对一致),适当稀释样品,降低 TDS,进行测试。结果表明,基体匹配和适当稀释溶液,在一定程度上可以克服基体效应;采用质量浓度 20 μg/L 的 Re 溶液直接进样,标准曲线定量法依次测定标准溶液并拟合校正曲线、试剂空白和样品。测定结果表明,加入内标元素可以有效地克服基体效应并补偿由于基体抑制效应造成的信号漂移,改善分析精度。结果见表 3(加入值为 2.00 mg/L)。

表 3 内标校正对测定结果的影响/(mg/L)

Table 3 Influence of internal standard calibration on the measurement results/(mg/L)

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Before adding standard	1.812	1.768	2.211	2.157	1.867	1.798	2.134	1.854
After adding standard	1.968	1.964	2.039	2.078	1.975	1.987	2.014	2.012
Element	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
Before adding standard	1.876	2.145	2.203	1.769	2.147	1.879	2.137	2.109
After adding standard	1.968	1.979	2.021	1.977	1.986	1.968	1.978	2.011

2.3.2 共存元素干扰

稀土元素的化学性质相似,都是富线元素,共存稀土元素间存在一定的干扰。实验分别取适量单元素标准溶液(1 g/L),用 3% HNO_3 稀释定容至 100 mL,配制成一定浓度的混合标准溶液,采用单元素标准溶液进行标准曲线校准,检验各元素之间的干扰。实验结果表明,在稀土元素分析线已择优选择情况下,各待测元素浓度的测定值与真实值接近,共存元素之间的干扰可忽略不计,结果见表 4。

表 4 共存元素干扰试验结果/(mg/L)

Table 4 Interference test results of coexisting elements/(mg/L)

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Preparation concentration	10	10	10	10	5	5	5	5
Determination of concentration	10.136	10.086	10.109	10.058	5.023	5.07	4.959	5.042
Element	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	Lu	Sc
Preparation concentration	5	5	5	5	5	10	5	5
Determination of concentration	5.041	5.062	4.882	5.106	4.839	5.079	5.069	4.973

2.4 赤泥稀土元素含量分析方法比较

采用 ICP-OES 法和 ICP-MS 法测定几内亚赤泥中的 16 种稀土元素含量,取三个样品进行平行测定,取平均值。结果表明,赤泥中的稀土元素配分全,以轻稀土为主,本方法测定值与 ICP-MS 法测定值基本一致,结果见表 5。

2.5 方法检出限

方法检出限是以一定的置信水平为基础的量

值,并且随介质、被分析组分以及分析方法的不同而不同。在拟定的实验条件下,连续 12 次测定试剂空白溶液,选择置信因子 $K=3$,计算各元素的检出限,方法检出限在 0.00059 mg/L~0.06092 mg/L 之间,检出限低、线性范围宽、结果准确可靠,结果见表 6。

表 5　赤泥稀土元素分析方法对比结果/%

Table 5　Comparison results of rare earth element analysis methods in red mud/%

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
ICP-OES	0.0118	0.0162	0.0071	0.00142	0.00007	0.00547	0.00003	0.0095	0.00093
ICP-MS	0.012	0.0164	0.0069	0.00144	0.00007	0.00542	0.000032	0.0098	0.00091
Element	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	REE	
ICP-OES	0.00174	0.00006	0.00005	0.00008	0.00002	0.00644	0.00165	0.06256	
ICP-MS	0.00173	0.00006	0.000052	0.000079	0.00002	0.00613	0.00163	0.06267	

表 6　方法检出限的测定结果($n=12$)

Table 6　Determination results of method detection limit ($n=12$)

Element	Linear range/(mg/L)	Standard deviation	Method detection limit/(mg/L)
La	0~20.0	0.002478	0.00744
Ce	0~20.0	0.070455	0.02349
Pr	0~20.0	0.182745	0.06092
Nd	0~20.0	0.040515	0.01351
Sm	0~5.0	0.042033	0.01401
Eu	0~10.0	0.019602	0.00653
Gd	0~10.0	0.042246	0.01408
Tb	0~10.0	0.050946	0.01698
Dy	0~10.0	0.034442	0.01148
Ho	0~10.0	0.085614	0.02854
Er	0~10.0	0.011859	0.00395
Tm	0~10.0	0.011412	0.00380
Yb	0~10.0	0.001791	0.00059
Lu	0~10.0	0.002628	0.00088
Y	0~20.0	0.061629	0.02054
Sc	0~10.0	0.009075	0.00303

2.6　精密度和回收率试验

按照实验方法测定几内亚赤泥的稀土元素,进行精密度和加标试验,测定结果相对标准偏差(RSD,$n=8$)在 0.12%~3.57%之间,平均加标回收率在 95.2%~107.4%之间,测定结果见表 7。

表 7　精密度和加标回收试验结果($n=8$)

Table 7　Test results of precision and standard recovery ($n=8$)

Element	Original value/(mg/L)	RSD ($n=8$)/%	Scalar/(mg/L)	Spiked measured value/(mg/L)	The average recovery rate/%
La	0.1990	0.12	0.40	0.5903	97.8
Ce	0.3198	0.14	0.50	0.7957	95.2
Pr	0.1416	1.05	0.20	0.3509	104.7
Nd	0.0284	2.63	0.05	0.0776	98.4
Sm	0.0004	3.25	0.0008	0.0013	106.6
Eu	0.1093	0.24	0.20	0.3026	96.7
Gd	0.0006	3.03	0.002	0.0025	95.8
Tb	0.1899	1.10	0.40	0.6118	105.5
Dy	0.0186	2.10	0.02	0.0393	103.3
Ho	0.0347	0.72	0.06	0.0918	95.2
Er	0.0003	3.57	0.0006	0.0009	107.4
Tm	0.0010	2.05	0.002	0.0030	99.3
Yb	0.0005	3.41	0.001	0.0015	98.2
Lu	0.0002	2.48	0.0004	0.0006	100.6
Y	0.1287	1.27	0.20	0.3199	95.6
Sc	0.0325	2.86	0.06	0.0909	97.4

3　结论

实验采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混酸体系

和石墨消解法进行样品溶解,此消解法具有样品处理量大、元素损失小、消解-赶酸-定容-测量一体化等优点,满足 ICP-OES 法同时测定赤泥中稀土元素含量的样品前处理要求;ICP-OES 和 ICP-MS 法测定几内亚赤泥稀土元素的结果基本一致;方法检出限为 0.00059 mg/L~0.06092 mg/L,加标回收率为 95.2%~107.4%,相对标准偏差(RSD,n = 8)为 0.12%~3.57%,具有检出限低、线性范围宽、灵敏度高、精密度高和准确度高等优点,可用于微/痕量稀土元素定量分析,提高了 ICP-OES 同时测定赤泥中稀土元素的工作效率。

参考文献:

[1] 胡璇, 刘万超, 石磊. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定赤泥浸出液中稀土元素[J]. 冶金分析, 2015, 35(12): 46-50.
Hu X, Liu W C, Shi L. Determination of rare earth elements in leaching solution of red mud by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12): 46-50.

[2] 吴伟明. 赤泥矿中的稀土元素测定方法的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(3): 76-79.
Wu W M. Determination methods of rare earth elements in mud-mineral[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(3): 76-79.

[3] 胡璇, 刘万超, 石磊. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定赤泥中 6 种稀土元素[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(11): 1304-1307.
Hu X, Liu W C, Shi L. ICP-AES determination of 6 rare earth elements in red mud[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(11): 1304-1307.

[4] 刘湘生, 蔡绍勤, 柳凤粉, 鲁毅强, 张楠. 用 ICP-MS 测定高纯氧化镝中痕量稀土元素[J]. 分析测试学报, 1997, 16(5): 39-42.
Liu X S, Cai S Q, Liu F F, Lu Y Q, Zhang N. Determination of trace rare earth elements in high purity dysprosium oxide by ICP-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1997, 16(5): 39-42.

[5] 胡艳巧, 程文翠, 支云川, 王艳博, 赵良成, 魏利, 李梓瑶, 张佳林. 四酸溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中多种元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(11): 1312-1316.
Hu Y Q, Cheng W C, Zhi Y C, Wang Y B, Zhao L C, Wei L, Li Z Y, Zhang J L. Simultaneous determination of 11 elements in chromites by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with HCl-HNO_3-HF-$HClO_4$ digestion method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(11): 1312-1316.

[6] 刘虎生, 王耐芬, 王小燕, 刘明. 微波溶样 ICP-MS 直接测定茶叶中 15 种痕量稀土元素[J]. 分析科学学报, 1997, 13(1): 45-47.
Liu H S, Wang N F, Wang X Y, Liu M. Direct determination of 15 trace rare earth elements in tea by microwave digestion ICP-MS[J]. Journal of Analytical Science, 1997, 13(1): 45-47.

[7] 董学林, 何海洋, 储溱, 仇秀梅, 唐兴敏. 碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 620-630.
Dong X L, He H Y, Chu Q, Qiu X M, Tang X M. Determination of rare earth elements in barite-associated rare earth ores by alkaline precipitation separation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 620-630.

[8] 吴磊, 刘义博, 王家松, 吴良英, 张楠, 王娜. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定锰矿石中的稀土元素前处理方法研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 637-643.
Wu L, Liu Y B, Wang J S, Wu L Y, Zhang N, Wang N. Sample treatment methods for determination of rare earth elements in manganese ore by high-pressure closed digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 637-643.

[9] 杨开放. ICP-OES 常见干扰类型及校正方法探讨[J]. 化学分析计量, 2016, 25(3): 73-76.
Yang K F. Common interference types and calibration methods discussion of ICP-OES[J]. Chemical Analysis

and Meterage, 2016, 25(3): 73-76.

[10] 邓全道, 许光, 林冠春, 刘建发, 刘灵芝. 微波消解-耐氢氟酸系统进样电感耦合等离子体发射光谱法测定锰矿中铝磷镁铁锌镍[J]. 冶金分析, 2011, 31(1): 35-39.
Deng Q D, Xu G, Lin G C, Liu J F, Liu L Z. Determination of aluminum, phosphorus, magnesium, iron, zinc and nickel in manganese ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydrofluoric acid resistant sampling system after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(1): 35-39.

[11] 薛泽春, 李连之, 刘颖, 张宪玺. ICP-AES 测定赤泥中的 16 种元素[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 3092-3095.
Xue Z C, Li L Z, Liu Y, Zhang X X. Determination of 16 elements in red mud by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(5): 3092-3095.

[12] 金献忠, 陈建国, 梁帆, 郑琳, 张建波, 应海松, 林力. 碱熔融-ICP-AES 法对锰矿石中主量、次量与痕量元素的同时测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 150-156.
Jin X Z, Chen J G, Liang F, Zheng L, Zhang J B, Ying H S, Lin L. Determination of major, minor and trace elements in manganese ores by alkali fusion-ICP-AES[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(2): 150-156.

[13] 杨加桂, 李先和, 张晓天, 王颖. 石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定海绵钯中 18 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 46-50.
Yang J G, Li X H, Zhang X T, Wang Y. Determination of eighteen impurity elements in sponge palladium by inductively coupled plasma mass spectrometry with graphite digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 46-50.

[14] 任兰,胡晓乐,吴丽娟. 石墨消解-火焰原子吸收光谱法测定土壤和沉积物中铜、锌、镍、铬[J]. 化学分析计量,2018,27(2):14-17.
Ren L, Hu X L, Wu L J. Determination of Cu, Zn, Ni and Cr in soil and sediments by graphite digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. Chemical Analysis and Metrology,2018,27(2):14-17.

[15] 刘宇栋, 孙国娟. 石墨消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废气中锡[J]. 冶金分析, 2016, 36(6): 60-63.
Liu Y D, Sun G J. Determination of tin in waste gas by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with graphite digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(6): 60-63.

[16] 张瑞霖, 梁敏鉴, 赵艳兵, 樊鑫. 电感耦合等离子体质谱法测定铁铬铝合金中 14 种稀土元素[J]. 冶金分析, 2021, 41(2): 23-29.
Zhang R L, Liang M J, Zhao Y B, Fan X. Determination of fourteen rare earth elements in iron-chromium-aluminum alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(2): 23-29.

[17] 康菁, 王静中, 魏峰, 杜宇艇, 任逸晨. ICP-MS 法测定镧铈氧化物中钡结果的不确定度评定[J]. 稀土, 2020, 41(6): 82-88.
Kang J, Wang J Z, Wei F, Du Y T, Ren Y C. Evaluation of uncertainty in determination of barium in lanthanum and cerium oxide by ICP-MS[J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41(6): 82-88.

[18] 肯尼斯·纽鲍尔. 电感耦合等离子体发射光谱中如何选择合适的波长[J]. 光谱学,2019,34(8):24-26.
Kenneth Neubauer. How to choose the correct wavelength in ICP-OES[J]. Spectroscopy,2019,34(8):24-26.

[19] 刘湘生, 蔡绍勤, 柳凤粉, 张楠, 鲁毅强. 用电感耦合等离子体质谱法测定高纯稀土中稀土杂质时的基体影响[J]. 分析化学, 1997, 25(6): 652-655.
Liu X S, Cai S Q, Liu F F, Zhang N, Lu Y Q. Matrix effect in the determination of rare earth impurities in high purity rare earths by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytieal Chemistry, 1997, 25(6): 652-655.

Simultaneous Determination of 16 Rare Earth Elements in Red Mud by Graphite Digestion-ICP-OES

ZHUANG Xiu-mei[1], *TAN Hai-jun*[1], *QIN Wen-zhong*[2], *CHEN Shuo*[1], *HU Zhen-guang*[1*]

(1. *School of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541006, *China*;
2. *China Aluminum Guangxi Nonferrous Rare Earth Development Co., Ltd., Ministry of Science and Technology, Nanning* 530012, *China*)

Abstract: The red mud was digested by nitric acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid with graphite, and 16 rare earth elements in the red mud were determined simultaneously by ICP-OES. An efficient and accurate quantitative analysis method for rare earth elements was established. Matrix matching and internal standard method (RE) were used to eliminate matrix effect and compensation correction. The influence of coexisting elements on the experiment was studied. 16 rare earth elements in Guinean red mud were determined by ICP-OES and ICP-MS, and the results of the two methods were basically consistent. Under the selected conditions, the detection limit of the method is in the range of 0.00059 mg/L~0.06092 mg/L, the recovery is in the range of 95.2%~107.4%, and the relative standard deviations (RSD, $n=8$) is in the range of 0.12%~3.57%. The method has the advantages of low detection limit, wide linear range, high accuracy and simple and quick operation.

Key words: ICP-OES; red mud; acid solution method; graphite digestion; internal standard method; rare earth elements