

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.04.006

# 微波消解—电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)法同时测定冰铜中砷和汞

吕茜茜

(铜陵有色金属集团控股有限公司 检测研究中心,安徽 铜陵 244000)

**摘要** 采用微波消解技术处理冰铜样品,选择 As 188.979 nm、Hg 194.227 nm 为分析谱线,建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定冰铜中砷和汞的方法。实验表明,所拟定的方法可将试样溶解完全。砷检出限 3.1  $\mu\text{g/g}$ 、汞检出限 0.7  $\mu\text{g/g}$ ,方法操作简便、快速,其测定值与传统方法的测定值相符。加标回收率在 95%~110%、相对标准偏差小于 4%,可满足冰铜中砷和汞的准确测定。

**关键词** 微波消解;电感耦合等离子体原子发射光谱法;冰铜;砷;汞

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)04-0000-00

## Determination of Arsenic and Mercury Content in Copper Matte by Microwave Digestion-ICP-AES

LV Qianqian

(Test and Research Center of Tongling Nonferrous Metals Group Holdings Co., Ltd., Tongling, Anhui 244000, China)

**Abstract** A determination method of arsenic and mercury content in copper matte was established by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), with As 188.979 nm and Hg 194.227 nm as the analytical lines. Experiments show that the proposed method could completely dissolve the sample, the detection limit for arsenic was 3.1  $\mu\text{g/g}$  and for mercury was 0.7  $\mu\text{g/g}$ . The method was simple and fast. The elements recoveries ranged from 95% to 110%, and the relative standard deviation was less than 4%, this method could reach the determination requirements of arsenic and mercury content in copper matte.

**Abstract** microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); copper matte; arsenic; mercury

收稿日期:2019-04-02 修回日期:2019-05-10

作者简介:吕茜茜,女,工程师,主要从事仪器分析和有色重金属、稀贵金属、稀土等矿产品、中间产品的检测与研究。E-mail: 282677288@qq.com

本文引用格式:吕茜茜,等.微波消解—电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定冰铜中砷和汞[J].中国无机分析化学,2019,9(4):-.

LV Qianqian, et al. Determination of Arsenic and Mercury Content in Copper Matte by Microwave Digestion-ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):-.

## 引言

冰铜作为铜冶炼过程中生产粗铜的原料,是由硫化亚铜及硫化亚铁互相溶解而成,同时含有一定量的砷、汞等有害元素。砷对铜的机械性能影响不大,但对铜的导电率影响极大,0.0013%的砷即可使铜的导电率降低1%;砷和汞会对冶炼厂操作人员及周边的居民身体造成极大危害,必须在冶炼过程中最大限度地将其除去,使冰铜中含砷和汞的含量愈低愈好。

目前,冰铜的样品前处理方法主要有碱熔法<sup>[1]</sup>及电热板酸溶法<sup>[2]</sup>。上述溶样过程,操作繁琐、分析速度慢、试剂消耗较多、待测元素已挥发损失、仪器的损耗较大,同时易造成对操作人员的伤害及环境的污染。近年来,微波消解具有溶解速度快、消解效果好、试剂用量少,样品的平行性、重复性好等优点,降低了样品的空白值,减少了易挥发元素的损失,已广泛地应用于矿产品前处理<sup>[3-5]</sup>。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)因操作简单、检出限低、灵敏度高、线性范围广及能同时测定多种元素等良好的分析性能,已成为一种重要的分析测试手段<sup>[6]</sup>。

冰铜中砷和汞量的测定方法有原子荧光光谱法<sup>[7]</sup>、分光光度法、滴定法<sup>[8]</sup>、冷原子吸收光谱法<sup>[9]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[10]</sup>等,而鲜见采用微波消解—电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定冰铜中砷和汞量的报道。本文采用微波消解技术处理试样,建立了ICP-AES法同时测定砷和汞含量的检测方法。该方法操作简便,分析速度快,精密度和准确度都比较理想。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

MDS-8G型多通量密闭微波化学工作站(上海新仪微波化学科技有限公司);Prodigy全谱直读—电感耦合等离子体发射光谱仪(美国利曼—徠伯斯公司)。

砷元素标准储备溶液(100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);汞元素标准储备溶液(100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸、盐酸、氢氟酸、硼酸为分析纯或优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 样品前处理方法

准确称取0.2 g(精确至0.000 1 g)在105 °C烘干1 h并冷却至室温的冰铜试样,置于聚四氟乙烯罐中,

加入4.0 mL盐酸、2 mL氢氟酸,置于通风橱中预消解至不再冒黄烟(约6 min),再加入6.0 mL硝酸,装入外罐、旋紧密封,置于微波消解仪中,启动消解仪,按设定的微波消解程序(见表1)进行消解。冷却后,将试液移入装有5 mL饱和硼酸溶液的100 mL烧杯中,加热、煮沸。冷却后,用水冲洗并转移至50 mL容量瓶中,稀释至刻度、摇匀。同时做空白实验。

表1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	功率/W	时间/min
功率升高速度	700	10
保持功率	700	2
功率升高速度	1 400	10
保持功率	1 400	2

### 1.3 仪器工作条件

Prodigy全谱直读—电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作条件:功率1.1 kW,载气流量0.75 L/min,冷却气流量15 L/min,辅助气流量0.5 L/min,泵速1.2 mL/min,进样时间40 s,读数时间30 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解酸的选择

微波消解采用独特的微波消解原理和低温高压处理,待测元素挥发损失少,样品溶解效果好。微波消解重金属常用的无机酸为盐酸、硝酸;因硫酸、磷酸易产生高温及高氯酸易爆,一般在微波消解样品时不使用。实验中,分别选择盐酸—过氧化氢、硝酸—过氧化氢、盐酸—氢氟酸、硝酸—氢氟酸和盐酸—硝酸—氢氟酸做比对实验;硼酸的加入可络合F<sup>-</sup>,避免玻璃雾化器的损坏,如不加硼酸,需加高氯酸冒烟除去多余的F<sup>-</sup>,从而增加了分析时间,操作繁琐。结果表明,盐酸—硝酸—氢氟酸溶样效果较好。

### 2.2 谱线的选择

由于激发和电离能力的不同,对于同一种元素,ICP-AES有多条谱线可供选择,在样品浓度高、杂质元素和分析谱线繁多的情况下,基体及其它元素对待测元素就可能产生干扰,因此,待测元素分析谱线的选择将直接影响测试结果的准确性。基体的影响主要是溶液高盐分,影响雾化效率,可通过控制称样量和加入试剂量的方法降低溶液的盐度。

采用仪器扫谱图功能,在波长As 193.696 nm、As 197.197 nm、As 188.979 nm, Hg 253.652 nm、Hg 435.835 nm、Hg 194.168 nm、Hg 194.227 nm处扫描,选择灵敏度适宜、背景低且无其它元素明显

干扰的谱线作为待测元素的分析线,最终确定砷和汞分析线波长依次为 188.979 nm 和 194.227 nm。

### 2.3 标准曲线及检出限

分别吸取 1 mL 砷、汞元素标准储备溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(5%)稀释至刻度、摇匀,分别配制成 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的砷和汞标准使用液,反复稀释,最终配制浓度分别为 0、5、10、20、30  $\mu\text{g}/\text{mL}$  砷标准溶液和 0、0.5、1.0、2.0、3.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  汞标准溶液。依据实验选择的工作条件,对标准溶液系列进行测定并绘制标准曲线。对基体空白溶液中砷、汞连续测定 11 次,以 11 次测定结果标准偏差的 3 倍作为待测元素的检出限,其线性回归方程、相关系数及检出限见表 2。

表 2 线性回归方程和检出限

Table 2 Linear regression equation and limits of detection

元素	线性回归方程	相关系数	检出限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )
As	$y = 2.98 \times 10^3 x - 67.32$	0.999 9	3.1
Hg	$y = 7.02 \times 10^3 x + 3.11 \times 10^2$	0.999 9	0.7

### 2.4 精密度和准确度实验

为考察方法的可行性,准确称取相同质量的同一份冰铜试样数份,分别加入适量砷和汞元素标准溶液,按照实验步骤进行处理,每个样品重复测定 7 次。精密度和加标回收率测定值列于表 3。由表 3 可见,测定结果的相对标准偏差均小于 4%,加标回收率在 95%~110%,满足测量方法的要求。

表 3 精密度和回收率实验

Table 3 The testing of precision and recovery ( $n=7$ )

元素	本底值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加入量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	测得量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率 /%	RSD /%
As		1.00	6.40	109	1.8
	5.31	5.00	10.37	101	2.1
		10.00	15.28	99.7	2.4
		0.50	0.71	98.0	2.6
Hg	0.22	1.00	1.25	103	3.4
		1.50	1.74	101	3.9

### 2.5 方法比对

按照实验方法选择两个冰铜样品进行测定,并将测定结果与采用国家标准方法“YS/T 990-2014”<sup>[7-8]</sup>的测定结果对照,结果见表 4。相对标准偏差均在国家标准允许差范围内。

## 3 结论

采用微波消解对样品进行预处理,可大大缩短样品前处理时间,避免有毒物质对人体造成的伤害,

减少试剂用量,提高工作效率。ICP-AES 法具有灵敏度高、快速、准确等优点,方法的加标回收率在 95%~110%,对冰铜中砷和汞的测定具有很好的可行性和适用性,完全可满足日常分析需求,同时对其它矿石中相关元素分析也有一定的指导意义。

表 4 方法比对

Table 4 The comparison of methods

样品	Hg			As		
	ICP-AES 法	RSD	冷原子吸 收光谱法	ICP-AES 法	RSD	原子荧光 光谱法
1#	0.009 4	3.0	0.009 2	0.13	1.4	0.12
2#	0.005 5	2.4	0.005 6	0.059	2.7	0.057

### 参考文献

- [1]陈丽梅. 铅冰铜中锡的测定方法[J]. 湖南有色金属(*Hunan Nonferrous Metals*), 2014, 30(2): 69-71.
- [2]马光强, 谢辉. 硫酸钡重量法测定冰铜中总硫[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*), 2014, 34(3): 73-76.
- [3]孙国娟, 孙海霞. 微波消解 ICP-AES 法测定 ABS 中 Pb、Cd、Hg[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2019, 9(1): 5-7.
- [4]王洪桂, 陶丽萍, 胡兰基, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定锌精矿中的铜和镉[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2015, 5(1): 38-40.
- [5]张杰芳, 闫玉乐, 夏承莉, 等. 微波碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*), 2017, 36(1): 46-51.
- [6]邓传东, 孙琳, 安身平, 等. ICP-AES 测定南红玛瑙中剧毒元素 As、Cd、Cr、Pb、Sb 含量的研究[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018, 8(6): 9-13.
- [7]武素茹, 王虹, 李权斌, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定冰铜中砷[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*), 2014, 34(1): 67-70.
- [8]全国有色金属标准化技术委员会. 冰铜化学分析方法 第 8 部分: 砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法和溴酸钾滴定法: YS/T 990.8—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [9]全国有色金属标准化技术委员会. 冰铜化学分析方法 第 16 部分: 汞量的测定 冷原子吸收光谱法: YS/T 990.16—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [10]全国有色金属标准化技术委员会. 冰铜化学分析方法 第 18 部分: 铅、锌、镍、砷、铋、锑、钙、镁、镉、钴量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: YS/T 990.18—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.