

基体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定精铋中 10 种杂质元素

孔会民 董更福 王景凤 岳萍

(西部矿业科技发展有限公司, 西宁 810000)

摘 要 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定精铋中 Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn 等十种杂质元素,样品用优级纯硝酸溶解,往 60 ℃左右的溶液中,滴加氨水(1+1),控制 pH 值在 3.0~4.0。考察了温度、酸度、沉降时间对铋的去除率和对检测结果的影响。根据分析线的选择原则,结合待测元素的检测范围,选择无干扰、峰形对称、灵敏度适中的谱线作为分析线(Cd 228.802 nm、Co 237.862 nm、Cu 324.754 nm、Fe 259.940 nm、Mg 279.553 nm、Mn 257.610 nm、Ni 231.604 nm、Pb 182.205 nm、Ti 323.452 nm、Zn 213.856 nm)。各元素的质量浓度在一定范围内与其发射强度呈线性,校准工作曲线的线性相关系数均大于 0.999 7,各元素检出限为 0.002~0.253 μg/g。按照实验方法测定精铋实际样品,结果的相对标准偏差(RSD, $n=9$)为 2.5%~9.8%,加标回收率为 95.1%~102%,满足检测要求。

关键词 基体分离;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);镉;钴;铜;铁;镁;锰;镍;铅;钛;锌

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)03-0071-04

Determination of Ten Impurity Elements in Refined Bismuth by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Separating Matrix

KONG Huimin, DONG Gengfu, WANG Jingfeng, YUE Ping

(Technology Development of Western Mining Group Co., Ltd., Xining, Qinghai 810000, China)

Abstract Ten impurity elements (Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn) in fine bismuth were determined by inductively coupled plasma emission spectrometry. The sample was dissolved in pure high-grade nitric acid. Ammonia water (1+1) was added to the solution at about 60 ℃, and the pH value was controlled at 3.0~4.0. The effects of temperature, acidity and settling time on the removal rate and the test results were investigated. According to the selection principle of the analysis line and the detection range of the element to be tested, the spectral line with no interference, symmetrical peak shape and moderate sensitivity was selected as the analysis line (Cd 228.802 nm, Co 237.862 nm, Cu 324.754 nm, Fe 259.940 nm, Mg 279.553 nm, Mn 257.610 nm, Ni 231.604 nm, Pb 182.205 nm, Ti 323.452 nm and Zn 213.856 nm). The mass

收稿日期: 2020-09-15 **修回日期**: 2020-11-29

基金项目: 青海省重大科技专项(2018-GX-A7)

作者简介: 孔会民,女,高级工程师,主要从事化学分析研究。E-mail: 2002konghuimin@163.com

引用格式: 孔会民,董更福,王景凤,等.基体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定精铋中 10 种杂质元素[J].中国无机分析化学,2021,11(3):71-74.

KONG Huimin, DONG Gengfu, WANG Jingfeng, et al. Determination of Ten Impurity Elements in Refined Bismuth by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Separating Matrix[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 71-74.

concentration of each element is linear with its emission intensity within a certain range, and the linear correlation coefficient of the calibration curve is all greater than 0.999 7. The detection limit of each element of the method is 0.002—0.253 $\mu\text{g/g}$. The relative standard deviation (RSD, $n=9$) is 2.5%—9.8%, and the standard recovery is 95.1%—102%. The method meets test requirements.

Keywords matrix separation; ICP-AES; Cd; Co; Cu; Fe; Mg; Mn; Ni; Pb; Ti; Zn

前言

金属铋有一系列优良特性,如熔点低、比重大、凝固时体积冷胀热缩等,广泛应用于冶金、电子、化工、医药、宇航等领域。因不同的用途对铋纯度的要求各有不同,价格也相差很大,精铋中的杂质分析精度也越来越受重视。有色行业标准 YS/T 536. X—2009《铋化学分析方法》系列分析方法中规定了一些元素的检测方法,但没有对 Co、Mg、Mn、Ti 元素做相关检测要求,但是在现实生产中由于工艺选择和原料的影响,这些元素的含量也不容忽视。此外采用有色行业标准 YS/T 536. X—2009 的分析方法,流程长,涉及的药剂多,操作繁琐,工作效率低。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法以其性能优异、测试范围广、同时多元素检测等优点,被广泛应用于多种材料的金属元素检测^[1-2]。易永等^[3]研究了应用电感耦合等离子体质谱法测定高纯金属铋中痕量杂质元素,胡汉祥等^[4]研究了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铋及氧化铋中 5 种杂质元素,但是至今未见用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定精铋中 10 种杂质元素的报道。本文在前人研究的基础上,结合实际生产的样品情况,为降低基体干扰,在弱酸性条件下,沉淀分离铋基体,实现了用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定精铋中镉、钴、铜、铁、镁、锰、镍、铅、钛、锌 10 种杂质元素,测试结果准确,稳定性好。

1 实验部分

1.1 主要仪器与工作条件

iCAP-7400 电感耦合等离子体发射光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司)主要工作条件如下:RF 功率 1 150 W;雾化器气体流量 0.5 L/min;辅助气流量

0.5 L/min;冷却气流量 13 L/min;泵速 50 r/min。

1.2 主要试剂

Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn 的单元素标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心),Bi 标准储备溶液(2 mg/mL):称取 2.000 0 g 高纯金属 Bi,用少量硝酸加热溶解,最后用 5%(V/V)硝酸定容至 1 000 mL。

硝酸、氨水均为优级纯,所用水为一级水。

1.3 实验方法

称取 1.0 g(精确至 0.000 1 g)试样于 250 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 5 mL 硝酸,低温加热至试样全部溶解,继续加热至有少量沉淀产生,取下稍冷,加入预先煮沸的热水 20 mL,使样品全部溶解。在不断摇动下滴加氨水(1+1),至 pH 值在 3~4 之间,使大部分铋元素沉淀,常温沉降 30 min 后,过滤于 50 mL 容量瓶中,并洗涤沉淀。往容量瓶中加入 1 mL 硝酸,定容摇匀,待测。

1.4 标准溶液系列的配制

往一系列 100 mL 容量瓶中加入各待测元素标准溶液,并加入 2 mL 硝酸,用水稀释至刻度,摇匀。此标准系列溶液中除铅以外的待测元素质量浓度分别为 0、0.05、0.10、0.20、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 。铅元素在溶液中的浓度为 0、0.10、1.00、5.00、10.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

2 结果与讨论

2.1 铋基体分离酸浓度的选择

按照实验方法,平行称取 8 个样品于 250 mL 烧杯中溶解,用氨水(1+1)调节样品的 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6、7、8,室温($20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,下同)沉降 30 min,过滤于 50 mL 容量瓶中,洗涤沉淀,加入 1 mL 硝酸,定容摇匀,测定其中的铋含量及 10 种杂质元素,铋的沉降率(指称样量减去铋的检出量除以称样量乘以 100%所得数值,下同)见表 1。

表 1 酸浓度对铋沉降率的影响

Table 1 Effect of acidity on bismuth deposition rate

pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8
铋的测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	485.2	102.3	58.09	30.21	21.23	3.542	0.106 8	0.070 7
沉降率/%	97.57	99.49	99.71	99.85	99.89	99.98	100.0	100.0

从表 1 可以看出,随着 pH 值变大,铋沉降率明显变大,当 pH 值为 7 时,铋的沉降率接近 100%。测试其中 10 种杂质元素发现,当 pH 值为 5 时,Pb、Cu、Mn 的测试结果有所偏低,当 pH 值为 7 时,Pb、Cu、Mn、Fe 结果降低明显,其他元素略有变化。所以,实验选择 pH 值在 3~4。

2.2 铋基体分离时间的选择

平行称取 5 个样品于 250 mL 烧杯中溶解,用氨水(1+1)调节样品的 pH 值在 3~4,室温沉降时间分别为 15、20、25、30、35 min,过滤于 50 mL 容量瓶中,洗涤沉淀,加入 1 mL 硝酸,定容摇匀,测定其中的铋含量及 10 种杂质元素,铋的沉降率见表 2。

表 2 时间对铋沉降率的影响

Table 2 Effect of time on bismuth deposition rate					
时间/min	15	20	25	30	35
铋的测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	177.1	99.82	32.60	30.10	30.53
沉降率/%	99.11	99.50	99.84	99.85	99.85

从表 2 可以看出,随着沉降时间变长,铋的沉降率略有变大,但 25 min 以后基本变化不大。测试其中 10 种杂质元素,各元素的检测结果均在误差范围内,说明沉降时间对杂质元素的检测结果影响不大,结合铋的沉降率,沉降时间选择 30 min。

2.3 铋基体分离温度的选择

按照实验方法,平行称取 6 个样品于 250 mL 烧杯中溶解,用氨水(1+1)调节样品的 pH 值到 3~4,分别在室温、水浴下 30、40、50、60、70 °C 沉降

30 min,过滤于 50 mL 容量瓶中,洗涤沉淀,加入 1 mL 硝酸,冷却,定容摇匀,测定其中的铋含量及 10 种杂质元素,铋的沉降率见表 3。

表 3 温度对铋沉降率的影响

Table 3 Effect of temperature on bismuth deposition rate						
温度/°C	室温	30	40	50	60	70
铋的测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	31.12	33.20	37.15	32.62	30.50	35.78
沉降率/%	99.84	99.83	99.81	99.84	99.85	99.82

从表 3 可以看出,温度对铋的沉降率基本没有影响。测试其中 10 种杂质元素,各元素的检测结果均在误差范围内,说明温度对杂质元素的检测结果基本没有影响,所以本实验选择室温沉降。

2.4 分析谱线的选择

分析谱线根据仪器推荐,每种待测元素选择 2~4 条分析谱线,按照实验方法确定的仪器工作条件对标准系列溶液和未知含量的精铋样品溶液进行光谱扫描,同时扣除背景,经过比较图谱,选择周围无干扰峰、信噪比尽量大、背景尽量低、灵敏度尽量高、强度尽量大的谱线作为待测组分的分析谱线。最终选择的各元素分析谱线见表 4。

2.5 校准曲线和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列进行测定,以待测元素的浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。在最佳仪器工作条件下对空白溶液连续测定 9 次,以测定结果标准偏差的 3 倍计算各待测元素的检出限(LOD),以 10 倍检出限为测定下限(LOQ),结果见表 5。

表 4 各元素分析谱线

Table 4 Spectral line of each element										
元素	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
波长/nm	228.802	237.862	324.754	259.940	279.553	257.610	231.604	182.205	323.452	213.856

表 5 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

Table 5 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient of calibration curve and detection limit						
元素	波长/nm	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数(r)	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测定下限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Cd	228.802	0.10~25.0	$y=446.58x+0.547\ 0$	0.999 976	0.010	0.10
Co	237.862	0.13~25.0	$y=114.8x+0.697\ 4$	0.999 658	0.013	0.13
Cu	324.754	0.36~25.0	$y=1\ 169.7x+63.777$	0.999 844	0.036	0.36
Fe	259.940	0.54~25.0	$y=295.99x+15.592$	0.999 893	0.054	0.54
Mg	279.553	0.46~25.0	$y=10\ 488x+729.73$	0.999 928	0.046	0.46
Mn	257.610	0.02~25.0	$y=3\ 468.2x+4.576\ 6$	0.999 919	0.002	0.02
Ni	231.604	0.20~25.0	$y=170.51x+5.038\ 1$	0.999 937	0.020	0.20
Pb	182.205	2.53~500	$y=6.350\ 9x+0.079$	0.999 656	0.253	2.53
Ti	323.452	0.07~25.0	$y=2\ 904.5x+63.827$	0.999 919	0.007	0.07
Zn	213.856	0.15~25.0	$y=532.51x+2.513\ 1$	0.999 895	0.015	0.15

2.6 共存离子的干扰

在样品处理中,绝大部分铋基体沉降分离,但相对

其他元素,铋的含量还是比较高。本文重点研究了共存 40 $\mu\text{g/mL}$ 的铋基体对杂质元素检测结果的影响,结

合样品中元素实际含量范围,配制一定浓度的混合样品溶液,加入 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铋标准溶液,检测结果见表 6。

表 6 铋基体干扰实验的测定结果

Table 6 Determination results of interference test of bismuth

元素	浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	相对偏差/ %
Cd	0.20	0.198 2	-0.90
Co	0.20	0.196 6	-1.70
Cu	0.20	0.195 8	-2.10
Fe	0.20	0.191 8	-4.10
Mg	0.20	0.190 5	-4.75
Mn	0.20	0.195 0	-2.50
Ni	0.20	0.205 2	2.60
Pb	5.0	4.956	-0.88
Ti	0.20	0.200 3	0.15
Zn	0.20	0.202 1	1.05

从表 6 可以看出,溶液中含 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铋标准溶液,对各元素的影响不尽相同,有负效应,有正效应,但最大相对偏差为 4.75%,在检测结果的误差范围内,可以忽略。

2.7 加标回收实验

按照实验方法,测定精铋中 Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn 10 种杂质元素,并进行加标回收实验,测定结果见表 7。

表 7 加标回收实验结果

Table 7 Results of recovery test

元素	测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测定总量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率 / %
Cd	0.002 3	0.20	0.201 5	99.6
Co	0.001 2	0.20	0.199 5	99.2
Cu	0.130	0.20	0.320 1	95.1
Fe	0.090	0.20	0.294 3	102
Mg	0.176	0.20	0.371 5	97.8
Mn	0.003 4	0.20	0.204 5	101
Ni	0.060	0.20	0.259 4	99.7
Pb	4.72	5.00	9.560	96.8
Ti	0.003 0	0.20	0.204 1	101
Zn	0.044	0.20	0.246 1	101

从表 7 可以看出,方法加标回收率在 95.1%~102%,10 种元素检测结果满足日常检测准确度的要求。

2.8 精密度实验

按照实验方法,测定精铋中 Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn 10 种杂质元素,同一样品平行检测 9 遍,检验方法的精密度,检测结果见表 8。

从表 8 可以看出,选择的精铋样品中铋元素含量低于方法检出限,其余 9 种元素检测的相对标准偏差均小于 10%,对于 $\mu\text{g}/\text{g}$ 级别的检测来说,方法的精密度好,可以满足检测要求。

表 8 方法精密度实验结果

Table 8 Results of precision test ($n=9$)

元素	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准偏差 RSD / %
Cd	0.12	9.8
Co	<0.13	-
Cu	6.50	3.4
Fe	4.51	4.4
Mg	8.78	3.5
Mn	0.17	6.4
Ni	3.02	3.1
Pb	253	2.6
Ti	0.15	8.2
Zn	2.21	2.5

3 结论

对精铋中 Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn 等 10 种杂质元素反复进行检测验证,用氨水调节 pH 值沉淀分离绝大部分铋基体,有效消除了基体效应对检测结果的影响。控制 pH 值在 3~4,不会影响 Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn 10 种杂质元素的检测结果,方法的精密度、准确度均能满足日常检测的要求。

参考文献

- [1] 张晨. 电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)测定银精矿中铜、铅、锌、砷、镉、钙、镁、锰含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 18-22.
ZHANG Chen. Determination of copper, lead, zinc, arsenic, cadmium, calcium, magnesium and manganese in silver concentrate by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 18-22.
- [2] 韩晓. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定高铋铅的杂质元素[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 emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 71-75.
- [3] 易永, 章新泉, 苏亚勤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金属铋中痕量杂质元素[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 90-92.
YI Yong, ZHANG Xinquan, SU Yaqin, et al. Determination of trace impurities in high purity bismuth by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21(1): 90-92.
- [4] 胡汉祥, 李立波. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铋及氧化铋中 5 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2006, 26(1): 59-62.
HU Hanxiang, LI Libo. Determination of five impurity elements in bismuth and bismuth oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(1): 59-62.