

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法 测定高铋铅中的杂质元素

韩 晓

(北矿检测技术有限公司,北京 102628)

摘 要 采用硝酸+酒石酸溶解试样,电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高铋铅中的铜、铁、镍、镉、砷、锑和铋的含量。测定范围为 ω_{Cu} (0.10%~5.00%)、 ω_{Fe} (0.001%~0.10%)、 ω_{Ni} (0.001%~0.10%)、 ω_{Cd} (0.001%~0.050%)、 ω_{As} (0.50%~7.00%)、 ω_{Sb} (0.50%~5.00%)、 ω_{Bi} (1.00%~7.00%)。经加标回收实验,各元素的加标回收率为 91.5%~115%。方法准确简单,适用于高铋铅中铜、铁、镍、镉、砷、锑和铋的同时测定。

关键词 高铋铅;电感耦合等离子体原子发射光谱法;杂质元素

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)04-0071-05

Determination of Impurity Elements in High Bismuth Lead by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

HAN Xiao

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

Abstract Using nitric acid and tartaric acid to dissolve the sample, the contents of copper, iron, nickel, cadmium, arsenic, antimony and bismuth in high bismuth lead were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Determination range ω_{Cu} (0.10%—5.00%), ω_{Fe} (0.001%—0.10%), ω_{Ni} (0.001%—0.10%), ω_{Cd} (0.001%—0.050%), ω_{As} (0.50%—7.00%), ω_{Sb} (0.50%—5.00%), ω_{Bi} (1.00%—7.00%). The recovery of each element is 91.5%—115%. The method is accurate and simple. It is suitable for the simultaneous determination of copper, iron, nickel, cadmium, arsenic, antimony and bismuth in high bismuth lead.

Keywords high bismuth lead; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; impurity elements

前言

铅精矿、银精矿、含铋二次杂料等通过配矿,经火法冶炼得到的中间产品就是通常所说的高铋铅。

随着冶炼技术的不断发展,为了最大限度地回收二次资源,减少排放,追求效率、利润的最大化,这种将杂料等混入铅精矿常规冶炼过程的冶炼方式日益普及。目前国内生产高铋铅的冶炼企业年产量大多在

收稿日期:2019-11-23 修回日期:2020-02-01

作者简介:韩晓,女,高级工程师,主要从事地矿和冶金样品的无机元素分析检测研究。E-mail:404864354@qq.com

本文引用格式:韩晓. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高铋铅中的杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4): 71-75.

HAN Xiao. Determination of Impurity Elements in High Bismuth Lead by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 71-75.

3~8 万 t。高铋铅不仅作为中间产品直接交易,还可以通过电解的方式进一步生产得到主产品电铅及副产品阳极泥等。由于原料成分不同、冶炼前处理不同、工艺流程也不同,各冶炼厂生产的高铋铅中杂质元素的含量都不一样。因此,建立一种准确快速检测高铋铅中杂质成分的方法,对市场贸易结算以及指导后续冶炼生产操作,都具有重要的现实性和必要性^[1-2]。本文采用硝酸+酒石酸溶解试样,电感耦合等离子体原子发射光谱法^[3-6]测定高铋铅中的铜、铁、镍、镉、砷、锑和铋的含量,为高铋铅中杂质元素的测定提供了依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂

待测元素的标准溶液均按国家标准物质研究中心的配制方法配制;铜、铁、镍、镉、砷、锑和铋混合标准溶液为 100 $\mu\text{g/mL}$;在分析中仅使用确认为分析纯的试剂;所用水为一级水。

1.2 主要仪器

Agilent ICP-OES 725 型电感耦合等离子体光谱仪(美国安捷伦科技公司)。

氩气($w_{\text{Ar}} \geq 99.996\%$)。

1.3 实验方法

称取 0.5 g 试样(精确至 0.000 1 g)于 250 mL 烧杯中,用少量水润湿样品,加入 10 mL 酒石酸(200 g/L)、10 mL 硝酸,盖上表面皿,置于电热板上低温加热至样品溶解完全,取下稍冷,用少量水吹洗表皿及杯壁,移入 50 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。根据表 1 分取试液,补加相应硝酸,用水稀释至刻度,混匀。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上,于选定的分析谱线处,测量试液及随同试料空白溶液的各待测元素的发射光强度,仪器依据工作曲线计算出经空白校正的各被测元素

的质量浓度。

表 1 分取试液体积

Table 1 Volume of the test solution

元素				质量分数 $w/\%$	试液总体积 V/mL	分取体积 V/mL	测定体积 V/mL
Cu	As	Sb	Bi	0.10~1.00	50	10.00	100
				>1.00	50	5.00	250
Fe	Ni	Cd		0.001~0.10	50	全量	50

1.4 工作曲线的绘制

移取 0、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00、20.00 mL 混合标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)于一组 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上,于选定的分析谱线处,测量标准系列溶液的铜、铁、镍、镉、砷、锑、铋的发射光强度。分别以被测元素的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制工作曲线见表 2。

表 2 工作曲线

Table 2 The standard curve

元素	标准点浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$							R^2
Cu	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	0.999 95	
Fe	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	0.999 99	
Ni	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	0.999 94	
Cd	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	0.999 97	
As	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	0.999 46	
Sb	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	0.999 90	
Bi	0.10	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	0.999 87	

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数

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,本实验室的最佳仪器测量参数,见表 3。

表 3 推荐仪器参数

Table 3 Recommended instrument parameters

RF 功率/ W	雾化气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	辅助气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	等离子气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	进液泵速/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	观测高度/ mm	一次读数时间/ s	稳定时间/ s	进样时间/ s
1 150	0.65	1.50	15.0	15	9	6	30	30

2.2 被测元素的谱线选择

谱线的选择与待测样品中所含元素及含量有很大的关系,选择受共存元素干扰小的谱线作为分析线,依据加标回收率实验以及干扰实验,选择表 4 所列谱线为各元素测定波长。

表 4 测定元素波长选择

Table 4 Wavelength selection of determination elements

元素	推荐波长/nm	元素	推荐波长/nm
Cu	327.395	Fe	259.940
Ni	231.604	Cd	226.502
As	193.696	Sb	206.834
Bi	223.061		

2.3 仪器检出限

测定 11 次试剂空白溶液,计算标准偏差,以 3 倍的标准偏差为仪器检出限,结果见表 5。

表 5 仪器检出限

Table 5 Instrument detection limit							
元素	Cu	Fe	Ni	Cd	As	Sb	Bi
检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.004	0.006	0.004	0.003	0.015	0.020	0.015

2.4 试样分解方法的选择

采用硝酸-酒石酸溶解高铋铅试样,其中一些试样会有少量不溶物。实验比较了不过滤直接测定以及过滤-滤渣补正两种溶样方式,其中过滤-滤渣补正方法采用慢速滤纸过滤,以 50 mL 热硝酸(1+9)、50 mL 水洗净滤纸及残渣。将滤纸及残渣置于聚四氟乙烯

烧杯中,加入 10 mL 盐酸、10 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸、2 mL 高氯酸,盖上聚四氟乙烯杯盖,加热至溶液剩余黄豆粒大小。取下稍冷,加 10 mL 硝酸溶解盐类,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,测定溶液中铜、铁、镍、镉、砷、锑、铋的含量。结果表明滤渣中待测元素含量极低,可忽略不计,因此选择不过滤直接测定的方法。

2.5 测定介质及酸度的选择

2.5.1 酒石酸浓度对实验的影响

试料以硝酸+酒石酸溶解,用硝酸浸取进行测定。表 6 中考察了酒石酸浓度对被测元素测定的影响。分别取质量浓度为 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜、铁、镍、镉、砷、锑、铋溶液,考察酒石酸浓度为 1、10、25、50 g/L 时对其测定的影响。结果见表 6。

表 6 酒石酸加入量试验

元素	加入 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)				加入 5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)			
	酒石酸(1 g/L)	酒石酸(10 g/L)	酒石酸(25 g/L)	酒石酸(50 g/L)	酒石酸(1 g/L)	酒石酸(10 g/L)	酒石酸(25 g/L)	酒石酸(50 g/L)
Cu	0.99	1.00	1.01	1.01	4.99	4.99	5.00	4.98
Fe	1.00	1.01	1.00	0.99	5.02	5.01	5.00	4.99
Ni	0.98	0.98	1.00	0.96	4.98	4.98	4.98	4.99
Cd	1.01	1.01	1.01	1.00	5.03	5.02	5.01	5.03
As	1.01	1.03	1.03	1.04	4.96	5.03	5.03	5.04
Sb	1.03	1.03	1.02	1.00	5.03	5.02	5.02	5.04
Bi	0.99	1.00	1.00	0.99	5.00	5.00	4.98	4.96

结果表明,加入 1~50 g/L 的酒石酸溶液,测定的数据基本没有变化,因此在光谱测定时不考虑酒石酸浓度对待测元素的影响。

2.5.2 硝酸浓度对测定的影响

试料以硝酸+酒石酸溶解,用硝酸浸取进行测定。表 7 中考察了硝酸浓度对被测元素测定的影响。取质量浓度为 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜、铁、镍、镉、砷、锑、铋溶液,考察硝酸体积分数 5.0%、10.0%、15.0%、20.0% 时对 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜、铁、镍、镉、砷、锑、铋溶液测定的影响。结果见表 7。

表 7 酸度对测定结果的影响

Table 7 Effect of acidity on determination results				
元素	测得量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)			
	HNO_3 (5.0%)	HNO_3 (10.0%)	HNO_3 (15.0%)	HNO_3 (20.0%)
Cu	1.00	1.01	1.00	0.99
Fe	0.98	0.98	1.02	0.96
Ni	1.01	1.01	1.01	1.00
Cd	1.01	1.03	1.03	1.04
As	1.03	1.03	1.02	1.00
Sb	1.00	1.00	1.00	0.99
Bi	1.01	1.02	1.02	1.00

实验表明,5%~20%硝酸的存在对待测元素的测定基本没有影响,考虑到高铋铅中含铋、锑等易水解

的元素,为防止溶液水解以及保证一定的酸度,使溶液更加澄清透亮,实验选用 10%的硝酸作为测定介质。

2.6 共存元素干扰实验

高铋铅中主要存在元素有 Pb、Bi、Sb、Sn、Fe、As、Zn、Au、Ag 等。根据拟定高铋铅中各元素的干扰上限,按实验方法最小稀释倍数(称样量为 0.500 0 g,定容于 50 mL 容量瓶,计算出测定溶液中各元素的干扰量见表 8。

表 8 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

Table 8 Upper limit of interference elements and maximum interference amount in determination solution		
干扰元素	拟定干扰上限/%	测定液中最大干扰量/mg
Pb	95	950
Bi	40	400
Sb	8	80
Sn	2	20
As	4	40
Ag	2.5	25
Zn	0.15	1.5
Fe	0.15	1.5
Au	0.005	0.05

向 100 mL 容量瓶中分别加入 1、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜、铁、镍、镉、砷、锑、铋标准溶液,通过在标准溶液中加入表 9 和表 10 中浓度的基体元素进行干扰实验,浓度测定结果见表 9 和表 10。

表 9 干扰实验测定结果

Table 9 Interference test results

/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

干扰元素量 ¹⁾	Cu		Fe		Ni		Cd		As		Sb		Bi	
Pb(9500)	1.01	5.01	1.00	5.00	0.98	4.99	1.00	5.00	1.00	5.00	0.98	5.02	1.01	5.02
Pb(950)	1.00	5.02	0.99	5.01	0.98	4.98	0.97	5.01	1.00	5.04	1.00	5.02	0.97	4.98
Bi(4000)	1.01	5.05	1.01	5.01	1.02	4.95	1.04	5.08	1.00	5.00	1.04	5.06	-	-
Bi(400)	1.01	5.07	0.98	4.98	1.00	5.02	1.00	5.00	0.98	4.98	1.02	5.04	-	-
Sb(800)	1.02	5.01	1.00	5.04	0.99	5.01	0.98	4.98	0.97	5.00	-	-	1.01	5.03
Sn(200)	1.00	5.02	0.99	5.02	0.96	5.04	0.98	5.05	0.99	5.03	0.98	4.96	1.03	5.06
As(400)	0.99	5.02	0.98	5.00	1.00	5.00	0.98	5.06	-	-	1.00	4.98	0.98	4.95
Ag(250)	0.99	5.03	0.98	5.02	0.99	5.01	1.00	5.01	1.00	5.00	0.98	5.00	1.01	5.06
Zn(15)	0.98	4.99	0.99	5.03	0.98	5.02	1.01	5.02	1.00	4.96	1.00	5.04	0.99	4.96
Fe(15)	1.00	5.00	-	-	0.98	5.01	1.01	5.03	1.02	5.04	1.01	5.00	1.02	4.99

注:1)单位为 mg,下同。

表 10 混合离子干扰实验测定结果

Table 10 Test results of mixed ion interference experiment

/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

共存离子 ¹⁾	待测元素	测定值
Pb(9500)+Bi(4000)+Sb(800)+Sn(200)+As(400)+Ag(250)+Zn(15)+Fe(15)	Cu	1.00
	Fe	1.02
	Ni	0.99
	Cd	1.00
	As	1.03
	Sb	1.00
	Bi	1.01

从表 9 可以看出,各共存元素对待测元素的测定没有干扰。从表 10 可以看出,在 $\pm 5\%$ 的误差允许范围内,上述混合离子加入量的条件下,共存离子对待测元素干扰可以忽略不计。

2.7 精密度实验

分别对表 11 中不同含量的高铋铅样品的分筛比例及组成成分进行了 7 次独立测定,测定结果见表 12,实验数据表明精密度良好。

表 11 样品编号

Table 11 Sample number

样品编号	成分	重量/g
1	筛上	0.393 8
	筛下	0.106 2
2	筛上	0.387 0
	筛下	0.113 0
3	筛上	0.360 8
	筛下	0.139 2
4	不分筛	用于合成 9 号和 10 号样品
5	筛上	0.395 8
	筛下	0.104 2
6	筛上	0.456 2
	筛下	0.043 8
7	筛上	0.401 7
	筛下	0.098 3
8	筛上	0.277 6
	筛下	0.222 4
9	4 号样品(0.5000 g)+Fe(0.50 mg)+Ni(0.25 mg)+Cd(0.25 mg)	
10	4 号样品(0.5000 g)+Cu(25 mg)+As(25 mg)+Ni(0.50 mg)	

表 12 多元素测定方法精密度实验结果

Table 12 Precision test results of multi-element determination method

元素	编号	平均值/%	s/%	RSD/%
Cu	9	0.19	0.006 3	3.3
	5	0.72	0.010	1.4
	1	1.44	0.016	1.1
	8	2.69	0.018	0.67
	10	5.18	0.039	0.75
Fe	2	0.002 4	0.000 2	8.3
	7	0.004 2	0.000 3	7.1
	5	0.020	0.002 0	10.0
	8	0.041	0.001 4	3.4
	9	0.10	0.002 4	2.4
Ni	5	0.001 7	0.000 2	11.8
	7	0.005 1	0.000 2	3.9
	8	0.019	0.001 0	5.3
	9	0.050	0.000 8	1.6
	10	0.10	0.002 2	2.2
Cd	1	0.000 7	0.000 1	14.3
	3	0.009 0	0.000 6	6.7
	5	0.016	0.001 1	6.9
	8	0.034	0.001 6	4.7
	9	0.051	0.000 9	1.8
As	1	0.42	0.018	4.3
	3	2.43	0.024	0.99
	8	3.72	0.029	0.78
	2	5.21	0.057	1.1
	10	7.41	0.046	0.62
Sb	5	0.79	0.028	3.5
	6	1.70	0.027	1.6
	3	2.25	0.032	1.4
	7	3.06	0.047	1.5
	1	4.88	0.062	1.3
Bi	6	0.83	0.009 8	1.2
	7	1.48	0.030	2.0
	1	2.35	0.034	1.5
	3	4.82	0.032	0.66
	2	7.04	0.069	0.98

2.8 加标回收实验

称取 0.500 0 g 试样,加入一定量的标准溶液,按照实验方法处理样品,进行加标回收实验,分析结果见表 13。

表 13 加标回收实验分析结果

Table 13 Analysis results of standard addition recovery test						
元素	样品编号	元素含量/ %	元素量/ μg	加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/ %
Cu	9	0.188	940	1 000	1 990.5	105
	1	1.437	7 185	7 000	14 385.0	103
Fe	7	0.004 2	21	20	43.6	113
	8	0.041	205	200	431.3	113
Ni	7	0.005 1	25.5	20	44.1	93.1
	8	0.018 9	94.5	100	190.5	96.0
Cd	5	0.016 4	82	100	184.5	103
	8	0.034 4	172	200	401.2	115
As	1	0.417	2 085	2 000	4 091.0	100
	8	3.72	18 600	20 000	38 152.0	97.6
Sb	5	0.791	3 955	4 000	7 806.1	96.2
	3	2.25	11 250	12 000	23 390.8	101
Bi	6	0.834	4 170	4 000	7 831.2	91.5
	1	2.35	11 750	12 000	23 348.9	96.7

由表 13 可见,加标回收率介于 91.5%~115%,表明该方法的回收效果较好。

3 结论

通过实验表明,对于高铋铅中铜、铁、镍、镉、砷、锑、铋的分析,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法,在 10% 的硝酸介质中测定,方法简单,结果准确,精密度高,加标回收率良好,能够满足分析检测的要求,建议作为行业标准分析方法推广。

参考文献

[1] 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会. 重金属冶金分析 [M]. 北京:冶金工业出版社,1994:174-188.
Editorial Board of Nonferrous Metal Industry Analysis Series. Metallurgical analysis of heavy metals[M]. Beijing:

Metallurgical Industry Press,1994:174-188.
[2] 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.
LYU 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.
[3] 莫蓉,孙洪涛,白英丽,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定 高纯氧化铟中 7 种杂质元素[J]. 中国无机分析化学,2019,9(6):59-62.
MO Rong, SUN Hongtao, BAI Yingli, et al. Determination of 7 impurities elements in high purity indium oxide by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(6):59-62.
[4] 阮桂色.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(4):15-18.
RUAN Guise. Progress in the application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2011,1(4):15-18.
[5] 苏春风.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定再生锌原料中铜、铅、铁、镉、镉、砷、钙、铝[J]. 中国无机分析化学,2016,6(1):53-58.
SU Chunfeng. Determination of copper, lead, iron, indium, cadmium, arsenic, calcium and aluminum in recycled zinc raw materials by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016,6(1):53-58.
[6] 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 Cu as filter cake by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(2):16-19.