

铝灰及其浸出液中氟的测定

高华杰¹ 徐思琪² 薛雍¹ 庞小丽¹

刘晓晨¹ 杨子良^{2*} 张琳琳¹

(1. 北京北达智汇微构分析测试中心有限公司, 北京 102401;

2. 中国环境科学研究院 国家环境保护危险废物鉴别与风险控制重点实验室, 北京 100012)

摘要 铝灰中的氟化物是铝灰中的环境危害因子。使用 X 射线荧光光谱(XRF)法、X 射线衍射(XRD)法对 15 份铝灰样品进行了元素及物相组成检测,使用 SPSS 25.0 对数据进行因子分析和聚类分析,将 15 份样品分成四类,从每类中选择 1~2 个样品,共选取 5 份样品作为代表进行后续实验。使用离子色谱法和氟离子选择电极法对铝灰浸出液中氟离子进行了检测,两种方法测得结果在统计学上没有显著差异;使用氟离子选择电极法对铝灰中氟含量测定时,通过采取不同分取体积(1~10 mL)所得测定结果进行比较与考察加标回收率相结合的策略,能快速有效地识别出干扰离子对测定结果有无影响,并且可以推测出适宜的分取体积,方法精密度实验结果显示测定结果相对标准偏差<10%,说明方法准确可靠。

关键词 铝灰;氟;因子分析;聚类分析;氟离子选择电极;离子色谱法;固体废弃物

中图分类号: O657.34 TH744.15 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)02-0065-07

Determination of Fluorine in Aluminum Ash and Its Leaching Solution

GAO Huajie¹, XU Siqi¹, XUE Yong¹, PANG Xiaoli¹, LIU Xiaochen¹,

YANG Ziliang^{2*}, ZHANG Linlin¹

(1. Beijing Micro Structure Analytical Laboratory Co., Ltd., Beijing 102401, China;

2. Environmental Protection Key Laboratory of Hazardous Waste Identification and Risk Control of Chinese Research Academy of Environmental Sciences State, Beijing 100012, China)

Abstract The fluoride in aluminum ash is an environmental hazard factor in aluminum ash. The element content and phase composition of 15 aluminum ash samples were detected using XRF and XRD, and the data was analyzed by factor analysis and cluster analysis using SPSS 25.0. The 15 samples were divided into four categories, and a total of 5 samples were selected from each category. The sample is used as a representative for follow-up tests. Ion chromatography and fluoride ion selective electrode were used to detect the fluoride ions in the aluminum ash leaching solution. The results of the two devices were not statistically different, the fluoride ion selective electrode was used to determine the fluorine content in the

收稿日期: 2021-08-30 **修回日期:** 2021-11-25

基金项目: 国家重点研发计划重点专项资助项目(2018YFC1902801);北京市房山区重大科技专项资助项目(20200105)

作者简介: 高华杰,男,工程师,主要从事环境领域样品仪器分析与检测方法研究。E-mail: gaohuajie1314@163.com

* **通信作者:** 杨子良,男,高级工程师,主要从事固体废物污染控制技术研究。E-mail: yangzli@craes.org.cn

引用格式: 高华杰,徐思琪,薛雍,等. 铝灰及其浸出液中氟的测定[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 65-71.

GAO Huajie, XU Siqi, XUE Yong, et al. Determination of Fluorine in Aluminum Ash and Its Leaching Solution[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 65-71.

aluminum ash. A strategy of combining the measurement results of different fractionation volumes (1–10 mL) with the addition of standard recovery is proposed, which can quickly and effectively identify whether interfering ions have effect on the determination results, and infer the appropriate fractionation volume. The method precision test results show that the relative standard deviation of the measurement results is less than 10%, indicating that the method is accurate and reliable.

Keywords aluminum ash; fluorine; factor analysis; cluster analysis; fluoride ion selective electrode; ion chromatography; solid waste

铝在自然界中分布广泛,在工业上享有“万能金属”的美誉,是国民经济发展的重要基础原材料^[1]。近几年我国铝工业迅猛发展,已成为世界主要的铝生产和消费大国,据国家统计局和中国有色金属工业协会统计,2020 年,氧化铝、电解铝、铝材产量分别为 7 313、3 708、5 779 万 t(数据来源: https://www.miit.gov.cn/gxsj/tjfx/yclgy/ys/art/2021/art_1c856f83c3234efd9fd01d7b4da3ff85.html)。

目前,世界上工业化生产金属铝普遍采用冰晶石-氧化铝熔盐电解法^[2],在此生产过程中产生一种主要污染物——铝灰,是铝工业的重要固体废弃物^[3],产量巨大,每生产一吨铝约产生铝灰 110 kg,全国平均每年产生铝灰 250 万 t^[4]。铝灰分为一次铝灰和二次铝灰,一次铝灰是铝发生熔融的工序直接排出的灰渣,二次铝灰为一次铝灰经回收金属铝后的灰渣^[5]。在欧洲有害废料目录中,把铝灰定义为有毒有害废料,被认为是具有高度易燃的、刺激的、有害的和渗出性的危险废物^[6]。中华人民共和国环境保护税法已于 2018 年 1 月 1 日起施行,铝灰作为一种危险废物,排放企业每排放一吨铝灰要缴纳 1 000 元环保税。

铝灰对环境的污染主要是氟的污染,铝灰中的含氟量超出正常规定值的 3~4 倍^[2]。《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)将无机氟化物列为浸出毒性危险因子,限值是 100 mg/L,指定检测方法为离子色谱法。朱小凡等^[7]采用氟离子选择电极法对铝灰浸出液中氟离子的浓度进行了测定,并对测定条件进行了研究,实验结果表明所选铝灰浸出液中氟离子含量达到 446 mg/L,远超出国标准规定限值。刘兰等^[8]选择三份代表性铝灰样品研究了铝灰中水溶性无机氟化物不同测定方法对其含量测定结果的影响,结果表明,氟离子选择电极法与离子色谱法测定结果一致,但前者检测成本更低。采用翻转振荡法提取,氟离子选择电极法测定水溶性无机氟化物,选择性较高,加标回收率在 97.0%~101%,可以测定氟化物含量 10~5 000 mg/L

的铝灰渣。吕长宽等^[9]通过一系列单因素实验确定了氟离子选择电极法测定铝灰中总氟的前处理方法,指出可以通过适当减少称样量、减少移取试样溶液体积和加入适量总离子强度缓冲溶液的方式来消除共存金属离子干扰。

综上所述,尚未有同时给出铝灰及其浸出液中氟含量测定方法的文献报道,已有的研究并未给出使用铝灰这种铝含量比较高的实际样品进行验证的结果,也未明确提出在面对此类未知样品时如何准确规避可能出现的负干扰或者怎样判断实验结果出现了负干扰的方法。

二次铝灰的化学成分种类基本相似,但各个化学成分含量取决于实际的原辅料和生产工艺。《国家危废名录》2021 版已经将铝灰渣和二次铝灰列为危险废物,废物代码为 321-024-48、321-026-48,但在利用环节可以豁免,铝灰的回收利用将迎来爆发,对二次铝灰中元素组成及环境危害因子氟的准确检测将为其科学的利用及处置提供可靠的数据支持。

本文拟对铝灰中及铝灰浸出液中氟离子的测定进行研究,以期对二次铝灰的回收利用及处置提供科学、快速的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

波长色散 X-射线荧光光谱仪(ZSX Primus II, 日本株式会社理学公司),X-射线衍射仪(D/Max, 日本株式会社理学公司),离子色谱仪配有抑制型电导检测器(ICS-3000, 赛默飞世尔科技有限公司),氟离子选择电极(PXSJ-227L 离子计, PF-202L 氟离子复合电极, 上海雷磁科技有限公司)。

氟离子标准储备溶液(1 000 mg/L, 坛墨质检标准物质中心),盐酸、硝酸、硫酸、氢氧化钠、柠檬酸钠、柠檬酸均为分析纯试剂,实验用水为二次去离子水。

总离子强度调节缓冲溶液(TISAB):称取 294 g 柠檬酸钠和 26 g 柠檬酸,加入约 900 mL 水溶解后,

用盐酸溶液(1+1)调节 pH 值至 5.5,稀释至 100 mL,混匀,储存于聚乙烯瓶中,4 ℃冰箱中保存备用。

溴甲酚紫指示剂 $[\rho(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S})=0.4\text{ g/L}]$:称取 0.10 g 溴甲酚紫,溶于 10 mL 氢氧化钠溶液(浓度为 0.2 mol/L)中,用水稀释至 250 mL,摇匀。

1.2 样品准备

15 份供试样品来自某电解铝企业。将采集的铝灰样品缩分至 1 000 g,用玛瑙研钵研磨,过筛(筛眼孔径 0.150 mm),置于聚乙烯自封袋中保存,待测。

称取 0.2 g(精确至 0.1 mg)研磨过筛后的铝灰样品,按照《HJ 999—2018 固体废物氟的测定碱熔-离子选择电极法》中 8.3.1 法制备铝灰中氟的待测液。

按照《HJ/T 299—2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》中的方法制备铝灰样品浸出液,用 0.45 μm 膜抽滤,置于聚乙烯瓶中,4 ℃下保存,待测。

1.3 实验方法

使用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定铝灰中的元素,各元素测量工作条件参考相关标准(DZ/T 0279.1—2016);用 X 射线衍射仪测定铝灰中物相组成,光源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$),扫描速率为 8 °/min,2 θ 范围为 3°~70°;使用离子色谱仪测定铝灰浸出液中氟离子含量,色谱柱(4 mm×250 mm),保护柱(4 mm×50 mm),20 mmol/L 氢氧化钠溶液淋洗液,流速 1 mL/min,进样量 25 μL;使用氟离子选择电极测定氟的含量和铝灰浸出液中氟的含量,测定方法和条件参考标准(DZ/T 0279.1—2016)。

2 结果与讨论

2.1 铝灰样品物相组成与数据分析

采用 XRF 对 15 个铝灰样品进行元素分析,测定结果见表 1,铝灰样品中含铝组分(以氧化铝计)的占比最大,55%~82%不等。此结果与杨航等^[10]用 XRF 测定铝灰的结果(氧化铝含量 84.933%)一致。对样品进行 XRD 扫描,结果见表 2,合含铝物相含量范围为 73%~95%。与 XRF 检测数据相互映证,主要物相有刚玉(α -氧化铝)、氮化铝、尖晶石(MgAl_2O_4),铝、 β -氧化铝等含铝物相,此结果与杨航等^[10]、刘桂华等^[11]用 XRD 对铝灰分析的结果一致。

表 1 铝灰样品 XRF 测定结果汇总
Table 1 Summary of XRF test results of aluminum ash samples

aluminum ash samples								/%
样品编号	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	Cl	CaO	K ₂ O
8	73.64	0.97	6.11	4.24	5.49	2.49	1.17	1.29
9	74.06	0.88	6.32	4.16	5.37	2.52	1.16	1.30
10	72.02	1.898	5.04	3.00	6.86	1.67	1.40	0.98
11	74.81	1.093	5.17	4.19	7.32	2.14	1.41	1.19
12	80.76	1.256	5.28	2.47	6.96	1.17	1.81	0.25
13	75.23	0.824	6.08	5.07	6.71	3.56	1.59	1.77
22	82.57	0.702	3.48	4.91	3.24	2.60	0.87	1.07
23	81.84	0.782	3.39	4.97	3.30	2.61	0.90	1.07
24	78.22	1.086	2.57	3.57	3.46	2.01	0.75	0.75
25	63.20	0.814	2.60	14.26	3.65	7.55	0.83	2.73
1	55.05	1.144	1.35	19.14	4.26	8.41	0.76	0.77
2	77.66	1.298	2.53	2.80	4.84	1.22	0.97	0.47
3	77.49	1.219	2.48	1.79	4.97	0.47	0.97	0.39
4	80.86	1.055	2.78	3.63	4.26	1.78	0.97	0.77
5	76.26	1.348	2.89	4.76	3.68	3.56	0.82	1.65

表 2 铝灰样品 XRD 扫描数据汇总
Table 2 Summary of XRD scan data of aluminum ash samples

样品编号	刚玉	氮化铝	尖晶石	铝	β 氧化铝	石盐	钾石盐	方解石	合含铝物相
8	23	26	21	9	4	6	2	1	83
9	18	26	19	19	4	4	2	1	86
10	24	27	18	10	5	4	2	2	84
11	18	28	15	13	4	6	3	1	78
12	20	25	15	16	9	4	1	1	85
13	16	26	13	19	7	6	3	2	81
22	63	15	14	1	2	5	1	1	95
23	62	13	12	2	1	6	1	2	90
24	55	13	12	2	1	5	1	1	83
25	47	12	11	2	2	14	1	1	74
1	57	3	9	3	1	2	1	2	73
2	70	3	9	1	1	1	1	2	84
3	63	3	9	1	1	1	1	2	77
4	66	12	9	3	5	3	1	1	95
5	66	10	12	4	1	4	2	1	93

使用 spss25.0 软件包中的主成分分析程序对表 1 中数据进行因子分析,经 KMO(Kaiser-Meyer-Olkin)和 Bartlett 的球形度检验,Bartlett 检验的 F 值 131.705, F 值显著, $p < 0.05$,表明所取数据满足正态分布;但 KMO 值为 0.491,小于 0.7,表明样品中各元素之间没有显著的相关关系,不能用某个或者某几个元素来表征样品的特性。

聚类分析是采用定量数学方法,根据一批样品的多个观测指标,具体找出一些能够度量样品或指标之间相似程度的统计量,以这些统计量作为化分类型的依据。本文为了选取代表性的样品,采用 SPSS25.0 软件包中的系统聚类分析程序对 15(15 个待测样品) $\times$ 8 阶(8 种元素化合物的含量)原始数据矩阵进行分析,拟从各类中选取 1~2 个样品作为该类的代表性样品进行后续实验。聚类分析方法设置上,数据进行标准化从 1 到 1,采用平方欧式距离作为间距测量变量,样本间以组间联接聚类法进行连接,输出系统聚类谱系图(见图 1),横坐标为类间距离,纵坐标为样品编号。临界值越小,表示各元素含量越接近。由图 1 可见,当临界值为 10 时,所有样品被分为 4 类,按照氧化铝含量的不同,分别是:1 号样品为第一类,氧化铝含量 55%;25 号样品为第二类,氧化铝含量 63%;8、9、10、11、12、13 号样品为第三类,氧化铝含量平均值为 74%;2、3、4、5、22、23、24 号样品为第四类,氧化铝含量 79.5%。从以上四类中,每类选择 1~2 个样品,最终确定选择 1、25、8 和 13、23 号样品作为代表性样品进行后续实验。

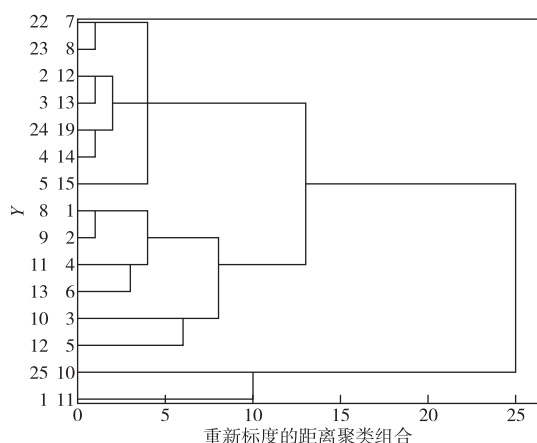


图 1 铝灰样品 XRF 检测结果聚类分析谱系图
Figure 1 Cluster analysis pedigree of XRF test results of aluminum ash samples.

2.2 铝灰浸出液中无机氟化物含量测定方法的比较

铝灰中会含有氟化铝、氟化钙、氟化钠^[8]以及包

埋或浸染在铝镁组分中^[10]。铝灰中总氟的含量 2%~5%,主要以难溶性氟化铝为主。可溶性氟化物的含量直接确定了其毒性指标^[8]。国家危险废物鉴别标准(GB 5085.3—2007 附录 F)指定的浸出液中氟化物含量的检测方法为离子色谱法。离子色谱仪器自动化程度高,实验操作过程简单,浸出液离心过滤后即可上机检测,适合大批量样品检测,但由于氟离子在色谱柱中的保留比较弱,非常容易洗脱,易受系统水负峰的干扰^[12]以及其他高含量离子的干扰。

为验证两种设备对氟离子检测结果的正确性,采用离子色谱和氟离子选择电极对有证环境标准样品(GSB 07-1381—2001)分别平行测定 6 次,测定结果见表 3,均在标准值(1.30 $\pm$ 0.07)mg/L 允许误差范围内;依据《RB/T 208—2016 化学实验室内部质量控制比对实验》中比对实验结果评价方法之一的 t 检验法进行结果评价(采用 SPSS25.0 软件包中独立样品 t 检验),结果显示氟离子选择电极和离子色谱法所得测定结果的方差齐性检验 F 值为 0.977,显著性概率 $p = 0.346 > 0.05$,说明两组数据精密密度差异不显著, t 检验结果 t 值为 0.498,显著性概率 $p = 0.63 > 0.05$,说明两种方法获得的测定结果差异显著性无统计学意义。

表 3 不同设备测定标准样品中氟离子的含量及 t 检验结果
Table 3 Fluoride content in certified reference sample determined by different equipment and t -test results

测定结果/(mg $\cdot$ L ⁻¹)		方差齐性检验		独立样本 t 检验	
离子色谱法	氟离子选择电极法	F 值	显著性概率 p	t 值	显著性概率 p
1.28	1.27	0.977	0.346	0.498	0.63
1.29	1.28				
1.31	1.30				
1.27	1.32				
1.33	1.29				
1.36	1.33				

将 15 份铝灰样品分别制备浸出液,采用离子色谱和氟离子选择电极对每份铝灰浸出液分别平行测定三次,结果以平均值报出,测定结果采用 SPSS25.0 软件包中配对样品 t 检验分析,结果见表 4。由表 4 可见,两组数据相关系数为 0.99,显著性概率 $p = 0 < 0.05$,说明两种设备测定结果具有显著的相关性;配对 t 检验 t 值为 1.24,显著性概率 $p = 0.24 > 0.05$,说明两种设备测定结果差异不显著。可见,对于铝灰浸出液样品,离子色谱法与氟离子选择电极法均可以进行准确定量分析,与刘兰等^[8]的方法比较结果一致。氟离子选择电极法设备价格低

廉,选择性强,对铝灰浸出液中氟的测定与离子色谱法测定结果一致,可以作为标准方法-离子色谱法的一种补充。

表 4 不同设备测定铝灰浸出液中
氟离子的含量及配对 *t* 检验结果

Table 4 Fluoride content in aluminum ash leaching solution determined by different equipment and <i>t</i> -test results					
测定结果/(mg·L ⁻¹)		相关性检验		配对样本 <i>t</i> 检验	
离子色谱法	氟离子 选择电极法	相关系数	显著性 概率 <i>p</i>	<i>t</i> 值	显著性 概率 <i>p</i>
74.9	73.8	0.99	0	1.24	0.24
138	132				
39.1	43.8				
43.5	52.1				
61.5	59.3				
50.0	48.9				
27.3	32.6				
64.4	65.9				
67.4	69.2				
24.3	25.8				
128	133				
76.1	74.1				
60.9	56.2				
114	121				
122	124				

2.3 铝灰中总氟含量测定策略

采用标准方法《固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法》(HJ 999—2018)对铝灰样品中总氟进行检测中发现,按照同样的操作方法和流程进行测试,有些批次的样品加标回收率不合格,排除实验操作错误的可能性后,铝灰样品采用 XRD 和 XRF 法的测定数据,发现这些样品中氧化铝含量比较高,结合文献推测,铝灰碱熔溶液中存在大量的 Al³⁺ [13-14]。Al³⁺ 的对 F 离子的测定干扰能力最强,HJ 999—2018 标准中提到当 Al³⁺ 含量达到 60 mg/L,或者 Fe³⁺ 含量达到 150 mg/L 以上时,会对氟的测定产生负干扰。

结合相关文献假设铝灰中铝元素的含量在 5%~70%,根据氟化物检测方法和流程计算,碱熔定容后溶液中的 Al³⁺ 浓度可以计算出来,标准方法中分取碱熔后溶液 10 mL 最后定容至 50 mL 进行测试,如果分取体积不同,最后 50 mL 待测液中的铝离子浓度不同,如表 5 可见,对于铝元素含量在 12.5%以下的铝灰样品,可以采用标准方法中的取样量(10 mL)进行测试;而对铝元素含量在 12.5%以上的样品,如

果要将待测液中铝离子浓度控制在 30~50 mg/L 的范围内,对应分取体积要控制在 10 mL 以内。假设某铝灰样品中铝元素含量在 30%左右,只要将分取体积控制在 2.5~4.17 mL,就能够使待测液中铝离子浓度控制在 60 mg/L 以下。

表 5 不同铝含量铝灰样品碱熔溶液分取体积

Table 5 Dispensing volume of alkaline fusion solution of aluminum ash with different aluminum content			
Al 含量/ %	Al ³⁺ / (mg·L ⁻¹)	分取体积/mL (当 Al 含量为 50 mg/L)	分取体积/mL (当 Al 含量为 30 mg/L)
12.5	250	10.0	6.0
20	400	6.25	3.75
30	600	4.17	2.50
70	1 400	1.79	1.07

根据聚类分析结果选择 5 份代表性的铝灰样品,对其碱熔定容后的溶液分取不同体积进行比较分析,同时向各个待测液加标,计算待测液加标回收率,结果见表 5。由表 6 可知,对于所选样品,当分取体积为 10 mL 时,加标回收率均为 0,说明溶液中干扰离子影响测定结果,随着分取体积减小,测定结果数值变大,回收率提高,当分取体积为 2.5 mL,5 个样品的加标回收率均大于 95%,符合标准的质控要求,说明此时待测液中干扰离子对氟离子测定的影响消除了。

对不同分取体积测定结果采用 SPSS 25.0 软件包进行配对样本 *t* 检验,结果见表 7。由表 7 可知,配对样本间相关关系显著概率 *p* 均小于 0.05;分取 10 mL 和分取 5 mL 时的测定结果配对 *t* 检验差异显著性概率 *p* = 0.023 < 0.05,分取 10 mL 和分取 2.5 mL 的测定结果配对 *t* 检验差异显著性概率 *p* = 0.047 < 0.05,说明分取体积 5 mL 和 2.5 mL 与分取 10 mL 的测定结果在显著性水平为 0.05 下差异有统计学意义,说明铝灰中氟含量测定中分取体积的选取是影响测定结果的重要因素。

为了验证分取 2.5 mL 碱熔溶液的方法精密度,将此 5 份样品,各平行称取 6 份,按照标准方法进行碱熔处理,各分取 2.5 mL 碱熔溶液进行测定,计算每一份样品测定结果的相对标准偏差(RSD),结果见表 8。由表 8 可以看出,铝灰样品氟含量相对标准偏差在 10%以内,表明该方法精密度比较高。

表 6 不同分取体积下铝灰中氟化物含量测定结果

Table 6 Determination results of fluoride content in aluminum ash under different fractions

样品编号	分取 10 mL		分取 5 mL		分取 2.5 mL		RSD/%
	氟含量/(g·kg ⁻¹)	回收率/%	氟含量/(g·kg ⁻¹)	回收率/%	氟含量/(g·kg ⁻¹)	回收率/%	
08	4.00	0	6.9	35	9.21	98	2.3
13	3.15	0	4.26	42	5.11	98	3.1
23	2.96	0	4.00	37	5.08	97	3.4
25	6.55	0	8.53	19	12.6	98	2.5
1	2.79	0	3.31	20	3.78	95	3.6

表 7 铝灰样品不同分取体积下测定结果配对 *t* 检验统计分析结果Table 7 Paired *t*-test statistical analysis results of determination results of aluminum ash samples with different aliquot volumes

不同分取体积测定结果配对比较	相关系数	相关关系显著性概率 <i>p</i>	<i>t</i> 值	自由度	显著性概率 <i>p</i>
分取 2.5 mL VS 分取 5 mL	0.997	0.000	2.679	4	0.055
分取 2.5mL VS 分取 10 mL	0.957	0.011	3.288	4	0.030
分取 5mL VS 分取 10mL	0.936	0.019	3.602	4	0.023

表 8 方法精密度

Table 8 Precision of method(*n*=6)/(g·kg⁻¹)

样品编号	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差	RSD ¹⁾
8	9.36	8.99	8.74	9.05	9.44	9.51	9.18	0.30	3.3
13	5.23	5.64	5.31	5.22	4.95	4.83	5.20	0.29	5.6
23	5.08	4.79	5.21	4.85	5.01	4.96	4.98	0.15	3.0
25	12.1	11.4	10.8	13.2	13.5	12.5	12.2	1.04	8.5
1	3.55	3.29	3.46	3.25	3.87	3.92	3.56	0.28	7.9

注: ¹⁾ 单位为 %。

实验证明,针对二次铝灰样品存在 Al³⁺ 等干扰离子的情况,采取不同分取体积(经验值为 1~10 mL)对检测结果进行比较的办法可以直观地看出待测溶液中有无干扰离子对测试结果造成影响,采用待测液加标的方法通过考察加标回收率是否达标(95%及以上)来确定分取体积的具体数值,能够在不增加检测成本的前提下快速、有效地获得样品中氟化物含量的准确结果。

3 结论

使用 XRF、XRD 法对铝灰样品进行检测,确定铝灰中主要物相是含铝物相,主要包括氧化铝、铝、氮化铝、尖晶石等,采用 SPSS 25.0 软件进行因子分析,发现样品中各元素之间相关性比较小;采用 SPSS 25.0 软件进行聚类分析,将样品区分为四类,选取 5 份有代表性的样品进行了进一步研究表明:

1)采用离子色谱法和氟离子选择电极法对铝灰样品浸出液中氟离子测定结果接近国家标准限值(100 mg/L),采用 SPSS 25.0 软件进行配对样品 *t* 检验,结果离子色谱法和选择离子电极法的结果具有显著相关性,说明两种方法检测结果一致;

2)使用氟离子选择电极法对所选 5 份铝灰样品

进行氟化物测定中,对不同分取体积下各个样品测定结果进行统计分析,得出不同分取体积下测定结果差异显著。采用不同分取体积(1~10 mL)测定结果相比较与待测液加标考察回收率相结合的策略,可以便捷地识别出待测液中是否存在干扰离子的干扰作用,并且可以推测出分取体积适宜的数值。使用该方法,对这 5 份铝灰样品进行方法精密度验证,所测得结果相对标准偏差<10%,证明方法准确可靠。

参考文献

- [1] 汪文琦,刘兰. 浅谈铝灰铝渣中氟化物的处置问题[J]. 甘肃科技,2017,33(11):32-33.
WANG Wenqi, LIU Lan. Discussion on the treatment of fluoride in aluminum ash and aluuminum slag[J]. Gansu Science and Technology, 2017, 33(11): 32-33.
- [2] 杨桃艳,黄晓梅,胡学军. 浅析电解铝企业的环境污染问题及治理措施[J]. 有色金属设计,2020,47(1):37-41.
YANG Taoyan, HUANG Xiaomei, HU Xuejun. Analysis on environmental pollution and control of electrolytic aluminum enterprises[J]. Nonferrous Metals Design, 2020, 47(1): 37-41.
- [3] 师玉萍,王建萍,刘海霞. 铝工业副产铝灰综合利用工艺研究[J]. 河南化工,2019(36):24-26.

- SHI Yuping, WANG Jianping, LIU Haixia. Study on comprehensive utilization technology of by-product aluminum ash in aluminum industry[J]. Henan Chemical Industry, 2019(36):24-26.
- [4] 柴登鹏,周云峰,李昌林,等. 铝灰综合回收利用的国内外技术现状及趋势[J]. 铝镁通讯, 2015(3):1-5.
CHAI Dengpeng, ZHOU Yunfeng, LI Changlin, et al. The technology status and trends of comprehensive recovery and utilization of aluminum dross both at home and abroad[J]. Light Metal, 2015(3):1-4.
- [5] 李来时,张正勇,吴玉胜,等. 铝灰资源化研究新进展[J]. 轻金属, 2020(11):16-19.
LI Laishi, ZHANG Zhengyong, WU Yusheng, et al. Research progress of aluminum dross reutilization[J]. Light Metal, 2020(11):16-19.
- [6] 焦志伟,刘伟,张涛,等. 铝冶炼企业铝灰固废属性鉴定研究[J]. 现代冶金, 2019, 47(4):19-21.
JIAO Zhiwei, LIU Wei, ZHANG Tao, et al. Research on solid waste properties of aluminum ash produced by aluminum smelting enterprises [J]. Modern Metallurgy, 2019, 47(4):19-21.
- [7] 朱小凡,欧玉静,朱江凯,等. 铝灰浸出液中氟含量的测定及脱氟研究[J]. 甘肃科技, 2019, 35(20):14-18.
ZHU Xiaofan, OU Yujing, ZHU Jiangkai, et al. Determination of fluorine content in leaching solution of aluminum ash and research on its defluorination[J]. Gansu Science and Technology, 2019, 35(20):14-18.
- [8] 刘兰,余志峰,拉毛吉,等. 危险废物铝灰渣中氟化物检测技术研究[J]. 中国标准化, 2018(10):170-173.
LIU Lan, YU Zhifeng, LA Maoji, et al. Study on fluoride detection technology in aluminum ash residue of hazardous waste[J]. China Standardization, 2018(10):170-173.
- [9] 吕长宽,秦群,施意华,等. 混合碱熔融-离子选择电极法测定铝灰中的总氟[J]. 矿产与地质, 2020, 34(3):638-643.
- LYU Changkuan, QIN Qun, SHI Yihua, et al. Determination of total fluorine in aluminum ash by mixed alkali fusion-ion selective electrode method[J]. Mineral Resources and Geology, 2020, 34(3):638-643.
- [10] 杨航,申士富,刘海营,等. 二次铝灰工艺矿物学特性研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(10):117-124.
YANG Hang, SHEN Shifu, LIU Haiying, et al. Study on mineralogical characteristics of secondary aluminum ash[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(10):117-124.
- [11] 刘桂华,黄文强,熊德芬,等. 铝灰中活性物相的反应行为[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(11):2341-2350.
LIU Guihua, HUANG Wenqiang, XIONG Defen, et al. Reaction behavior of active phase in aluminum ash[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(11):2341-2350.
- [12] 张明星,李华昌,于力,等. 离子色谱水负峰对氟离子测定的干扰消除试验研究[J]. 矿冶, 2010, 19(2):94-96.
ZHANG Mingxing, LI Huachang, YU Li, et al. Study on the removal of negative peak of water in the determination of fluorine by ion chromatography[J]. Mining and Metallurgy, 2010, 19(2):94-96.
- [13] 张晨. 碱消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝灰中铝[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(5):24-27.
ZHANG Chen. Determination of aluminium ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with alkaline digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(5):24-27.
- [14] 吕长宽,秦群,施徐华,等. 超声提取-离子选择电极法测定铝渣中的氟化物[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(5):1-5.
LYU Changkuan, QIN Qun, SHI Yihua, et al. Determination of fluoride in aluminum slag by ultrasonic extraction-ion selective electrode method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(5):1-5.