

电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法 测定铜砷滤饼中的 Pb、Fe、Bi 三种元素

孙计先

(北矿检测技术有限公司, 北京 102628)

摘要 采用硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸分解样品, 氢溴酸-盐酸挥发消除砷基体, 优化仪器测定参数, 选取最佳工作条件, 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铜砷滤饼中 Pb、Fe、Bi 元素的分析方法, 其测定范围分别为: 0.12%~2.09%; 0.081%~2.10%; 1.20%~6.14%。各元素检出限为 0.010、0.006、0.003 $\mu\text{g/mL}$ 。加标回收率分别为 95.5%~102%。方法简便、准确、可靠, 适用于铜砷滤饼中 Pb、Fe、Bi 元素的同时测定。

关键词 铜砷滤饼; 电感耦合等离子体原子发射光谱; 铅; 铁; 铋

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)02-0016-04

Determination of Pb, Fe and Bi in Filtration Cake of Copper and Arsenic by ICP-AES

SUN Jixian

(BGRIMM MTC Technology Technical Co. Ltd., Beijing 102628, China)

Abstract A method for the determination of lead, iron and bismuth in filtration cake of copper arsenic samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. The samples were digested with mixtures of nitric acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid, in which the arsenic matrix was eliminated by the volatilization of hydrochloric acid and hydrobromic acid. The results showed that the measurement ranges for Pb, Fe and Bi were 0.12%—2.09%, 0.081%—2.10% and 1.20%—6.14% respectively. The detection limit of the above-mentioned three elements were 0.010, 0.006 and 0.003 $\mu\text{g/mL}$ and the recoveries were 95.5%—102%. This method is sample, precise and reliable, so that it can be used in the determination of Pb, Fe and Bi simultaneously in filtration cake of copper arsenic samples.

Keyword filtration cake of copper and arsenic; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; Pb; Fe; Bi

收稿日期: 2018-11-26 修回日期: 2018-12-31

作者简介: 孙计先, 女, 助理工程师, 主要从事矿石及冶金产品、金属样品等的分析检测研究。E-mail: sunjixian1990@126.com

本文引用格式: 孙计先. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定铜砷滤饼中的 Pb、Fe、Bi 三种元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 16-19.

SUN Jixian. Determination of Pb, Fe and Bi in Filtration Cake of Copper and Arsenic by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 16-19.

前言

铜砷滤饼是铜冶炼厂硫酸车间制酸过程中,对烟气净化产生的污酸进行硫化处理得到的废渣^[1]。铜砷滤饼中主要存在的元素有 As、Cu、Pb、Bi、Fe、Zn、Al、Ca、Mg 等。随着冶炼规模的不断扩大,铜砷滤饼中杂质总含量会不断增加。近年来含 As 物料的无害化处理及综合利用已越来越受到关注。准确地测定铜砷滤饼中各种成分的含量对生产过程中挖掘二次资源潜力,防止环境污染,提高资源的综合利用回收利用至关重要^[2]。

由于铜砷滤饼成分复杂,对铜砷滤饼有效的化学分析方法较少。在国家标准方法中对铅、铁、铋元素的测定方法有原子吸收光谱法,分光光度法、容量法和极谱法等^[3]操作繁琐,比较费时。而电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有检出限底、灵敏度高、基体效应小、线性范围宽并且能多元素同时分析等优点^[4-5],因此,建立电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜砷滤饼中铅、铁、铋元素的含量势在必行。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、氢溴酸均为优级

表 1 试料量及体积

Table 1 Dosage and volume of the samples

试料量/g	元素含量/%	试液总体积/mL	分取体积/mL	测定体积/mL	补加盐酸体积/mL
0.1	0.01~1.5	100	全量	100	0
	1.5~6.0	100	20	100	8
	>6.0	100	10	100	9

1.4 工作曲线的绘制

Pb、Fe、Bi 混合标准溶液(100 mg/L):分别移取 10 mL Pb、Fe、Bi 标准储备溶液(1 000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。

分别移取 0.00、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL Pb、Fe、Bi 混合标准溶液(100 mg/L)于一组 100 mL 的容量瓶中,加入 5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此系列标准溶液中 Pb、Fe、Bi 含量见表 2,相关系数大于 0.999 9。

2 结果与讨论

2.1 被测元素谱线的选择

待测元素波长的选择受干扰元素及测定波长强

度影响,经实际实验,综合考虑谱线灵敏度、背景强度、测定波长强度、选择轮廓清晰,无明显干扰的谱线作为分析线,选择元素波长分别为 Pb 220.353 nm、Fe 259.940 nm、Bi 223.061 nm。

1.2 主要仪器

Agilent ICP-OES 725 电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦科技公司,美国)。

1.3 实验方法

称取准确 0.10 g(精确至 0.000 1 g)试样,置于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 15 mL 硝酸,置于电热板上,低温加热溶解 10~15 min,取下稍冷后,加入 5 mL 盐酸,5 mL 氢氟酸,3 mL 高氯酸,继续低温加热冒白烟至湿盐状,取下冷却,然后加入 5 mL 氢溴酸,2 mL 盐酸,于 100~120 ℃低温缓慢加热,使砷基体充分挥发,进而消除砷基体对待测元素的干扰。待溶液近干,取下冷却,加入 10 mL 盐酸,并用 10~20 mL 去离子水冲洗聚四氟乙烯杯壁,加热使盐类溶解,取下冷却,然后移入 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀,相同方法制备样品空白。超曲线的待测元素按表 1 分取相应体积试液于 100 mL 容量瓶中,补加相应体积盐酸,用水稀释至刻度,混匀。于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上,测量试液及随同试料空白溶液的发射光强度,仪器依据工作曲线计算出被测元素的质量浓度。

表 2 工作曲线

Table 2 Standard curves

元素	标准点浓度/(mg·L ⁻¹)						相关系数
Pb	0.00	1.00	5.00	10.000	15.00	20.00	0.999 944
Fe	0.00	1.00	5.00	10.000	15.00	20.00	0.999 989
Bi	0.00	1.00	5.00	10.000	15.00	20.00	0.999 922

2.2 仪器参数的选择

考察了射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、等离子气流量、进液泵速、观测高度等对被测元

素谱线发射强度的影响,选择了实验的最佳仪器测量参数如表 3。

表 3 仪器测量参数

Table 3 Instrumental measurement parameters						
RF 功率/ kW	等离子气流/ (L · min ⁻¹)	辅助气流量/ (L · min ⁻¹)	雾化器流/ (L · min ⁻¹)	观察高度/ mm	稳定时间/ s	读数时间/ s
1.15	15.0	1.50	0.60	6	30	5.0

2.3 方法检出限

按测定方法重复测定 11 次试剂空白溶液,计算标准偏差,以 3 倍的标准偏差为该方法的检出限,5 倍的检出限为测定下限,结果见表 4。由表 4 中数据可知,测定元素的检出限分别为 0.010 μg/mL (Pb)、0.003 μg/mL (Fe)、0.006 μg/mL (Bi),均能满足方法中的最低浓度要求。

表 4 仪器检出限和方法的测定下限

Table 4 Detection limits of the instrument and quantification limit of the method			
/(μg · mL ⁻¹)			
元素	Pb	Bi	Fe
检出限	0.010	0.006	0.003
检测下限	0.065	0.030	0.009

2.4 干扰实验

铜砷滤饼中主要存在的元素有:CaO 最大含量为 0.10%,MgO 最大含量为 0.10%,Al 最大含量为 0.10%,Pb 最大含量为 3%,Zn 最大含量为 0.3%,Cu 最大含量为 35%,As 最大含量为 40%,Sb 最大含量为 0.03%,Bi 最大可能含量为 10%。

2.4.1 铜基体的干扰

对含有 1.00 μg/mL Pb、Fe、Bi 的系列标准溶液中,加入不同含量的铜基体,待测元素测定结果见表 5。

表 5 铜基体对 1.00 mg/L 测定元素的干扰

Table 5 Effects of copper matrix to the determination of elements			
/(μg · mL ⁻¹)			
Cu 加入量/(mg · mL ⁻¹)	Pb	Fe	Bi
0.00	1.00	1.00	1.00
0.05	1.01	1.00	1.01
0.10	0.99	1.00	1.01
0.20	0.99	0.99	1.02
0.40	0.98	0.99	1.02
0.60	0.97	0.98	1.02
0.80	0.96	0.96	1.01

从表 5 可以看出,铜基体对所选谱线的待测元素的测定基本没影响。

2.4.2 砷基体的干扰的及消除

取 2[#] 样品进行 7 次独立实验,采用两种溶样方法进行对比:1) 盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解样品;2) 样品经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解,再加入氢溴酸、盐酸使砷基体充分挥发。各元素测定结果分别见表 6、表 7。

表 6 不赶氢溴酸样品测定结果

Table 6 Determination results of samples with the arsenic matrix									
元素		样品测定含量/%						平均值/%	RSD/%
Pb	0.70	0.73	0.72	0.75	0.73	0.74	0.72	0.74	1.7
Fe	1.28	1.23	1.27	1.26	1.32	1.28	1.30	1.28	2.0
Bi	6.18	6.14	6.22	6.20	6.13	6.21	6.16	6.18	0.52

表 7 赶氢溴酸样品测定结果

Table 7 Determination results of samples without the arsenic matrix									
元素		样品测定含量/%						平均值/%	RSD/%
Pb	0.76	0.73	0.72	0.76	0.74	0.78	0.81	0.76	3.7
Fe	1.24	1.23	1.27	1.26	1.24	1.28	1.30	1.26	1.8
Bi	6.16	6.14	6.10	6.13	6.12	6.17	6.10	6.14	0.36
As	0.001 2	0.001 3	0.001 2	0.001 1	0.001 2	0.001 1	0.001 4	<0.005	8.2

由表 7 数据可知,经氢溴酸-盐酸赶砷基体后,样品中测定的砷含量基本为零,说明砷基体已被基本消除。对比表 6、表 7 中 Pb、Fe、Bi 三种元素的测定结果可知,氢溴酸-盐酸赶砷基体对其测定结果无

明显影响,进而消除了砷基体对元素测定的影响。

2.5 方法精密度实验

对不同含量的铜砷滤饼样品进行 11 次独立测定,测定结果见表 8,由表 8 可知,各元素相对标准

偏差(RSD)为 0.71%~5.9%,数据重现性好,方法精密度高。

表 8 方法精密度实验				
Table 8 Precision tests of the method(<i>n</i> =11) /%				
元素	样品	平均值	SD	RSD
Pb	1#	0.12	0.007 3	2.0
	5#	0.36	0.017	2.3
	2#	0.76	0.015	1.8
	4#	1.14	0.009 2	1.1
	6#	1.52	0.014	0.95
	3#	2.09	0.015	0.71
	3#	0.081	0.004 2	4.8
Fe	5#	0.14	0.008 4	5.9
	6#	0.27	0.012	4.6
	2#	1.26	0.013	1.0
	4#	1.45	0.015	1.0
	1#	2.10	0.020	0.93
	5#	1.20	0.025	1.8
Bi	6#	1.92	0.020	1.3
	3#	2.88	0.038	1.3
	4#	4.17	0.045	1.0
	1#	5.39	0.034	0.81
	2#	6.14	0.043	0.69

2.6 方法准确度实验

选取 1# 样品中的 Bi,2# 样品中的 Fe,5# 样品中的 Pb,进行加标回收实验,实验结果见表 9,由表 9 数据可知,各元素加标回收率为 95.0%~102%,方法具有很好的准确度。

3 结论

以上实验结果表明,样品经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解,加入氢溴酸-盐酸消除砷基体对元素测定的影响,采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铜砷滤饼中 Pb、Fe、Bi 元素,

表 9 加标回收实验				
Table 9 The recovery tests of the method /%				
元素	含量	加入量	测得量	回收率
Pb	0.36	0.20	0.56	100
	0.36	0.40	0.73	96.1
	0.36	0.80	1.18	101.7
Fe	1.26	1.00	2.22	98.2
	1.26	2.00	3.17	97.2
	1.26	3.00	4.07	95.5
	6.14	3.00	9.03	98.8
Bi	6.14	6.00	12.08	99.5
	6.14	12.00	17.96	99.0

方法流程简单,有良好的精密度和准确度,加标回收率高,能够很好地满足铜砷滤饼中 Pb、Fe、Bi 元素的检测要求。

参考文献

[1]杜娟,李媛媛,张广积,等. 铜砷滤饼废渣的生物浸出[J]. 过程工程学报 (Chinese Journal of Process Engineering),2014(6):415-420.

[2]何秀梅. 铜冶炼过程中杂质元素走向探析[J]. 有色金属 (冶炼部分) [Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)],2013(2):55-57.

[3]韩晓. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定铅精矿中的 9 种元素[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2016, 6(4):33-37.

[4]阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)技术应用进展[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2011,1(4):15-18.

[5]郑国经. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2014,34(11):1-10.