

高温灼烧除硫-火焰原子吸收光谱法 连续测定硫精矿和硫渣中的铜、镉、铅、锌

肖晓辉 彭海姣

(株洲冶炼集团股份有限公司 质量保证部 湖南 株洲 412004)

摘要 试样在800℃的马弗炉中灼烧除硫,用王水溶解,上清液用原子吸收光谱仪于波长324.7, 228.8, 283.3, 213.8 nm处,用空气-乙炔火焰分别测量铜、镉、铅、锌的含量。方法适用于直接浸出渣中的硫渣、硫精矿中铜、铅、锌、镉含量的测定。测定范围:铜0.025%~0.50%,镉:0.025%~0.50%,铅:0.26%~5%,锌:1.0%~10.00%。

关键词 硫精矿和硫渣;灼烧除硫;铜;镉;铅;锌;原子吸收光谱法

中图分类号:O657.31;TH744.12 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2013)S0-0039-04

0 前言

直接浸出冶炼锌是目前一种国内外最先进的新技术,它具有环保节能、有价金属和硫回收率都较高的特点。在工艺的各个阶段都要实验,摸索工艺技术指标,逐步形成工艺技术标准。作为控制过程中的产出必须有一整套完善的分析方法来检测流程中的各项指标。国内外有关此类物料的分析方法报道也很少见。硫精矿和硫渣样是直接浸出生产中的一种渣样含单质硫高,硫渣中的单质硫的质量百分数一般在40%~90%,当单质硫达到90%以上时就成为硫精矿。用直接酸溶法处理此类样品时,由于单质硫包裹试样并且悬浮于液体上面,使得试样难完全溶解,导致结果偏低。测定铜、镉、铅、锌元素的方法较多,本文通过高温灼烧试样中的单质硫后,王水溶解,用原子吸收光谱仪测定其铜、镉、铅、锌量。该方法操作简便,重现性好、灵敏度高,样品加标回收率在95.00%~105.00%。可满足直接浸出渣样中铜、镉、铅、锌的测定要求。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸、硫酸、盐酸均为分析纯,盐酸(1+1)、硝酸(1+1)、硫酸(1+1),实验用水均为二次去离子水。

铜标准储备溶液(1.0 mg/mL):称取1.000 0 g金属铜(99.95%以上)置于250 mL烧杯中,加入15 mL硝酸(1+3),低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却,移入1 000 mL容量瓶中,以硝酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

镉标准储备溶液(1.0 mg/mL):称取1.000 0 g金属镉(99.99%以上)置于250 mL烧杯中,加入15 mL硝酸(1+1),低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却,移入1 000 mL容量瓶中,以硝酸(3+97)稀释至刻度,混匀。

铅标准储备溶液(1.0 mg/mL):称取1.000 0 g金属铅(99.99%以上)置于250 mL烧杯中,加入15 mL硝酸(1+4),低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

锌标准储备溶液(1.0 mg/mL):称取1.000 0 g金属锌(99.99%以上)置于250 mL烧杯中,加入20 mL硝酸(1+1),低温加热溶解完全,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却,移入1 000 mL容量瓶中,以硝酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

铜、镉混合标准溶液(100 μg/mL):移取10.00 mL铜标准储备溶液、10.00 mL镉标准储备溶液置于100 mL容量瓶中,加入10 mL硝酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

1.2 仪器

TAS-990F型原子吸收光谱仪(北京普析仪器公司),附铅、锌、铜、镉空心阴极灯。

1.3 实验方法

移取一定量的铜、镉混合标准溶液、铅标准储备溶液、锌标准储备溶液分别置于200 mL容量瓶中,加入10 mL硝酸(1+1),以水稀释至刻度,混匀。用原子吸收光谱仪分别于波长324.7, 228.8,

283.3, 213.8 nm.处,用空气-乙炔火焰,以水调零,测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 原子吸收光谱仪工作条件

通过实验,各种元素测定时仪器最佳工作条件见表1。

表1 元素测定时仪器最佳工作条件

| 测定元素 | 波长/nm | 灯电流/mA | 狭缝宽度/mm | 观测高度/mm | 乙炔流量/(L·min ⁻¹) | 空气流量/(L·min ⁻¹) |
|------|-------|--------|---------|---------|-----------------------------|-----------------------------|
| Cu | 324.7 | 3 | 0.2 | 6 | 1.5 | 8.0 |
| Cd | 228.8 | 3 | 0.2 | 5 | 1.5 | 8.0 |
| Pb | 283.3 | 2 | 0.2 | 6 | 1.5 | 7.0 |
| Zn | 213.8 | 2 | 0.2 | 6 | 1.2 | 7.0 |

2.2 灼烧温度实验

称取同一硫渣样品5份于30 mL坩埚中,放入升温至200,400,600,800,1 000 °C的马弗炉中灼烧5 min。取出,冷却。用王水反复溶解完全,转入200 mL烧杯中,加热蒸至1 mL左右。加入50 mL硝酸(1+1)微溶,用水定容于500 mL容量瓶内,混匀。测其吸光度,见表2。

表2 灼烧温度实验

| 灼烧温度/°C | 吸光度 | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| | Cu | Cd | Pb | Zn |
| 200 | 0.171 | 0.228 | 0.210 | 0.320 |
| 400 | 0.177 | 0.231 | 0.215 | 0.324 |
| 600 | 0.179 | 0.235 | 0.210 | 0.326 |
| 800 | 0.185 | 0.245 | 0.214 | 0.344 |
| 1 000 | 0.188 | 0.246 | 0.200 | 0.346 |

实验表明,Cu,Cd,Zn灼烧温度在200~600 °C内,除硫不全。其测定的吸光度随着温度的降低成下降趋势。在800~1 000 °C时吸光度高且比较稳定。而Pb在200~800 °C结果变化不明显且稳定,1 000 °C时测定结果略下降。综合考虑,Pb在1 000 °C有熔解挥发的现象,且1 000 °C会影响马弗炉寿命,故实验选择灼烧温度为800 °C。

2.3 灼烧时间实验

称取同一硫渣样品5份于30 mL坩埚中。放入800 °C马弗炉中分别灼烧2,5,10,15,20 min。取出,冷却。用王水反复溶解完全,转入200 mL烧杯中,加热蒸至1 mL左右。加入50 mL硝酸(1+1)微溶,用水定容于500 mL容量瓶内,混匀。测其吸光度,见表3。

表3 灼烧时间实验

| 灼烧时间/ min | 吸光度 | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| | Cu | Cd | Pb | Zn |
| 2 | 0.191 | 0.223 | 0.341 | 0.325 |
| 5 | 0.202 | 0.242 | 0.351 | 0.389 |
| 10 | 0.200 | 0.244 | 0.350 | 0.391 |
| 15 | 0.204 | 0.254 | 0.357 | 0.400 |
| 20 | 0.200 | 0.245 | 0.351 | 0.390 |

实验表明,灼烧2 min吸光度偏低。灼烧时间在5~20 min,不影响测定结果。本文选择灼烧时间为5 min。

2.4 测定介质的影响

移取2 mL铜、镉混合标准溶液和铅标准储备溶液、锌标准储备溶液各3 mL。于一系列200 mL容量瓶中,改变测定介质及用量,用去离子水稀释至刻度,混匀。测定其吸光度,见表4。

表4 在不同介质中测定的吸光度

| 介质名称 | 加入量/ mL | 吸光度 | | | |
|------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | | Cu | Cd | Pb | Zn |
| 硫酸 | 20 | 0.222 | 0.118 | 0.243 | 0.391 |
| | 10 | 0.377 | 0.282 | 0.399 | 0.439 |
| | 5 | 0.384 | 0.287 | 0.395 | 0.455 |
| 盐酸 | 20 | 0.484 | 0.386 | 0.581 | 0.491 |
| | 10 | 0.482 | 0.387 | 0.584 | 0.494 |
| | 5 | 0.486 | 0.385 | 0.587 | 0.496 |
| 硝酸 | 20 | 0.482 | 0.387 | 0.583 | 0.494 |
| | 10 | 0.486 | 0.384 | 0.585 | 0.495 |
| | 5 | 0.484 | 0.386 | 0.589 | 0.496 |

从表4结果看,硫酸介质测定铜、镉时灵敏度较低。而盐酸、硝酸两种介质灵敏度高,综合考虑酸对

仪器使用的影响,本文选用硝酸(5+95)介质。

2.5 杂质元素的干扰实验

取 2 mL 铜、镉混合标准溶液和铅标准储备溶液、锌标准储备溶液各 3 mL。于一系列 200 mL 容量瓶中。结合硫渣及硫精矿中各杂质元素的最高含量,分别加入单个杂质离子及混合杂质离子进行干扰实验。混合杂质离子(以 mg 计),即加入 Fe^{2+} (40), Si^{4+} (10), Mn^{2+} (10), Mg^{2+} (10), Al^{3+} (10), Ca^{2+} (10), In^{3+} (1), Ag^+ (1), Co^{2+} (1), Ni^{2+} (1), F^- (40), Cl^- (10), 加 20 mL 硝酸(1+1), 以水定容, 混匀。测定其吸光度, 见表 5。

表 5 杂质干扰实验

| 干扰离子 | 加入量/ mL | 吸光度 | | | |
|------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | | Cu | Cd | Pb | Zn |
| 不加 | 0 | 0.281 | 0.321 | 0.298 | 0.494 |
| Fe^{2+} | 40 | 0.282 | 0.326 | 0.297 | 0.492 |
| Si^{4+} | 10 | 0.281 | 0.323 | 0.301 | 0.493 |
| Mn^{2+} | 10 | 0.280 | 0.321 | 0.303 | 0.489 |
| Mg^{2+} | 10 | 0.283 | 0.320 | 0.300 | 0.488 |
| Al^{3+} | 10 | 0.279 | 0.325 | 0.296 | 0.487 |
| Ca^{2+} | 10 | 0.284 | 0.319 | 0.295 | 0.491 |
| In^{3+} | 1 | 0.280 | 0.318 | 0.296 | 0.495 |
| Ag^+ | 1 | 0.280 | 0.319 | 0.298 | 0.495 |
| Co^{2+} | 1 | 0.284 | 0.319 | 0.300 | 0.496 |
| Ni^{2+} | 1 | 0.285 | 0.317 | 0.297 | 0.492 |
| F^- | 40 | 0.278 | 0.322 | 0.296 | 0.496 |
| Cl^- | 10 | 0.283 | 0.324 | 0.300 | 0.497 |

结果表明,单个杂质元素 Fe^{2+} , Si^{4+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , In^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , F^- , Cl^- 在上表加入的范围内对铜、镉、铅、锌的测定不干扰。同时对混合杂质在规定范围内也做了干扰实验,实验表明,混合离子对测定也无干扰。

2.6 工作曲线的绘制

分别移取不同量各元素的标准储备溶液,配成各元素所需浓度的标准工作溶液,按表 1 仪器工作条件,分别测定各元素的吸光度。实验表明,铜、镉在 $0 \sim 5 \mu\text{g/mL}$, 铅在 $0 \sim 20 \mu\text{g/mL}$, 锌在 $0 \sim 40 \mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内,各曲线的线性相关系数均大于 0.999。

3 样品分析

称取试样 0.2 g(精确至 0.000 1 g)。将试样置于 10 mL 瓷坩埚中(随同试样做空白实验),放入 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中灼烧 5 min, 取下, 冷却。用王水溶解蒸至 1 mL 左右。按表 6 数据, 用硝酸(5+95)定容于容量瓶内, 混匀。使用空气-乙炔火焰, 用原

子吸收光谱仪分别于波长 324.7, 228.8, 283.3, 213.8 nm 处, 以水校零, 分别测定铜、镉、铅、锌的吸光度, 减去随同试样空白溶液的吸光度, 从工作曲线上查出相应的含量。并计算结果。

表 6 样品含量范围及定容体积

| 测定元素 | 含量范围/% | 定容体积/mL |
|------|------------|---------|
| Cu | 0.025~0.25 | 100 |
| | 0.25~0.50 | 200 |
| Cd | 0.025~0.25 | 100 |
| | 0.25~0.50 | 200 |
| Pb | 0.26~2.00 | 200 |
| | 2.00~5.00 | 500 |
| Zn | 1.00~4.00 | 200 |
| | 4.00~10.00 | 500 |

4 分析结果的计算

按下式计算铜、镉、铅、锌的质量分数 ω 。

$$\omega/\% = \frac{c \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

式中:

ω ——铜、镉、铅、锌的质量百分数, %;

c ——自工作曲线上查得的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试液体积, mL;

m ——试料的质量, g。

5 精密度实验

根据试样的含量范围, 称取 0.200 0 g 直浸硫渣、硫精矿样多份, 按分析步骤对试样进行多次测量, 考察方法的精密度, 结果见表 7。

实验表明, 测定结果的相对标准偏差(RSD)在 0.26%~4.6%, 完全能满足分析精密度的要求。

6 准确度实验

为了考察方法的准确度, 对几个代表样品进行了加标回收实验。称取试样 0.200 0 g 四份分别置于四个瓷坩埚中, 分别加入表 8 含量的标准溶液, 加入标准溶液后, 为防止其灼烧时溅跳, 可先在电热板的低温区慢慢蒸干再灼烧。按照分析步骤操作, 计算加标回收率, 结果见表 8。

实验表明, 加标回收率在 95.00%~105.00%, 完全能满足硫渣和硫精矿中铜、镉、铅、锌量的测定。

7 结语

通过条件实验、精密度实验与加标回收实验表明此操作方法简便、快捷。方法的准确度和精密度

高。对测定 0.025%~0.50% 的铜,镉;0.26%~5% 的铅;1.0%~10.00% 的锌都是可行的。此方法

用于硫渣、硫精矿中铜、镉、铅、锌量的测定效果良好。

表 7 精密度实验数据($n=5$)

/%

| 样品 | 测定元素 | 测定值 | | | | | 平均值 | 标准偏差 | RSD | |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|----------|------|
| 硫渣 1 | Cu | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.005 | 3.9 | |
| | Cd | 0.024 | 0.026 | 0.027 | 0.026 | 0.025 | | 0.026 | 0.001 2 | 4.6 |
| | Pb | 1.79 | 1.79 | 1.77 | 1.77 | 1.77 | | 1.78 | 0.011 | 0.62 |
| | Zn | 7.73 | 7.69 | 7.71 | 7.68 | 7.71 | | 7.70 | 0.020 | 0.26 |
| 硫渣 2 | Cu | 0.28 | 0.28 | 0.27 | 0.28 | 0.27 | | 0.28 | 0.007 1 | 2.5 |
| | Cd | 0.044 | 0.042 | 0.044 | 0.043 | 0.045 | | 0.044 | 0.001 2 | 2.7 |
| | Pb | 1.07 | 1.05 | 1.08 | 1.08 | 1.07 | | 1.07 | 0.012 | 1.1 |
| | Zn | 7.12 | 7.15 | 7.18 | 7.16 | 7.16 | | 7.15 | 0.022 | 0.31 |
| 硫精矿 1 | Cu | 0.083 | 0.084 | 0.084 | 0.083 | 0.083 | | 0.083 | 0.000 71 | 0.86 |
| | Cd | 0.052 | 0.053 | 0.056 | 0.052 | 0.052 | | 0.053 | 0.001 7 | 3.2 |
| | Pb | 1.67 | 1.68 | 1.71 | 1.66 | 1.66 | | 1.68 | 0.021 | 1.3 |
| | Zn | 4.86 | 4.88 | 4.88 | 4.83 | 4.85 | | 4.86 | 0.021 | 0.43 |
| 硫精矿 2 | Cu | 0.22 | 0.24 | 0.22 | 0.23 | 0.23 | | 0.23 | 0.008 7 | 3.8 |
| | Cd | 0.027 | 0.028 | 0.027 | 0.027 | 0.029 | | 0.028 | 0.001 | 3.6 |
| | Pb | 0.84 | 0.85 | 0.87 | 0.87 | 0.85 | | 0.86 | 0.014 | 1.6 |
| | Zn | 4.61 | 4.65 | 4.59 | 4.61 | 4.61 | | 4.61 | 0.021 | 0.45 |

表 8 方法的准确度考核表

| 样品 | 测定元素 | 加标量/ mg | 测得值/ mg | 回收量/ mg | 回收率/ % |
|-------|------|------------|------------|------------|-----------|
| 硫渣 1 | | 0 | 0.260 | — | — |
| | Cu | 0.300 | 0.550 | 0.290 | 96.67 |
| | | 0.600 | 0.871 | 0.611 | 101.83 |
| | | 0 | 0.052 | — | — |
| | Cd | 0.050 | 0.100 | 0.048 | 96.00 |
| | | 0.100 | 0.156 | 0.104 | 104.00 |
| | | 0 | 3.56 | — | — |
| | Pb | 3.00 | 6.41 | 2.85 | 95.00 |
| 6.00 | | 9.80 | 6.24 | 104.00 | |
| | 0 | 15.40 | — | — | |
| Zn | 4.00 | 19.21 | 3.81 | 95.25 | |
| 硫精矿 2 | | 0 | 0.166 | — | — |
| | Cu | 0.20 | 0.374 | 0.208 | 104.00 |
| | | 0.40 | 0.576 | 0.410 | 102.50 |
| | | 0 | 0.106 | — | — |
| | Cd | 0.050 | 0.157 | 0.051 | 102.00 |
| | | 0.100 | 0.208 | 0.102 | 102.00 |
| | | 0 | 3.36 | — | — |
| | Pb | 2.00 | 5.28 | 1.92 | 96.00 |
| | | 4.00 | 7.56 | 4.20 | 105.00 |
| | | 0 | 9.72 | — | — |
| | Zn | 5.00 | 14.54 | 4.82 | 96.40 |
| | | 8.00 | 17.33 | 7.61 | 95.13 |

参考文献

- [1] 倪张林,汤富彬,屈明华,等. 湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法测定山茶油中的镉[J]. 中国无机分析化学, 2011,1(3):66-68.
- [2] 鲍惠君,付冉冉,张爱珍. FAAS连续测定进口铁矿中的钾、钠、铜、锌、铅[J]. 金属矿山,2008(5):76-77.
- [3] 成勇. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定油品中铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒[J]. 中国无机分析化学, 2011,1(4):64-67.
- [4] 王晓. FAAS法连续测定锌精矿中铜、铅、镉[J]. 昆明理工大学学报:理工版,2003,28(5):177-180.
- [5] 董仁杰. 火焰原子吸收光谱法测定污泥中铜、锌、铅、镉、镍[J]. 理化检验:化学分册,2002,38(10):500-501.