

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)04-0024-03

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. 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): 24-26.

LV Qianqian. Determination of Arsenic and Mercury Content in Copper Matte by Microwave Digestion-ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 24-26.

前言

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 将砷、汞矿物除去,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^[1]及电热板酸溶法^[2]。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^[3-5]。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^[6]。

冰铜中砷和汞量的测定方法有原子荧光光谱法^[7]、分光光度法、滴定法^[8]、冷原子吸收光谱法^[9]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[10]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-徕伯斯公司)。

砷元素标准储备溶液(100 mg/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 mg/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 ℃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 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 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⁻,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⁻,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 mg/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 mg/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 μg/mL 砷标准溶液和 0、0.5、1.0、2.0、3.0 μg/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/ (μg · 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 精密度和加标回收实验

Table 3 The testing of precision and recovery(n=7)					
元素	本底值/ (μg · mL ⁻¹)	加入量/ (μg · mL ⁻¹)	测得量/ (μg · mL ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
As	5.31	1.00	6.40	109	1.8
		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

按照实验方法对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”^[8-9]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,

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

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。

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锆[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.